



Sveučilište u Zagrebu

AGRONOMSKI FAKULTET

Marija Polić Pasković

**UTJECAJ BIOFORTIFIKACIJE SELENOM I
SILICIJEM NA FENOLNI SASTAV
MASLINOVA LISTA I KAKVOĆU
MASLINOVA ULJA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2025.



University of Zagreb

FACULTY OF AGRICULTURE

Marija Polić Pasković

**THE IMPACT OF SELENIUM AND SILICON
BIOFORTIFICATION ON THE PHENOLIC
COMPOSITION OF OLIVE LEAF AND THE
QUALITY OF OLIVE OIL**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2025.



Sveučilište u Zagrebu

AGRONOMSKI FAKULTET

Marija Polić Pasković

**UTJECAJ BIOFORTIFIKACIJE SELENOM I
SILICIJEM NA FENOLNI SASTAV
MASLINOVA LISTA I KAKVOĆU
MASLINOVA ULJA**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

prof. dr. sc. Mirjana Herak Ćustić
dr. sc. Igor Pasković

Zagreb, 2025.



University of Zagreb

FACULTY OF AGRICULTURE

Marija Polić Pasković

**THE IMPACT OF SELENIUM AND SILICON
BIOFORTIFICATION ON THE PHENOLIC
COMPOSITION OF OLIVE LEAF AND THE
QUALITY OF OLIVE OIL**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Professor Mirjana Herak Ćustić, PhD
Igor Pasković, PhD

Zagreb, 2025

Bibliografska stranica

Bibliografski podaci:

- Znanstveno područje: Biotehničke znanosti
- Znanstveno polje: Poljoprivreda (Agronomija)
- Institucija: Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Zavod za ishranu bilja
- Voditelji doktorskog rada: prof. dr. sc. Mirjana Herak Ćustić i dr. sc. Igor Pasković
- Broj stranica: 136
- Broj slika: 12
- Broj tablica: 24
- Broj grafikona: 5
- Broj priloga: 0
- Broj literaturnih referenci: 303
- Datum obrane doktorskog rada:
- Sastav povjerenstva za obranu doktorskog rada:
 1. Izv. prof. dr. sc. Marko Petek
 2. Prof. dr. sc. Martina Skendrović Babojelić
 3. Dr. sc. Nikola Major

Rad je pohranjen u:

Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Ulica Hrvatske bratske zajednice 4 p.p. 550, 10 000 Zagreb,

Knjižnici Sveučilišta u Zagrebu Agronomskog fakulteta, Svetošimunska cesta 25, 10 000 Zagreb.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, održanoj 4. travnja 2023. te odobrena na 9. sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu, održanoj 20. lipnja 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

AGRONOMSKI FAKULTET

IZJAVA O IZVORNOSTI

Ja, **Marija Polić Pasković**, izjavljujem da sam samostalno izradila doktorski rad pod naslovom:

**UTJECAJ BIOFORTIFIKACIJE SELENOM I SILICIJEM NA FENOLNI SASTAV
MASLINOVA LISTA I KAKVOĆU MASLINOVA ULJA**

Svojim potpisom jamčim:

- da sam jedina autorica ovoga dokorskog rada;
- da je doktorski rad izvorni rezultat mojeg rada te da se u izradi istoga nisam koristila drugim izvorima osim onih koji su u njemu navedeni;
- da sam upoznata s odredbama Etičkog kodeksa Sveučilišta u Zagrebu (Čl. 19).

Zagreb, 2025. godine

Potpis doktoranda

Ocjena doktorskog rada

Ovu disertaciju ocijenilo je povjerenstvo u sastavu:

1. Izv. prof. dr. sc. Marko Petek
2. Prof. dr. sc. Martina Skendrović Babojelić
3. Dr. sc. Nikola Major

Disertacija je obranjena na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu,

_____ 2025. godine pred povjerenstvom u sastavu:

1. Izv. prof. dr. sc. Marko Petek
2. Prof. dr. sc. Martina Skendrović Babojelić
3. Dr. sc. Nikola Major

Informacije o mentorima:

Prof. dr. sc. Mirjana Herak Ćustić, redoviti profesor u trajnom izboru

Prof. dr. sc. Mirjana Herak Ćustić rođena je 1957. godine u Novome Mestu u Sloveniji. Diplomirala je 1980. godine o temi „Tehnološki postupci u proizvodnji crnih vina na primjeru Metliške črnine” te magistrirala 1989. godine obranom magistarskog rada „Akumulacija nitrata u salati u ovisnosti o intenzitetu ishrane dušikom” na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Na tom je fakultetu 1996. godine stekla znanstveni stupanj doktora biotehničkih znanosti obranivši disertaciju „Djelovanje gnojidbe dušikom na aminokiselinski sastav glavatog radiča”. Kao asistentica zapošljava se na Agronomskom fakultetu 1980., a kao redovita profesorica u trajnom zvanju odlazi u mirovinu 2023. godine.

Cijeli radni vijek bila je vrlo aktivna u nastavnoj djelatnosti visokoškolskog obrazovanja na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Kreator je pet modula prema bolonjskom procesu, od toga dvaju na prijediplomskom studiju (Smjernice ishrane bilja u hortikulturi i Značaj ishrane bilja u krajobraznoj arhitekturi), dvaju modula na diplomskom studiju (Principi i perspektive ishrane u hortikulturi i Ishrana bilja i kakvoća hrane) te jednog modula na poslijediplomskom doktorskom studiju Poljoprivrednih znanosti (Primjena ishrane bilja u hortikulturi i krajobraznoj arhitekturi). Tijekom višegodišnje nastavne aktivnosti, prof. dr. sc. Mirjana Herak Ćustić bila je mentorica na ukupno 37 ocjenskih radova, od toga na tri završna rada, 24 diplomska, dva magistarska i deset doktorskih radova. Suautorica je sveučilišnog udžbenika Povrčarstvo s dionicom „Ishrana povrća i gnojidba”, autorica interne skripte iz navedenih kolegija, urednica dviju monografija, autorica priručnika „Kemijska sredstva u poljoprivredi – pravilna i sigurna uporaba: Gnojiva” (1998.), te priručnika „Učinak terroira i biogenih elemenata na kakvoću i konkurentnost Malvazije istarske”.

Znanstveni interesi prof. dr. sc. Mirjane Herak Ćustić vezani su za utjecaj ishrane bilja u hortikulturi i krajobraznoj arhitekturi te utjecaj ishrane bilja na kakvoću hrane i njezinu nutritivnu vrijednost. Sudjelovala je u više znanstvenih i stručnih projekata, od kojih je u mnogima bila nositeljica. Objavila je ukupno 220 radova, sažetaka te znanstvenih i / ili stručnih publikacija na skupovima u zemlji i u inozemstvu, od kojih je 90 izvornih znanstvenih radova.

Bila je predstojnica Zavoda za ishranu bilja (1999. – 2003.), voditeljica poslijediplomskoga magistarskoga studija Ishrana bilja u sklopu studijskoga programa Agroekologija (1994. – 2004). na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu te voditeljica preddiplomskoga međusveučilišnoga studija Mediteranska poljoprivreda u Splitu (2006. – 2008.).

Dobitnica je priznanja Agronomskog fakulteta 2002. godine za promidžbu znanstvenoistraživačkog rada njegovih znanstvenika te Medalje Agronomskog fakulteta za izniman doprinos u znanstvenoistraživačkoj, nastavnoj i stručnoj djelatnosti 2013. godine, kao i Povelje Agronomskog fakulteta za posebne zasluge i doprinos za unaprjeđenje znanstvenoga, nastavnog i stručnog rada te širenje ugleda Fakulteta i agronomske struke u nas i u svijetu 2023. godine. Također joj je 2016. dodijeljena Plaketa Općine Brtonigla za iznimna postignuća i doprinos unaprjeđenju i razvoju te općine u području znanosti, poljoprivrede i gospodarstva. Udruga prehrambenih tehnologa, biotehnologa i nutricionista Zadarske županije dodijelila joj je 2017. godine nagradu „Dr. Ante Medin” za unaprjeđenje znanosti, poljoprivrede i gospodarstva.

Članica je Hrvatskoga tloznanstvenog društva, International Union of Soil Science te International Society for Horticultural Science (ISHS) te Akademije poljoprivrednih znanosti.

Udana je i majka je dvoje djece.

Informacije o mentorima:

Dr. sc. Igor Pasković, viši znanstveni suradnik

Dr. sc. Igor Pasković, viši znanstveni suradnik, rođen je 27. svibnja 1977. godine u Rijeci. Nakon završene Prve hrvatske sušačke gimnazije u Rijeci te višegodišnjeg profesionalnog bavljenja glazbom, 2000. godine upisuje diplomski studij Bilinogojstvo, smjer Zaštita bilja, na Agronomskom Fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, na kojem diplomira u veljači 2008. godine. Iste se godine zapošljava kao znanstveni novak u Splitu, na Institutu za jadranske kulture i melioraciju krša, gdje je sudjelovao u provođenju više znanstvenih i stručnih projekata kao i nastave na kolegiju Smjernice ishrane bilja u hortikulturi i krajobraznoj arhitekturi u sklopu preddiplomskog međusveučilišnog studija Mediteranska poljoprivreda. Poslijediplomski doktorski studij „Poljoprivredne znanosti“ upisuje 2009. na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Doktorsku disertaciju na temu Mineralni sastava tkiva masline pri primjeni modificiranih zeolita u alkalnom tlu obranio je 2013. godine. Nakon trogodišnjeg radnog iskustva izvan sustava znanosti i visokog obrazovanja od 2016. godine zaposlen je na Institutu za poljoprivredu i turizam (IPTPO), gdje je od 2018. predsjednik Znanstvenog vijeća Instituta, a od 2022. predstojnik Zavoda za poljoprivredu i prehranu. Također od 2023. je i naslovni docent na Sveučilištu u Rijeci, Fakultetu Zdravstvenih studija.

Bio je ili je voditelj četiri HRZZ DOK projekata: „Projekt razvoja karijere mladih istraživača-izobrazba novih doktora znanosti“ (NPOO-DOK-2023-02-1951; DOK-2021-02-5517; DOK-2020-01-3872; DOK-2018-09-1841) kao i HRZZ uspostavnog istraživačkog projekta UIP-2017-05-8464 „Bilinogojstvom do sekundarnih biljnih metabolita: primjena mineralnih hraniva i elicitora za povećanje koncentracije fenola u listu masline“ u sklopu kojeg je i izrađena ova disertacija. Trenutno je i voditelj WEAVE HR-SLO IP-2022-10-8305 projekta „PROGRESS“, te studije slučaja (CSS6) u sklopu H2020 projekta: „Sustainable plant protection transition: a global health approach (SPRINT)“ (glavni partner Wageningen University, Nizozemska). Također, bio je član panela ŽŽ4 Hrvatske zaklade za znanost kao i voditelj VIP projekta Ministarstva poljoprivrede „Optimizacija gnojidbe pri uzgoju industrijske rajčice primjenom mikoriznih gljiva“ (2016. – 2018.), kao i suradnik na više znanstvenih i stručnih projekata.

Kao autor ili koautor objavio je ukupno 72 znanstveni rad, od toga ukupno 57 radova u kategoriji a1 (47 Q1 ili Q2; 10 Q3 ili Q4) te 15 radova u kategorijama a2 i a3.

Član je znanstvenih ili organizacijskih odbora, više znanstvenih i stručnih skupova te se znanstveno usavršavao u raznim međunarodnim institucijama.

Zahvala

Istraživanje je provedeno u okviru:

- *istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost (HRZZ-UIP-2017-05-8464) „Bilinogojstvom do sekundarnih biljnih metabolita: primjena mineralnih hraniva i elicitora za povećanje koncentracije fenola u listu masline“*
- *„Projekt razvoja karijera mladih istraživača – izobrazba novih doktora znanosti“ (HRZZ-DOK-2021-05-5517)*
- *“Program mobilnosti – odlazna mobilnost asistencata” (HRZZ-MOBDOK-2023-3103).*

Infrastrukturnu, financijsku, administrativnu i tehničku potporu za izradu ovog doktorskog rada pružila je matična Organizacija, Institut za poljoprivredu i turizam, Poreč.

SAŽETAK

Biostimulatori predstavljaju inovativna rješenja u poljoprivredi koja povezuju ishranu i zaštitu bilja, poboljšavajući otpornost biljaka na biotičke i abiotičke stresore i optimizirajući iskorištavanje hraniva. Maslina (*Olea europaea* L.), osim što je ključna kultura za proizvodnju maslinova ulja, predstavlja vrijedan izvor primarnih i sekundarnih metabolita, posebice oleuropeina, koji se nalazi u listu i nezrelom plodu te ima značajan farmakološki potencijal. Uz to, kemijski sastav lista i ploda masline značajno ovisi o agronomskim praksama, uključujući gnojidbu.

Cilj ovog istraživanja bio je ispitati učinak folijarne primjene biostimulatora na bazi selena (Se) i silicija (Si) na mineralni i fenolni sastav lista masline sorte 'Leccino' te njihov utjecaj na prirod, randman i kakvoću maslinova ulja.

Istraživanje je provedeno tijekom tri roka uzorkovanja mladog lista (UZ-I, UZ-II, UZ-III) i jednog uzorkovanja starog lista u fenofazi tehnološke zrelosti ploda (UZ-III). Folijarna primjena Se i Si analizirana je kroz četiri tretmana: kontrola (bez tretmana), samostalna primjena Se, samostalna primjena Si te kombinacija Se+Si. Rezultati su pokazali da istovremena primjena Se i Si značajno povećava koncentraciju Se u svim rokovima uzorkovanja bez obzira na starost lista, u odnosu na sve druge tretmane. Koncentracija Si bila je veća pri samostalnoj primjeni Si i pri zajedničkoj primjeni Se+Si. Nadalje, tretman Se+Si rezultirao je većom koncentracijom oleuropeina u mladom i starom listu u trećem uzorkovanju (UZ-III), dok je primjena samostalnog Si tretmana povećala njegovu koncentraciju u mladom listu u drugom uzorkovanju (UZ-II) od svih primijenjenih tretmana. Ovi rezultati potvrđuju da biostimulatori mogu modulirati metabolizam sekundarnih spojeva u listu masline, čime se povećava njihova nutritivna i industrijska vrijednost. Osim utjecaja na sastav sekundarnih metabolita, primjena biostimulatora pokazala je značajan učinak na prirod i randman ulja. Primjena Si povećala je prirod ploda i randman ulja u usporedbi s ostalim tretmanima, što ukazuje na njegov pozitivan agronomski učinak. Analiza kakvoće maslinova ulja pokazala je da su svi tretmani rezultirali proizvodnjom ekstra djevičanskog maslinova ulja, pri čemu su zadovoljili i kemijske parametre kakvoće i senzorne zahtjeve. Niti jedan tretman nije negativno utjecao na kategoriju ulja, a primjena Se i Si dovela je do pozitivnih promjena u senzornim svojstvima ulja, što može imati značajnu ulogu u prilagodbi organoleptičkim preferencijama potrošača.

Ovo istraživanje doprinosi razumijevanju uloge anorganskih biostimulatora u maslinarstvu, s naglaskom na mogućnosti poboljšanja biokemijskog sastava lista i senzornih karakteristika ulja. Rezultati sugeriraju da bi primjena Se i Si mogla biti korisna strategija za povećanje otpornosti masline na stresne uvjete, dok bi Si tretmani mogli postati važan alat u postizanju većeg prinosa i randmana bez narušavanja kakvoće ulja. Dodatno, povećana koncentracija oleuropeina u listu masline može povećati njegovu vrijednost kao nusproizvoda s potencijalnom primjenom u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji. S obzirom na nedostatak istraživanja koja analiziraju zajedničku folijarnu primjenu Se i Si u višegodišnjim kulturama poput masline, ovi rezultati otvaraju nove mogućnosti za daljnja istraživanja s ciljem optimizacije biostimulacijskih strategija u poljoprivrednoj proizvodnji.

Ključne riječi: maslina (*Olea europaea* L.), biostimulatori, selen, silicij, oleuropein, sekundarni metaboliti, maslinovo ulje

EXTENDED ABSTRACT

THE IMPACT OF SELENIUM AND SILICON BIOFORTIFICATION ON THE PHENOLIC COMPOSITION OF OLIVE LEAF AND THE QUALITY OF OLIVE OIL

Biostimulants are innovative solutions in agriculture that integrate plant nutrition and protection, enhancing plant resistance to biotic and abiotic stressors while optimising nutrient utilisation. Selenium biofortification is particularly beneficial in addressing global Se deficiency, which affects nearly one billion people. Combined foliar application of selenium and silicon has been shown to activate stress-response mechanisms, including the production of phenolic compounds with strong antioxidant properties. These phenols play a crucial role in human health and plant adaptability to environmental stress, particularly in Mediterranean regions affected by climate change. While most studies on selenium and silicon biofortification focus on cereals and vegetables, no prior research has investigated their combined effect on secondary metabolite variations in olive leaf. Olive (*Olea europaea* L.), besides being a key crop for olive oil production, is also a valuable source of primary and secondary metabolites, particularly oleuropein, which is found mostly in the leaf and unripe fruit and has significant pharmacological potential. Furthermore, the chemical composition of olive leaves and fruit is significantly influenced by agronomic practices, including fertilisation.

The aim of this study was to examine the effect of foliar application of selenium and silicon-based biostimulants on the mineral and phenolic composition of olive leaf of the 'Leccino' variety, as well as their impact on yield, oil content, and olive oil quality.

A stationary field experiment was conducted in 2021 in a rainfed, full-bearing olive orchard in Škabrnja (Zadar County) on 'Leccino' variety. Standard agronomic practices and integrated pest management were applied. Climatic data confirmed typical Mediterranean conditions (Csa), with high summer temperatures and increased autumn rainfall. Soil analysis indicated neutral pH, low humus content, and adequate macronutrient availability. The experiment followed a randomised block design with four foliar treatments: Control (water + surfactant), Silicon (Si) (water + surfactant + *Silitec* 8.5 mL / L), Selenium (Se) (water + surfactant + sodium selenate (Na_2SeO_4) 119.63 mg / L), and combined Si+Se (water + surfactant + *Silitec* 8.5 mL / L + sodium selenate 119.63 mg / L), applied in four replicates. Foliar applications were conducted at three stages: endocarp hardening, oil synthesis initiation, and fruit colour change. The study was conducted over three sampling periods of young leaf (UZ-I, UZ-II, UZ-III) and one sampling period of old leaf (UZ-III), together with fruit samples (UZ-III = fruit technological maturity).

The results showed that the combined application of Se and Si significantly increased Se concentration in all sampling periods, regardless of leaf age, compared to all other treatments. The Si concentration was higher in both the individual Si treatment and the combined Se+Si treatment. Furthermore, the Se+Si treatment resulted in a higher concentration of oleuropein in young and old leaf in the third sampling period (UZ-III), while the individual Si treatment increased its concentration in young leaf in the second sampling period (UZ-II) compared to all other treatments. These results confirm that biostimulants can modulate the metabolism of secondary compounds in olive leaf, increasing their nutritional and industrial value.

In addition to influencing the composition of secondary metabolites in olive leaf, the Si treatment increased both fruit yield and oil content compared to all other treatments, indicating its positive agronomic effects. The analysis of olive oil quality revealed that the production of extra virgin

olive oil was not influenced by treatment, as it met both chemical quality parameters and sensory requirements. Thus, none of the treatments negatively affected the oil category, while the application of Se and Si led to positive changes in the sensory properties of the oil, which could play a significant role in adapting to consumer organoleptic preferences.

This study contributes to understanding the role of inorganic biostimulants in olive cultivation, emphasizing their potential for improving the biochemical composition of leaf and the sensory characteristics of oil. The results suggest that the application of Se and Si could be a useful strategy for enhancing olive resistance to stress conditions, while Si treatments could become a key tool in achieving higher yield and oil content without compromising oil quality. Additionally, the increased oleuropein concentration in olive leaf may enhance their value as a byproduct with potential applications in the food and pharmaceutical industries. Given the scarcity of research on the combined foliar application of Se and Si in perennial crops such as olives, these findings open new avenues for further studies aimed at optimising biostimulant strategies in agricultural production.

Keywords: olive (*Olea europaea* L.), biostimulants, selenium, silicon, oleuropein, secondary metabolites, phenols, extra virgin olive oil

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Hipoteze i ciljevi	3
1.1.1. Hipoteze	3
1.1.2. Ciljevi	3
2. PREGLED RELEVANTNE LITERATURE.....	4
2.1. Selen.....	5
2.1.1. Uloga selena u biljkama	5
2.2. Silicij	16
2.2.1. Uloga silicija u biljkama	16
2.3. Biofortifikacija biljaka selenom i silicijem.....	24
2.4. Maslina	29
2.4.1. Mineralni sastav lista masline	32
2.4.2. Metaboliti lista masline.....	36
2.4.3. Maslinovo ulje	38
2.4.3.1. Definicija kategorija i kriteriji kakvoće	39
3. MATERIJAL I METODE RADA	42
3.1. Lokacija stacionarnog poljskog pokusa.....	42
3.2. Klimatska obilježja tijekom provođenja pokusa.....	43
3.3. Analiza tla.....	46
3.4. Dizajn pokusa.....	47
3.4.2. Rokovi uzorkovanja.....	49
3.5. Uzorkovanje lista i ploda.....	49
3.5.1. Prerada ploda i analiza paste masline	52
3.5.1.1. Prirod.....	52
3.5.1.2. Randman ulja u preradi.....	52
3.5.1.3. Udio suhe tvari i vode u svježoj pasti masline	53
3.5.1.4. Udio ulja u svježoj i suhoj pasti masline	53
3.6. Analiza sastava lista masline	54
3.6.1. Analiza mineralnog sastava.....	54
3.6.2. Analiza metabolita	54
3.6.2.1. Analiza primarnih metabolita	55

3.6.2.2. Analiza sekundarnih metabolita.....	56
3.7. Analize maslinova ulja.....	56
3.7.1. Osnovni parametri kakvoće djevičanskog maslinova ulja	56
3.7.2. Senzorika.....	57
3.8. Statistička analiza podataka.....	57
4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA.....	59
4.1. Mineralni sastav lista masline	59
4.1.1. Makroelementi.....	59
4.1.2. Mikroelementi.....	62
4.1.3. Korisni elementi	65
4.2. Metaboliti lista masline	68
4.2.1. Primarni metaboliti.....	68
4.2.1.1. Slobodne aminokiseline	68
4.2.1.2. Vitamini	70
4.2.1.3. Organske kiseline i hormoni	72
4.2.2.1. Jednostavni fenoli, fenolne kiseline i flavonoidi.....	74
4.2.2.2. Oleuropein, sekoiridoidi i triterpeni	78
4.2.3. Paersonovi koeficijenti korelacije.....	81
4.3. Prirod ploda, randman u preradi maslinova ulja, udio maslinova ulja u svježoj i suhoj pasti masline, te udio vode i suhe tvari u svježoj pasti masline	83
4.5. Osnovni parametri kakvoće maslinova ulja	84
4.5.1. Udio slobodnih masnih kiselina, peroksidni broj i spektrofotometrijski koeficijenti ekstinkcije	84
4.5.2. Senzorna svojstva	85
5. RASPRAVA	87
5.1. Mineralni sastav lista masline	87
5.1.1. Makroelementi.....	87
5.1.2. Mikroelementi.....	88
5.1.3. Korisni elementi	90
5.2. Primarni i sekundarni metaboliti lista masline	92
5.2.1. Slobodne aminokiseline.....	92
5.2.2. Ostali primarni metaboliti u listu masline i njihov odnos sa Zbrojem slobodnih aminokiselina.....	93

5.2.3. Jednostavni fenoli, fenolne kiseline, flavonoidi i triterpeni i njihova povezanost s koncentracijom slobodnih aminokiselina.....	94
5.2.4. Oleuropein i ukupni sekoiridoidi	96
5.3. Prirod ploda i karakteristike maslinova ulja.....	97
5.3.1. Prirod ploda, randman ulja u preradi, udio ulja u svježoj i suhoj pasti masline te udio vode i suhe tvari u svježoj pasti masline.....	97
5.3.2. Kategorizacija maslinova ulja	99
6. ZAKLJUČCI	101
7. POPIS LITERATURE	102
8. ŽIVOTOPIS AUTORA	134

POPIS KRATICA

Å	ångström
AAA	aromatske aminokiseline
ANOVA	analiza varijance
BBCH	Biologische bundesanstalt, bundessortenamt und chemische industrie - međunarodni sustav za opisivanje fenoloških faza rasta biljaka
CAT	katalaza
Csa	sredozemna klima s vrućim ljetom
DAHP	3-deoksi-d-arabino-heptulozonat-7-fosfat
DEF	deficitarno, nedovoljno
DHQ	3-dehidrokvinat
DHS	3-dehidrošikimat
DMAPP	dimetilalil difosfat
DMU	djevičansko maslinovo ulje
E4P	eritroza-4-fosfat
EDMU	ekstra djevičansko maslinovo ulje
EPSP	5-enolpiruvilšikimat-3-fosfat
EU	europska unija
eV	elektronvolt
GC-MS	gas chromatography – mass spectrometry, plinska kromatografija s masenom spektrometrijom
HPLC	high-performance liquid chromatography, tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti
IAA	indol-3-octena kiselina
ICP-AES	atomska emisijska spektrofotometar s induktivno spregnutom plazmom
IOC	međunarodno vijeće za masline
IPP	izopentenil difosfat
K₂₃₂	specifični koeficijent ekstinkcije, maksimalna apsorpcija pri 232nm
K₂₇₀	specifični koeficijent ekstinkcije, maksimalna apsorpcija pri 270nm
KAN	mineralno gnojivo koje sadrži kalcijev amonijev nitrat
kis.	kiselina
MAKS	maksimalno
Me	medijan
MEP	metileritritolni fosfatni put

meq	miliekvivalent
mEqO₂	miliekvivalenti kisika
MIN	minimalno
ML	mladi list
MSC	seleno-metilselenocistein
MVA	citoplazmatski mevalonatni put
OPT	optimalno
PAL	fenilalanin-amonijak-lijaza
PB	peroksidni broj
PEP	fosfoenolpiruvata
pH	mjera kiselosti i bazičnosti
Phe	fenilalanin
POD	peroksidaza
PR	prosječno
RH	republika hrvatska
RH	republika hrvatska
RM ANOVA	analiza varijance za ponovljena mjerenja
ROS	reaktivne kisikove vrste
S3P	šikimat-3-fosfat
SeCys	selenocistein
SeMet	selenometionin
SL	stari list
SMK	udio slobodnih masnih kiselina
SMK	slobodne masne kiseline
SOD	superoksid dismutaza
sPM	suha pasta maslina
SPM	svježa pasta maslina
ST	suhe tvari
T	tretman
TOKS	toksično, nepovoljno
Trp	triptofan
Tyr	tirozin
UV-VIS	uv-vis spektrofotometrija
UZ-I	rok prvog uzorkovanja

UZ-II	rok drugog uzorkovanja
UZ-III	rok trećeg uzorkovanja
WHO	svjetska zdravstvena organizacija
Zbroj AK	zbroj ukupno determiniranih slobodnih aminokiselina i njihovih derivata
ΔK	promjena specifičnog koeficijenta ekstinkcije

POPIS TABLICA

Tablica 1. Pregled recentnih istraživanja primjene selena (Se) i njegovog utjecaja na poljoprivredne kulture

Tablica 2. Pregled recentnih istraživanja primjene silicija (Si) i njegovog utjecaja na poljoprivredne kulture

Tablica 3. Pregled recentnih istraživanja primjene selena (Se) i silicija (Si) i njihovog utjecaja na poljoprivredne kulture

Tablica 4. Najznačajnije sorte masline u Republici Hrvatskoj i njihova obilježja, prema navodima autora

Tablica 5. Koncentracije pojedinih biogenih elemenata u listu masline (*Olea europaea* L.) na području Mediterana

A) Literaturno navedene deficitarne (DEF), optimalne (OPT) i / ili toksične (TOKS) te minimalne (MIN), prosječne (PR) i maksimalne (MAKS)

B) Prosječne vrijednosti ovisno o roku uzorkovanja

Tablica 6. Prosječne koncentracije pojedinih biogenih elemenata u mladima različitih biljaka te višegodišnje prosječne koncentracije u listu masline s obzirom na starost lista

Tablica 7. Prvih pet kriterija za kategorizaciju djevičanskog maslinova ulja, prema Međunarodnom vijeću za masline (IOC, 2024)

Tablica 8. Kemijska analiza tla odabranog maslinika

Tablica 9. Učinak različitih folijarnih tretmana, vremena uzorkovanja i njihovih interakcija na koncentraciju makroelemenata u mladom listu masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

Tablica 10. Učinak različitih folijarnih tretmana, starosti lista i njihovih interakcija na koncentraciju makroelemenata u mladom i starom listu masline u tehnološkoj zrelosti ploda (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

Tablica 11. Učinak različitih folijarnih tretmana, vremena uzorkovanja i njihovih interakcija na koncentraciju mikroelemenata u mladom listu masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

Tablica 12. Učinak različitih folijarnih tretmana, starosti lista i njihovih interakcija na koncentraciju mikroelemenata u mladom i starom listu masline u tehnološkoj zrelosti ploda (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

Tablica 13. Učinak različitih folijarnih tretmana, vremena uzorkovanja i njihovih interakcija na koncentraciju korisnih elemenata u mladom listu masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

Tablica 14. Učinak različitih folijarnih tretmana, starosti lista i njihovih interakcija na koncentraciju korisnih elemenata u mladom i starom listu masline u tehnološkoj zrelosti ploda (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

Tablica 15. Učinak različitih folijarnih tretmana, vremena uzorkovanja i njihovih interakcija na koncentraciju fenilalanina, triptofana, tirozina i zbroj ukupno determiniranih slobodnih aminokiselina i njihovih derivata (Zbroj AK) u mladom listu masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

Tablica 16. Učinak različitih folijarnih tretmana, vremena uzorkovanja i njihovih interakcija na koncentraciju vitamina D2, vitamina E i vitamina B2 u mladom listu masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

Tablica 17. Učinak različitih folijarnih tretmana, vremena uzorkovanja i njihovih interakcija na koncentraciju šikimiske kiseline, kvininske kiseline i indol-3-octene kiseline u mladom listu masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

Tablica 18. Učinak različitih folijarnih tretmana, vremena uzorkovanja i njihovih interakcija na koncentraciju jednostavnih fenola, fenolne kiseline i flavonoide u mladom listu masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

Tablica 19. Učinak različitih folijarnih tretmana, starosti lista i njihovih interakcija na koncentraciju jednostavnih fenola, fenolne kiseline i flavonoida u mladom i starom listu masline u tehnološkoj zrelosti ploda (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

Tablica 20. Učinak različitih folijarnih tretmana, vremena uzorkovanja i njihovih interakcija na koncentraciju oleuropeina, sekoiridoida i triterpena u mladom listu masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

Tablica 21. Učinak različitih folijarnih tretmana, starosti lista i njihovih interakcija na koncentraciju oleuropeina, ukupnih sekoiridoida i triterpena u mladom i starom listu masline u tehnološkoj zrelosti ploda (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

Tablica 22. Učinak različitih folijarnih tretmana na prirod ploda, randman u preradi maslinova ulja, udio maslinova ulja u svježoj (SPM) i suhoj pasti masline (sPM), te udio vode i suhe tvari (ST) u svježoj pasti masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

Tablica 23. Učinak različitih folijarnih tretmana na osnovna svojstva kakvoće maslinova ulja (slobodne masne kiseline (SMK), peroksidni broj (PB), koeficijente ekstinkcije (K_{232} , K_{268} , ΔK)), dobivenih iz ploda masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

Tablica 24. Učinak različitih folijarnih tretmana na mirisna i okusna svojstva maslinova ulja, te ukupnu senzornu ocjenu ulja iz ploda masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

POPIS GRAFIKONA

Grafikon 1. Proizvodnja ploda masline i maslinova ulja u Republici Hrvatskoj od 2014. do 2023.

Grafikon 2. Raspored srednjih dnevnih temperatura i oborina tijekom 2021. godine na meteorološkoj postaji Zadar (Zemunik_Aerodrom)

Grafikon 3. Maksimalne i minimalne temperature dnevne temperature te raspored srednjih dnevnih temperatura i oborina tijekom provođenja stacionarnog poljskog pokusa 2021. godine na meteorološkoj postaji Zadar (Zemunik_Aerodrom)

Grafikon 4. Dinamika folijarnih tretiranja i uzorkovanja lista

Grafikon 5. Pearsonovi koeficijenti korelacije za makroelemente, mikroelemente, korisne elemente, ukupne determinirane slobodne aminokiseline (Zbroj AK) te ostale primarne metabolite u odnosu na odabrane varijable u listu masline (*Olea europaea* L. sorta 'Leccino'). Prag signifikantnosti korelacije na razini značajnosti $\alpha=0,05$ za $n=48$ iznosi $|r|=0,285$ te crvene trake s lijeve strane prikazuju signifikantnu negativnu, a plave trake s desne strane signifikantnu pozitivnu korelaciju dok n.s. označava da korelacija nije značajna

POPIS SLIKA

Slika 1. Lokacija stacionarnog poljskog pokusa (Izvor: Google Earth, pristupljeno 15.10.2024.)

Slika 2. Maslinik u rujnu 2021.

Slika 3. Geografska raspodjela klimatskih tipova po W. Köppenu u Hrvatskoj (Izvor: Šegota i Filipčić, 2003.)

Slika 4. Provođenje folijarnog tretiranja

Slika 5. Puna cvatnja masline u pokusu, 4.6.2021.

Slika 6. Uzorkovanje lista masline (UZ-I, UZ-II, UZ-III)

Slika 7. Priprema lista masline za analizu:

A) Pranje uzoraka lista

B) Čuvanje usitnjenih uzoraka lista

Slika 8. Masline sorte 'Leccino' u tehnološkoj zrelosti ploda

Slika 9. Priprema ploda za analizu:

A) Pranje ploda

B) Transport ploda

Slika 10. Sustav za preradu ploda masline u laboratorijskom mjerilu Abencor

Slika 11. Postupak odvajanja ulja od nečistoća i pohrana uzorka za analize

Slika 12. Pasta ploda masline

1. UVOD

„Biostimulatori predstavljaju jedinstvenu priliku za povezivanje ishrane i zaštite bilja, naglašavajući potrebu za proširenjem smjera brige o biljkama kroz jačanje njihove otpornosti na nepovoljne uvjete te sposobnosti prilagodbe na nedostatak hraniva i vodnih resursa – izazove koji su dodatno pojačani klimatskim promjenama“ (du Jardin, 2025).

Uzgoj masline (*Olea europaea* L.) primarno se veže uz proizvodnju ploda i maslinova ulja, ali predstavlja vrijedan izvor nusproizvoda bogatih primarnim i sekundarnim metabolitima (Ryan i sur., 2002; Polić Pasković i sur., 2023). Zahvaljujući upravo svojim antioksidativnim svojstvima, list masline, nastao kao ostatak rezidbom ili prilikom berbe, predmet je različitih istraživanja koja povezuju znanost i industriju, što između ostalog uključuje proizvodnju funkcionalne hrane, fitokemikalija i nutraceutika (Espeso i sur., 2021).

Jedan od najvažnijih bioloških sastojaka lista masline su fenoli. Maslina je prepoznata po visokom udjelu i raznolikosti fenolnih spojeva, posebice za porodicu Oleraceae karakterističnih sekoiridoida, poput oleuropeina koji je najzastupljeniji sekundarni metabolit u listu masline (Pasković i sur., 2020). Njegova prisutnost, zajedno s hidroksitirozolum, flavon-7-glukozidima, luteolinom i apigeninom, čini list masline važnim dijelom tradicionalne biljne medicine. Povijesni izvori navode da su drevni Egipćani koristili list masline u obliku praha ili čaja za liječenje infekcija, snižavanje temperature i ublažavanje kašlja. Danas brojna znanstvena istraživanja potvrđuju njihov pozitivan učinak na ljudsko zdravlje (Pasković i sur., 2024, Sahin i Biligin, 2018).

Masline se beru u fazi tehnološke zrelosti ploda, što se u hrvatskim agroekološkim uvjetima najčešće događa u listopadu (Pasković i sur., 2020). Djevičansko maslinovo ulje (DMU) najvažniji je proizvod masline, dobiven isključivo mehaničkim postupcima, čime se očuvaju njegova specifična kemijska svojstva, okus i miris (Marcelić i sur., 2022).

Osim ekoloških čimbenika, na kemijski sastav lista i ploda masline, fenolne spojeve u listu i kakvoću ulja značajno utječe gnojidba (D'Amato i sur., 2018a; Pasković i sur., 2020; Marcelić i sur., 2022). Uravnotežena gnojidba ključna je za optimalan rast i razvoj biljke te za očuvanje kakvoće DMU (Marcelić i sur., 2022).

Najčešća strana sorta u novim hrvatskim maslinicima je talijanski 'Leccino', poznat po snažnom rastu, kratkoj cvatnji i plodovima srednje veličine (Selak i sur., 2011). 'Leccino' ima, osim stabla snažnog rasta, kratku cvatnju, eliptično-kopljaste listove i blago asimetrične plodove srednje veličine i jajolikog oblika (Barranco i sur., 2000).

Biljni biostimulatori definiraju se kao tvari ili mikroorganizmi koji pozitivno djeluju na iskoristivost hranivih tvari, otpornost biljaka na stres ali i kakvoću njihovih proizvoda (Du Jardin, 2015). Stoga su u ovom istraživanju analizirani korisni elementi selen (Se) i silicij (Si), koji se definiraju kao anorganski biostimulatori. Iako nisu esencijalni elementi za sve biljne vrste, mogu imati pozitivan učinak na rast biljaka (Io Piccolo i sur., 2021).

Selen je element prisutan u Zemljinoj kori (Mehdi i sur., 2013) i u biljci se može naći u obliku selenata, selenita ili različitih organskih spojeva selenata. Primjena Se u poljoprivredi uključuje njegovo dodavanje u tlo, hidroponske sustave ili folijarnu gnojidbu (Ferrarese i sur., 2012).

S druge strane, Si je drugi najzastupljeniji element u Zemljinoj kori (Broadley i sur., 2011) i također može imati značajnu ulogu u metabolizmu biljaka. Naime, poznato je da Si povećava otpornost biljaka na abiotičke stresore poput suše, saliniteta i toksičnosti teških metala (Laane, 2018). U biljkama se skladišti kao amorfni silicij unutar staničnih stijenki i u obliku silikatnih struktura (Ahanger i sur., 2020). Može se primjenjivati folijarno ili putem tla, a njegova dostupnost ovisi o kemijskom obliku (Io Piccolo i sur., 2021).

Biofortifikacija se općenito definira kao proces poboljšanja nutritivne vrijednosti biljaka (Garg i sur., 2018). Biofortifikacija Se potiče proizvodnju sekundarnih metabolita i bolja je alternativa izravnoj konzumaciji anorganskog Se jer ga biljke pretvaraju u bioraspoložive organske oblike (D'Amato i sur., 2014; Valentinuzzi i sur., 2018; D'Amato i sur., 2020).

Općenito je poznato da folijarna primjena gnojiva omogućuje najučinkovitiju apsorpciju hranivih tvari, što donosi ekonomske i ekološke prednosti. Većina dosadašnjih istraživanja koja uključuju biofortifikaciju sa Se ili Si provedena je na zeljastim kulturama, dok su istraživanja na voćkama još uvijek rijetka (Pasković i sur., 2024). Do sada su studije zajedničke biofortifikacije Se i Si najčešće provedene na žitaricama i povrtnim kulturama.

Prema dostupnoj literaturi, nije istražen učinak folijarne primjene Se i Si na vremensku varijaciju sekundarnih metabolita u listu masline. Ovo istraživanje nastoji popuniti tu prazninu i pružiti znanstveno utemeljene podatke koji bi mogli unaprijediti spoznaje o ulozi anorganskih biostimulatora u maslinarstvu.

1.1. Hipoteze i ciljevi

Slijedom gore iznesene problematike, a u svrhu provođenja ovog istraživanja, postavljene su sljedeće hipoteze i ciljevi istraživanja:

1.1.1. Hipoteze

Folijarna primjena biostimulatora na osnovi selena (Se) i / ili silicija (Si):

1. povećat će koncentraciju Se i / ili Si i oleuropeina u listu masline
2. pozitivno će utjecati na prirod i randman ulja bez negativnog učinka na kategorizaciju djevičanskog maslinova ulja (DMU).

1.1.2. Ciljevi

Utvrditi utjecaj folijarne primjene biostimulatora na osnovi selena (Se) i / ili silicija (Si):

1. na koncentraciju Se, Si, Na, K i fenolni sastav lista masline (sekoiridoid oleuropein, jednostavni fenoli, fenolne kiseline, flavonoidi) u različitim rokovima uzorkovanja
2. na prirod, randman ulja i osnovne parametre kakvoće DMU u tehnološkoj zrelosti ploda (udio slobodnih masnih kiselina, peroksidni broj, koeficijente ekstinkcije (K_{232} , K_{270} i ΔK)) te senzorna svojstva).

2. PREGLED RELEVANTNE LITERATURE

Jöns Jakob Berzelius (1779 – 1848), švedski kemičar jedan je od otaca moderne kemije te je među mnogim otkrićima, otkrio selen i prvi izolirao silicij (Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, 2025). Berzelius je 1817. godine, tijekom istraživanja obrade bakrene rude u rudniku uočio crvenkasti talog u dimnim cijevima, čija svojstva nisu odgovarala poznatim elementima. Element je nazvao selen, prema grčkoj riječi "*selene*" (Mjesec) (Weeks i sur., 1932). Izoliranjem amorfnog silicija 1824. godine dokazao je da je silicij element, a ne spoj, kako se do tad vjerovalo (Weeks i sur., 1932). Za naziv silicij, inspiracija mu je bila latinska riječ "silex" ili "silicis", što znači kremen ili kvarc, jer je silicij dominantno prisutan u tim mineralima.

Korisni elementi definiraju se kao mineralni elementi koji potiču rast i razvoj biljaka i na njih imaju povoljne učinke, osobito u vrlo niskim koncentracijama (Kaur i sur., 2016; Lo Piccolo i sur., 2021). Definicija korisnih elemenata poklapa se s definicijom neorganskih biostimulatora, u koje spadaju i Se i Si (du Jardin i sur., 2015), koji također poboljšavaju otpornost biljaka na štetnike, bolesti i abiotске stresore (Barker i Pilbeam, 2015; Kirkby i sur. 2023). Za razliku od makroelemenata (npr. P, Ca, Mg, K, S) i mikroelemenata (npr. Fe, Mn, Cu, B, Zn, Mo), korisni elementi nisu esencijalni za sve biljne vrste. Ipak, utvrđeno je da utječu na usvajanje, translokaciju i iskorištavanje drugih esencijalnih elemenata, sudjeluju u sintezi ključnih biljnih metabolita i neutraliziraju toksične učinke nekih drugih elemenata ili antimetabolita (Kirkby, 2023).

2.1. Selen

Selen je metaloid atomskog broja 34 i atomske mase 78,96. Atomski radijus seleni iznosi 1,40 Å (ångström), kovalentni radijus je 1,16 Å, a ionski radijus 1,98 Å. Energija ionizacije iznosi 9,74 eV (elektronvolt), elektronegativnost prema Paulingovoj skali je 2,55, a afinitet prema elektronima iznosi -4,21 eV, što seleni daje kemijska svojstva vrlo slična sumporu (S). Oba elementa dijele slična fizikalna i kemijska svojstva, uključujući energiju vezanja, ionske potencijale, elektronske afinitete, elektronegativnosti i polarnost valentne ljuske. Selen može postojati kao element (Se^0), selenid (Se^{2-}), selenit (SeO_3^{2-}), i selenat (SeO_4^{2-}). U elementarnom obliku, selen postoji kao amorfna tvar ili u jednom od tri kristalna oblika (Kopsell i Kopsell, 2007).

2.1.1. Uloga seleni u biljkama

Selen se može pronaći u različitim geološkim značajkama, poput atmosfere, litosfere, hidrosfere i biosfere. Široko je i nehomogeno rasprostranjen u Zemljinoj kori, ovisno o tipu matične stijene tla. Razina seleni u tlu obično varira od 0,01 do 2 mg / kg, s prosječnom svjetskom razinom od 0,09 (Mehdi i sur., 2013) do - 0,4 mg / kg (Sharma i sur., 2015.).

Budući da Se i S dijele slične kemijske karakteristike, Se može postojati u istim oksidacijskim stanjima kao S, primjerice u +6 kao kod selenata (SeO_4^{2-}). Također, selenat je kemijski analog sulfata i oba se natječu za iste transportne mehanizme tijekom apsorpcije putem korijena, stoga, visoke razine sulfata mogu smanjiti unos selenata (Broadley i sur., 2011). Pri folijarnoj primjeni Se ulazi u biljku kroz kutikulu lista. Čestice također mogu ući u biljke putem trihoma, stomata, stigme i hidatoda (Danso i sur., 2023). Putovi usvajanja Se počinju s anorganskim Se (tj. selenitom i selenatom), koje biljke mogu usvojiti i transformirati u organske oblike (tj. selenocistein (SeCys), selenometionin (SeMet), selenohomocistein, selenolanthionin, Se-metilselenocistein (MSC) i γ -glutamil-metilselenocistein (γ GMSC)). Selenat je najrašireniji oblik biološki dostupnog seleni i topljiviji u vodi od selenita (De Bruno i sur., 2020). Oba oblika seleni razlikuju se u pogledu mobilnosti i apsorpcije unutar biljke. Usvajanje seleni u biljkama posredovano je transporterima prisutnima u membrani stanica te se selenit transportira mehanizmom za prijenos fosfata dok se selenat prenosi putem transportera i sulfatnih kanala (Gupta i sur., 2017). Biljke mogu ugraditi selenat u selenocistein (SeCys) putem puta asimilacije sulfata. Taj SeCys može nespecifično biti ugrađen u proteine, što je toksično. SeCys se također može dalje metabolizirati putem selenocistationina (SeCyst) u selenometionin (SeMet) i druge analoge reduciranih spojeva sumpora. Biljke također mogu formirati hlapljivi dimetilselenid iz

SeMet-a (Cappa i Pilon-Smits, 2014). Kada koncentracija Se prijeđe sigurnosni prag, nakupljanje Se-induciranog O_2^- može oštetiti stanične membrane ili dovesti do formiranja nespecifičnih selenoproteina. To uzrokuje fitotoksičnost selena, koja se očituje simptomima poput uvenuća lišća i zakržljivosti mladica (Schiavon i sur., 2012). Posebno, kada je koncentracija selena previsoka, njegov antioksidativni učinak prelazi u prooksidativni, što dovodi do nakupljanja reaktivnih kisikovih vrsta (ROS) i povećanja oksidativnog stresa (Gupta i Gupta, 2017), uzrokujući disfunkciju fotosinteze u biljkama. Istovremeno, višak selena može dovesti do zaustavljanja reakcijskih centara fotosustava biljaka, smanjujući brzinu fotosinteze (Zhang i sur., 2014). Razina toksičnosti Se za biljke ovisi o sposobnost akumulacije Se koja se može klasificirati u tri razine: hiperakumulatori, sekundarni akumulatori i neakumulatori. Hiperakumulatori (npr. rodovi *Stanleya*, *Astragalus*, *Conopsis*, *Neptunia*, *Xylorhiza*) mogu akumulirati više od 1.000 mg Se po kg ST (suhe tvari), dok srednji akumulatori (npr. *Brassica juncea*, *Brassica napus*, *Brassica oleracea*, *Helianthus*, *Aster*, *Camelina*, *Medicago sativa*) mogu akumulirati između 100 i 1000 mg Se po kg ST. Neakumulatori akumuliraju manje od 100 mg Se po kg ST, a većina vrsta kritosjemenjača spada u ovu kategoriju (Gupta i Gupta, 2017; Tangjaidee i sur., 2023). Nadalje, pretpostavlja se da hiperakumulatori posjeduju mehanizme za razlikovanje između Se i S, budući da imaju viši omjer Se / S u odnosu na supstrat na kojem rastu. Hiperakumulatori također pokazuju različitu translokaciju Se i S unutar biljke, između organa i listova različite starosti. Selen se nejednoliko raspoređuje u biljnim tkivima, s najvišom koncentracijom u aktivno rastućim tkivu, zatim mladici, listu te korijenu. Posljedično, mlado list sadrži više Se od starog (Kopsell i Kopsell, 2007; Yang i sur. 2022). Odgovarajuće koncentracije Se u biljkama mogu ublažiti oksidativni stres uzrokovan raznim okolišnim čimbenicima povećanjem aktivnosti antioksidativnih enzima poput SOD (superoksid dismutaza), POD (peroksidaza) i CAT (katalaza), te ubrzati uklanjanje viška ROS-a u biljkama te smanjenjem transporta soli i teških metala, čime se smanjuje njihov štetni utjecaj (Liu i sur., 2022). Također, Se je potvrđeno pokazao učinkovitost u regulaciji i kontroli gljivičnih bolesti i štetnih insekata (Li i sur., 2023). Jedan od predloženih mehanizama negativnog utjecaja je akumulacija Se u dijelovima probavnog i sekrecijskog sustava herbivornih insekata (Gao i Tuda, 2024). Selen regulira biosintezu porfirina u biljkama, a budući da je stvaranje klorofila povezano s porfirinima, dodatak selena može potaknuti stvaranje klorofila i tako stimuliranjem fotosinteze te posljedično nakupljanjem škroba i šećera poboljšati rast i razvoj biljaka (Yang i sur., 2022). U slučajevima biofortifikacije Se različitih kultura kao što su primjerice rajčica (*Solanum lycopersicum* L.), bosiljak (*Ocimum basilicum* L.), češnjak (*Allium sativum* L.) i matovilac (*Valerianella locusta* (L.) Laterr.) dolazi do povećane biosinteze fenolnih spojeva (Tablica 1).

Iako mehanizam kojim Se utječe na proizvodnju sekundarnih metabolita i fitonutrijenata nije u potpunosti razjašnjen smatra se da dodatak Se može izazvati stres kod tretiranih biljaka što posljedično dovodi do obrambenog odgovora u biljnim stanicama i povećane biosinteze istih (Skrypnik i sur., 2019). Također, dokazano je da primjena Se čak i u niskim koncentracijama može imati značajan utjecaj na fenilpropanoidni metabolički put koji je povezan sa sintezom različitih obrambenih spojeva u biljkama, kao što su i prije navedeni fenoli (Schiavon i sur., 2013). Selen povećava sintezu flavonoida te koncentraciju ureida, kao derivata uree, u listu i aktivnost nitratreduktaze u soji (*Glycine max* L.), što rezultira većom bioraspoloživošću aminokiselina i proteina u listu, čime se postigla veća stimulacija rasta biljaka (Cunha i sur., 2023). Povećanje Se u poljoprivrednim kulturama može se postići dodavanjem Se u tlo, obogaćivanjem hranivih otopina Se u hidroponskom i aeroponskom uzgoju, namakanjem sjemena u otopini sa Se ili folijarnom primjenom Se (Puccinelli i sur. 2017, Ferrarese i sur., 2012). Pri tome, općenito, smatra se da je folijarna primjena Se poželjnija od primjene putem tla zbog nekoliko prednosti: učinkovitije apsorpcije, manje količine potrebnih Se soli te izostanka rezidualnih učinaka u tlu. Provedena znanstvena istraživanja utvrdila su pozitivan učinak folijarne primjena Se na povećanje koncentracije ukupnog Se na mnogim poljoprivrednim kulturama (Puccinelli i sur. 2017) uključujući i voćne vrste (Tablica 1). Koncentracija Se u mladicama različitih biljnih vrsta, prema dostupnoj literaturi, može varirati i od 0,002 do 4 g / kg ST (Broadley i sur., 2011). Iako su provedene brojne studije s primjenom natrijeva selenata na maslini, niti jedna od njih nije istraživala utjecaj na fenolni sastav lista. Pregled recentnih istraživanja primjene Se i njegovog utjecaja na poljoprivredne kulture prikazan je u Tablici 1.

Tablica 1. Pregled recentnih istraživanja primjene selena (Se) i njegovog utjecaja na poljoprivredne kulture

Kultura	Oblik primijenjenog Se i način primjene	Rezultat primjene na biljkama	Referenca
Bosiljak (<i>Ocimum basilicum</i> L.)	Natrij selenat (folijarno, hidropon)	Smanjeni toksični učinci arsena, povišeni parametri rasta, udio fotosintetskih pigmenata, N i proteina	Rostami i sur., 2022
Bosiljak ljubičasti (<i>Ocimum basilicum</i> L.)	Natrij selenat (hidropon, folijarno)	Povećanje udjela antocijanina i ukupnih fenola, povećanje hidroksicinamičnih kiselina ali bez promjene u koncentraciji flavonoida	Skrypnik i sur., 2019
Breskva (<i>Prunus</i> spp.)	Natrij selenat (tlo)	Primjena Se u količinama od 2,5 i 5,0 mg / kg tla dovela je do smanjenog rasta biljaka i visoke stope uvenuća. Koncentracija od 1mg Se / kg tla stimulirala je rast jednog genotipa	Pezzarosa i sur., 2009
Breskva (<i>Prunus persica</i> Batch.)	Natrij selenat (folijarno)	Povećanje količine Se u listu i plodu, poboljšani parametri kakvoće ploda i stabilnost kakvoće nakon berbe	Pezzarossa i sur., 2012
Cikorija (<i>Cichorium intybus</i> L.)	Natrij selenat (folijarno)	Povećanje količine Se u listu različite starosti	Germ i sur., 2007
Crnooki grah (<i>Vigna unguiculata</i> (L.) Walp. 'BRS Tumucumaque')	Natrij selenat / Natrij selenit (tlo)	Oba oblika su povišila koncentraciju saharoze i ukupnih šećera u listu te smanjila razinu lipidne peroksidacije. Selenat je povećao ukupnu količinu klorofila i karotenoida. Selenit je pokazao veći potencijal za povećanje aktivnosti katalaze	Silva i sur., 2020
Crvena pitaja (<i>Hylocereus polyrhizus</i>)	Nano čestice (tlo / folijarno)	Povećanje udjela klorogenske, kavene i ferulinske kiseline i betacijanina, smanjenje udjela elaginske kiseline i rutina	Yu i sur., 2023
Češnjak (<i>Allium sativum</i> L.)	Natrij selenat (folijarno)	Primjena Se u količini 50g / ha značajno je smanjila koncentracije S, K i Ca u češnjaku, dok niska doza primjene selena (niža od 25 g Se / ha) nije uzrokovala značajne promjene u udjelima tih elemenata	Poldma i sur., 2011

Kultura	Oblik primijenjenog Se i način primjene	Rezultat primjene na biljkama	Referenca
Duhan (<i>Nicotiana tabacum</i> L.)	Natrij selenat (hidropon)	Povišena koncentracija IAA i usvajanje P uz smanjenje usvajanja Cd u biljkama izloženima stresu uslijed visokih koncentracija Cd	Luo i sur., 2019
Gorušica (<i>Brassica juncea</i> L.)	Natrij selenat	Povišene koncentracije vitamina C, flavonoida i klorofila	Golubkina i sur., 2018
Grah (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.)	Natrij selenat (tlo)	Povećana količina Se	Ngigi i sur., 2019
Jabuka (<i>Malus domestica</i> Borkh.)	Natrij selenat Natrij selenit (folijarno)	Povećana količina Se, nema utjecaja na antioksidativnu aktivnost	Groth i sur., 2020
Jabuka (<i>Malus domestica</i> Borkh.)	Natrij selenat (folijarno)	Odgođeno dozrijevanje i produžen vijek trajanja ploda u skladišnim uvjetima	Wójcik i sur., 2024
Jagoda (<i>Fragaria ananassa</i> L.)	Nano čestice (folijarno)	Povećani prirod	Zahedi i sur., 2019a
Jagoda (<i>Fragaria ananassa</i> L.)	Natrij selenat (hidropon)	Porast koncentracije fenola, flavonoida, fenilalanina i tirozola. Veća akumulacija Se i poboljšana organoleptička svojstva – povećana slatkoća ploda	Mimmo i sur., 2017
Ječam (<i>Hordeum vulgare</i> L.)	Natrij selenat (folijarno)	Povećana količina Se u zrnu i stabljici	MacLeod i sur. 1998
Kadulja (<i>Salvia officinalis</i> L.)	Natrij selenit / Natrij selenat / Selenometionin / Selenocistein (folijarno)	Povećane koncentracije ukupnih fenola, flavonoida i Se	Skrypnik i sur., 2024a
Kava arabica (<i>Coffea arabica</i> L.)	Natrij selenat (folijarno)	Povećani prirod, stvaranje fotosintetskih pigmenata i antioksidativna aktivnost uz smanjenje lipidne peroksidacije	De Brito i sur. 2021
Kineske vučje bobice (<i>Lycium chinense</i> L.)	Natrij selenit (hidropon)	Povećani udio klorogenske kiseline uz smanjenje rutina	Dong i sur., 2013
Kivi (<i>Actinidia chinensis</i>)	Natrij selenit (folijarno)	Povišen udio organskog Se do 900 %puta, povišene vrijednosti ukupnih fenola	Lu i sur., 2024

Kultura	Oblik primijenjenog Se i način primjene	Rezultat primjene na biljkama	Referenca
Korijandar (<i>Coriandrum sativum</i> L.)	Nano čestice Se (folijarno)	Smanjeno usvajanje Cd i povišeni udio fotosintetskih pigmenata i fenola u biljkama izloženima stresu uslijed visokih koncentracija Cd	Babashpour i sur., 2022
Korijandar (<i>Coriandrum sativum</i> L.) Tatsoi (<i>Brassica rapa</i> subsp.narinosa) Bosiljak zeleni i ljubičasti (<i>Ocimum basilium</i> L.)	Natrij selenat (hidropon)	Korijandar i tatsoi – povišeni prirod i ukupni fenoli Zeleni i ljubičasti bosiljak – povećane koncentracije makroelemenata i luteina	Pannico i sur., 2020
Krastavac (<i>Cucumis sativus</i> L.)	Natrij selenit (tlo)	Poboljšan rast biljaka i fiziološke karakteristike. Smanjen udio Cd, povećani Zn i Mn. Manja oksidativna oštećenja uzrokovana stresom uslijed visokih koncentracija Cd	Sun i sur., 2016b
Krumpir (<i>Solanum tuberosum</i> L.)	Natrij selenat (hidropon)	Akumulacija ugljikohidrata	Turakainen i sur., 2004
Krumpir (<i>Solanum tuberosum</i> L.)	Natrij selenit (folijarno)	Povišen udio ukupnih aminokiselina, tirozina i fenilalanina	Ježek i sur., 2011
Kruška (<i>Pyrus communis</i> L.)	Natrij selenat (folijarno)	Povećanje količine Se u listu i plodu, poboljšani parametri kakvoće ploda i stabilnost kakvoće nakon berbe	Pezzarossa i sur., 2012
Kruška (<i>Pyrus communis</i> L.)	Natrij selenit Natrijev selenat (folijarno)	Povećanje količine Se u plodovima	Deng i sur., 2019
Kukuruz (<i>Zea mays</i> L.)	Natrij selenat (folijarno)	Smanjena oksidativna šteta i povećana aktivnost antioksidativnih enzima	Ashraf i sur., 2018
Kukuruz (<i>Zea mays</i> L.)	Natrij selenat (tlo, folijarno)	Povećana količina Se u zrnu, linearno proporcionalan porastu koncentracije u preparatu. Folijarna primjena postiže iste rezultate s manjom koncentracijom Se	Wang i sur., 2013a
Kukuruz (<i>Zea mays</i> L.)	Natrij selenit (hidropon)	Poboljšana fotosinteza i aktivnost antioksidativnih enzima	Jiang i sur., 2017

Kultura	Oblik primijenjenog Se i način primjene	Rezultat primjene na biljkama	Referenca
Kukuruz (<i>Zea mays</i> L.)	Se (folijarno)	Poboljšani morfološki pokazatelji rasta biljaka i poboljšani antioksidativni sustav za ublažavanje toksičnih učinaka Cd u biljkama izloženima stresu uslijed visokih koncentracija Cd	Shafiq i sur., 2019
Krstašice (<i>Brassica oleracea</i> L.)	Natrij selenat (folijarno)	Smanjena akumulacija Si	Golubkina i sur., 2023
Kvinoja (<i>Chenopodium quinoa</i> Wild.)	Natrij selenit (namakanje sjemena)	Povećan udio fotosintetskih pigmenata u uvjetima suše i poboljšana klijavost	Gholami i sur., 2021
Lampion trešnja (<i>Physalis alkekengi</i> L.)	Nano čestice Se (folijarno)	Se nano čestice 50 mg / L su uspješno umanjile posljedice stresa uzrokovanog zaslanjenjem prilagodbom ionske ravnoteže u biljkama	Abdi i sur., 2023
Luk (<i>Allium cepa</i> L.)	Natrij selenat (folijarno)	Povećane koncentracije ukupnih fenola i Mg, smanjen udio Ca	Poldma i sur., 2013
Luk (<i>Allium cepa</i> L.)	Natrij selenat (folijarno)	Poboljšani parametri rasta, indeksa stabilnosti membrana i relativni udio vode. Povećane aktivnosti enzimskih i neenzimskih antioksidansa, udio prolina, glicin betaina, kolina i ukupnih topivih šećera u listu i lukovici biljaka u uvjetima zaslanjenja	Semida i sur., 2021
Ljubičasta salata (<i>Lactuca sativa</i> L.)	Natrij selenit (hidropon)	Povećana koncentracija antocijanina	Liu i sur., 2017
Mango (<i>Mangifera indica</i> L.)	Nano čestice Se (folijarno)	Poboljšani parametri rasta, prirodne fizičke i kemijske karakteristike ploda, kao i nutritivni status. Doza od 20 mg / L Se rezultirala je najvećim povećanjem broja izdanaka, njihove duljine i debljine, površine lista te udjela klorofila u listu	Almutairi i sur., 2023
Maslina (<i>Olea europea</i> L. 'Maurino')	Natrijev selenat (folijarno)	Povećana količina Se, pigmenata i fenolnih komponenata u maslinovu ulju	D'Amato i sur., 2014

Kultura	Oblik primijenjenog Se i način primjene	Rezultat primjene na biljkama	Referenca
Maslina (<i>Olea europea</i> L. 'Leccino')	Natrijev selenat (folijarno)	Povećanje količine Se i fenolnih komponenti u ulju	D'Amato i sur., 2017
Maslina (<i>Olea europea</i> L. 'Leccino')	Natrijev selenat (folijarno)	Povećanje količine Se u plodovima	D'Amato i sur., 2018b
Maslina (<i>Olea europea</i> L. 'Leccino')	Natrijev selenat (folijarno)	Povećanje količine Se, fenola, karotenoida i klorofila u ulju	D'Amato i sur., 2018a
Maslina (<i>Olea europea</i> L. 'Leccino')	Natrijev selenat (folijarno)	Povećanje razina Se, Ca, Fe, Na, Zn i P te dvostruko povećanje vitamina E, luteina i zeaksantina	Mattioli i sur., 2019
Maslina (<i>Olea europea</i> L. 'Maurino')	Natrijev selenat (folijarno)	Poboljšanje fotosinteze i priroda u sušnim uvjetima	Proietti i sur., 2013
Maslina (<i>Olea europea</i> L. 'Arbequina')	Natrijev selenat (hidropon)	Poboljšanje fotosinteze i smanjen gubitak osmolita iz korijena	Regni i sur., 2021
Maslina (<i>Olea europea</i> L. 'Arbequina' i 'Maurino')	Natrijev selenat (injektirano u ksilem, folijarno i tlo)	Folijarna primjena pokazala se najpovoljnijom za obnovu više karakteristika peluda	Tedeschini i sur., 2015
Matovilac (<i>Valerianella locusta</i> (L.) Laterr.)	Natrijev selenat (hidropon)	Povećana koncentracija Se u izdancima, kao i udjeli klorogenske i askorbinske kiseline, ukupnih flavonoida, ukupnih fenola, klorofila b te povećana antioksidativna aktivnost hidrofilnih i lipofilnih ekstrakata	Skrypnik i sur., 2021
Origano (<i>Origanum vulgare</i> L.)	Natrij selenat (hidropon)	Povećane koncentracije fenolnih spojeva, flavonoida, hidroksicimetnih kiselina, luteolin-7-glukozida i njegovih derivata, katehina, ružmarinske kiseline te oleanoične i ursolne kiseline u mladima, kao i postotak eteričnog ulja	Skrypnik i sur., 2024b
Pamuk (<i>Gossypium hirsutum</i> L.)	Se (folijarno)	Smanjena oksidativna šteta uzrokovana toplinskim stresom smanjenjem nakupljanja ROS-a (reaktivnih kisikovih vrsta).	Saleem i sur., 2021

Kultura	Oblik primijenjenog Se i način primjene	Rezultat primjene na biljkama	Referenca
Paprika (<i>Capsicum annuum</i> L.)	Nano čestice Se (hidropon)	Povećani klorofili, likopen i glutathion-peroksidaza u listu; te antioksidativni enzimi, fenoli, flavonoidi, glutathion i karotenoidi u uvjetima zaslanjenja	González-García i sur., 2021
Paprika (<i>Capsicum annuum</i> L.)	Nano čestice Se (tlo)	Povećanje udjela većine fenolnih komponenti	Li i sur., 2022a
Paprika (<i>Capsicum annuum</i> L.)	Natrijev selenit (perlit)	Povećan broj cvjetova i plodova, veći promjer ploda, poboljšana antioksidativna aktivnost, smanjena toksičnost Cd, u uvjetima visokih koncentracija Cd	Mozafariyan i sur., 2014
Pšenica (<i>Triticum aestivum</i> L.)	Natrijev selenat (hydroponic)	Ublažen stres zaslanjenja i poboljšano usvajanje N i Ca	Elkelish i sur., 2019
Pšenica (<i>Triticum aestivum</i> L.)	Natrijev selenit (namakanje sjemena)	Poboljšanja tolerancija na uvjete zaslanjenja, povećan udio antioksidansa	Alla i sur., 2020
Pšenica (<i>Triticum aestivum</i> L.)	Natrijev selenit (tlo)	Povećana biomasa i udio klorofila, poboljšana antioksidativna sposobnost kroz povećanje udjela antioksidativnih spojeva i aktivnosti enzima	Chu i sur., 2010
Pšenica (<i>Triticum aestivum</i> L.)	Natrijev selenit (folijarno)	Povećani prirod i udio šećera	Lara i sur., 2019
Pšenica (<i>Triticum aestivum</i> L.)	Natrijev selenit (folijarno)	Povećanje koncentracije Se, parametara rasta i priroda zrna	Xia i sur., 2020
Pšenica (<i>Triticum aestivum</i> L.)	Natrijev selenit (tlo)	Smanjena šteta nastala UV-B zračenjem, povećana biomasa, klorofil te količinaj antioksidansa i aktivnost enzima	Yao i sur., 2010
Rajčica (<i>Solanum lycopersicum</i> L.)	Nano čestice Se	Povećan prirod, udio antioksidativnih spojeva i biomasa, u uvjetima zaslanjenja	Morales-Espinoza i sur., 2019
Rajčica (<i>Solanum lycopersicon</i> L.)	Natrijev selenat (folijarno)	Smanjene količine Cu, Zn, K i Ca, ali bez gubitka kakvoće ploda. Pozitivne promjene u aroma profilu ploda	Meucci i sur., 2021
Rajčica (<i>Solanum lycopersicon</i> L.)	Natrijev selenat (hidropon, folijarno)	Povećanje klorogene kiseline, derivata kavene kiseline i flavonoida	Schiavon i sur., 2013

Kultura	Oblik primijenjenog Se i način primjene	Rezultat primjene na biljkama	Referenca
Rajčica (<i>Solanum lycopersicon</i> L.)	Natrijev selenat (folijarno)	Povećanje udjela vitamina C	Zhu i sur., 2017a
Rajčica (<i>Lycopersicum esculentum</i> Mill.)	Natrijev selenit (hidropon)	Povećane količine Mn, Zn, Fe i prolina u plodovima. Smanjeno usvajanje Cd, u uvjetima visokih koncentracija Cd	Lima i sur., 2019
Riža (<i>Oryza sativa</i> L.)	Natrijev selenat (folijarno)	Povećan ukupni broj zrna, broj ispunjenih zrna i prirod zrna. Poboljšani indeks stabilnosti membrana, relativni udio vode i količina prolina u sušnim uvjetima	Patnaik i sur., 2023
Riža (<i>Oryza sativa</i> L.)	Natrijev selenit Natrijev selenat (hidropon / folijarno)	Oba oblika povećala su prirod zrna. Primjena selanta je rezultirala višom akumulacijom Se u zrnu	Boldrin i sur., 2013
Riža (<i>Oryza sativa</i> L.)	Natrijev selenit	Povećane količine klorofila i koncentracije fenolnih komponenata	D'Amato i sur., 2018c
Riža (<i>Oryza sativa</i> L.)	Natrijev selenit Natrijev selenat (tlo)	Smanjeno usvajanje i transport Cd u uvjetima visokih koncentracija Cd	Huang i sur., 2018
Riža (<i>Oryza sativa</i> L.)	Natrijev selenit (folijarno)	Prirod zrna povećan 129 %, količina Se u zrnu riže povećan je 510 %, u stabljici 230 %	Wang i sur., 2013b
Riža (<i>Oryza sativa</i> L.)	Natrijev selenit i Natrijev selenat (folijarno)	Povećanje količine Se, masnih kiselina, šećera i proteina	Lindon i sur., 2018
Riža (<i>Oryza sativa</i> L.)	Se bio-nanokompozit	Smanjene razine Cd i prevladan oksidativni stres u uvjetima visokih koncentracija Cd	Ran i sur., 2024
Rotkva (<i>Raphanus sativus</i> L.)	Natrijev selenat (folijarno)	Povećanje udjela fenola, cisteina, glutatona i N	Schiavon i sur., 2016
Salata (<i>Lactuca sativa</i> L. 'Philipus')	Natrijev selenat / selenit (hidropon)	Poboljšani metabolizam N te pojačana aktivnost nitrat i nitrit reduktaze, te glutamin i glutamat sintaze	Rios i sur., 2010
Sezam (<i>Sesamum indicum</i> L.)	Se (folijarno)	Jednokratna folijarna primjena selena (5 mg / L) održala je broj listova te povećala nakupljanje prolina, biomasa i masu zrna po biljci u sušnim uvjetima	Thuc i sur., 2021
Sirak (<i>Sorghum bicolor</i> L.)	Natrijev selenat (folijarno)	Smanjeno oštećenje staničnih membrana uslijed visokih temperatura	Djanagujraman i sur., 2010

Kultura	Oblik primijenjenog Se i način primjene	Rezultat primjene na biljkama	Referenca
Slanutak (<i>Cicer arietinum</i> L.)	Natrijev selenit Natrijev selenat	Povećanje količine Se	Poblaciones i sur., 2014
Slanutak (<i>Cicer arietinum</i> L.)	Natrijev selenit (hidropon)	Početno povećanje udjela fenola i izoflavona, zatim opadanje istih	Serrano-Sandoval i sur., 2022
Slatka naranča (<i>Citrus sinensis</i> (L.) Osbeck)	Natrijev selenit (folijarno)	Povećanje udjela organskog Se u plodovima, težine ploda i ukupne topive tvari	Wang i sur., 2024
Soja (<i>Glycine max</i> L.)	Natrijev selenit (hidropon)	Povećane koncentracije fenola	Huang i sur., 2022
Soja (<i>Glycine max</i> L.)	Natrijev selenat (tlo, hidropon)	Povećana sinteza flavonoida, koncentracija ureida u listu i aktivnost nitratreduktaze što rezultira većom bioraspoloživošću aminokiselina i proteina u listu	Cunha i sur., 2023
Šećerna trska (<i>Saccharum spp. hybrids</i>)	Nano čestice Se (folijarno)	Povećan udio antioksidansa i jasmonske kiseline, smanjeno nakupljanje ROS-a, povećani parametri kakvoće	Shi i sur., 2023
Šipak (<i>Punica granatum</i> L.)	Natrijev selenat Nano čestice Se (folijarno)	Poboljšana kakvoća i organoleptička svojstva ploda te nutritivni i biokemijski sastav lista	Zahedi i sur., 2019b
Uljana repica (<i>Brassica napus</i> L.)	Natrijev selenat (hidropon)	Smanjena koncentracija Cd i povećana koncentracija nezasićenih masnih kiselina, u uvjetima visokih koncentracija Cd u hranjivoj otopini	Filek i sur., 2010
Unshiu mandarina (<i>Citrus unshiu</i>)	Nano čestice Se (folijarno)	Štitaste uši izbjegavale su biljke tretirane Se	Gao i Tuda, 2024
Vinova loza (<i>Vitis vinifera</i> L.)	Organski selen (folijarno)	Povećana količina Se, glukoze, fruktoze, organskih kiselina i proteina u plodovima	Zhu i sur., 2017b

2.2. Silicij

Silicij (Si) je metaloid atomskog broja 14 i atomske mase 28,085 (Souri i sur., 2021), te je nakon kisika, drugi najzastupljeniji element u Zemljinoj kori (Broadley i sur., 2011). Ima dva alotropska oblika: smeđi amorfni prah i tamnosivi kristal, specifične gustoće 2,42 i tališta 1420 °C. U prirodi, Si se pojavljuje u 3 oksidacijska stanja: -4, +2 i +4, od kojih je +4 stanje najčešće, te ima 3 prirodna izotopa (^{28}Si , ^{29}Si i ^{30}Si), pri čemu je ^{28}Si najzastupljeniji s 92 % od ukupne mase Si. U tlu je prisutan kao silicijev dioksid (SiO_2), silika gel (oblik silicijeva dioksida s vrlo poroznom strukturom sposobnom absorbirati vodu do 40 % svoje mase) i silikat. Koncentracije Si u tlu variraju od 23 do 35 % ukupne mase tla, s prosječnom vrijednošću od 28,8 % (Souri i sur., 2021).

2.2.1. Uloga silicija u biljkama

Poput Se, definira se kao koristan element, te ne ulazi u važeću klasifikaciju esencijalnih makro ili makroelemenata u ishrani bilja (Ma i sur., 2023). Nedostatak Si u biljkama može imati negativan učinak na rast, razvoj i reprodukciju, pa ga neki autori klasificiraju i kao „kvaziesencijalni“ element (Kaur i sur., 2016). Naime, Si poboljšava strukturnu čvrstoću različitih biljnih tkiva, a ima i aktivnu ulogu u mnogim fiziološkim procesima. Pri tome zabilježena korisna uloga Si u vegetativnom rastu uključuje njegov doprinos čvrstoći tkiva kroz jačanje staničnih stijenki. Navedeno se postiže inertnim taloženjem silicija u lignificiranim staničnim stijenkama i moduliranjem biosinteze lignina. Unutar biljke Si se skladišti kao amorfni Si i u obliku čvrstih silikatnih struktura u listu koje se nazivaju fitolitima (Ahanger i sur., 2020). Fitoliti omogućavaju arheolozima donošenje zaključaka o prehrani životinja u prošlosti budući da ostaju pričvršćeni uz zube fosila (Epstein i sur., 1994). Kada su biljke izložene abiotskom i biotskom stresu, Si povećava otpornost biljaka (Laane, 2018). Silicij smanjuje učinke mnogih abiotskih stresora u biljkama uključujući sušu, salinitet i toksičnost teških metala. Pozitivan učinak rezultat je dva glavna procesa, fizičke i mehaničke zaštite taloženjem SiO_2 i biokemijskim odgovorima koji pokreću metaboličke promjene. Također, silicij u staničnim stijenkama pojačava mehaničku obranu biljaka od insekata te uzrokuje oštećenja usnog aparata herbivornih insekata (Gao i Tuda, 2024). Si je biljkama dostupan kao monosilicijeva kiselina (Si(OH)_4) u tlu i vodi, te se prenosi biljkom putem ksilema. Sve biljne vrste sadrže određeni udio Si u ST, ali se razlikuju po sposobnosti njegove akumulacije prilikom usvajanja istog putem korijena. Posljedično, kategoriziraju se kao hiperakumulatori (>1 % ST), srednji akumulatori (0,5–1 % ST) i neakumulatori Si (<0,5 % ST) (Epstein, 1994; Ma i Takahashi, 2002;

Tubana i sur., 2016; Debona i sur., 2017). Po drugim autorima pragovi kategorizacije su značajno viši te se razlikuju - hiperakumulatori >4 % Si u ST (biljke reda Equisetales, Poales i Cyperales), srednji akumulatori 2-4 % ST (Cucurbitales i Urticales) neakumulatori 0,5-2 % te biljke koje ne apsorbiraju silicij <0,5 % ST (*Solanum lycopersicon* L.)(Mitani i sur., 2009; Guerriero i sur., 2016; Wiese i sur., 2007; Heine i sur., 2005; Broadley i sur., 2011) usporedili su koncentraciju Si u nadzemnim dijelovima različitih poljoprivrednih kultura, poput riže (*Oryza sativa* L.), pšenice (*Triticum aestivum* L.), bundeve (*Cucurbita maxima* Duch.), tikvica (*Cucurbita pepo* L.), slanutka (*Cicer arietinum* L.), krastavca (*Cucumis sativus* L.) i kukuruza (*Zea mays* L.), te su se vrijednosti kretale od 3000 do 39100 mg / kg ST. Hodson i sur. (2005) izvijestili su o prosječnoj koncentraciji Si od 320 mg / kg u zelenim, neodrvjenjelim dijelovima masline. Biljci se Si može dodati folijarno ili gnojdbom putem tla. Folijarna primjena silicijevih spojeva moguća je folijarnom primjenom silikata, (stabilizirane) silicijeve kiseline i drugih Si spojeva (Laane, 2018). U gnojivima se najčešće koristi u obliku natrijevog (Na_2SiO_3) ili kalijeva silikata (K_2SiO_3) (lo Piccolo i sur., 2021). Silicij se može koristiti za smanjenje intenziteta različitih gljivičnih oboljenja. Weerahewa i sur. (2009) posebno ističu korisnu ulogu Si u suzbijanju pepelnice (krastavac (*Cucumis sativus* L.), dinja (*Cucumis melo* L.), tikvica (*Cucurbita pepo* L.), bundeva (*Cucurbita maxima* Duch.), jagoda (*Fragaria ananassa* L.), vinova loza (*Vitis vinifera* L.)), plamenjače, sive plijesni (jagoda (*Fragaria ananassa* L.)) i plave plijesni (trešnja (*Prunus avium* L.), breskva (*Prunus persica* L.), jabuka (*Malus domestica* Borkh.), kruška (*Pyrus communis* L.), naranča (*Citrus sinensis* L.)). Pri tom je folijana primjena najučinkovitija. Mogući mehanizmi inhibicije razvoja patogena uključuju formiranje fizičkih barijera i/ili povećanje metabolizma sinteze fenola kao antimikrobnih spojeva (Cai i sur., 2009). Zajednička primjena silicija i različitih mikrobnih biognojiva poboljšava njihov učinak, te predstavljaju održivo rješenje za povećanje otpornosti biljaka na okolišne stresore (Etesami i sur., 2024). Iako su istraživanja o učinku folijarno primijenjenih Si soli na rast i razvoj masline relativno rijetka, utvrđeno je da primjena kalijeva silikata smanjuje pojavu bolesti paunova oka (*Venturia oleaginea*) (Nascimento-Silva i sur., 2019; Martos-García i sur., 2024), koja je jedna od važnijih bolesti lista masline, te da njegova primjena potiče vegetativni rast masline (Nascimento-Silva i sur., 2019). Istraživanje na mladim sadnicama masline pokazalo je i bolje usvajanje kalija (K) i dušika (N) pri primjeni Si u manjoj koncentraciji ali nakon višekratnih tremena (Martos-García i sur., 2024; Martos Garcia i sur., 2025). Također, široko poznata upotreba Si u maslinarstvu najčešće je vezana uz primjenu kaolina kao inertnog materijala koji se koristi u zaštiti masline od štetnika, prvenstveno maslinine muhe (Mark i sur., 2024). Rotondi i sur. (2022) proučavali su utjecaj kaolina i zeolitita na kemijska i senzornasvojstva maslinova

ulja primjećujući pritom promjenu karakteristične sorte voćnosti kod upotrebe kaolina ili povećanje koncentracije ukupnih fenola pri primjeni zeolita. Brito i sur. (2019) navode kaolin kao novi alat za ublažavanje učinaka abiotskog stresa kod različitih biljnih vrsta, s posebnim osvrtom na maslinu, navodeći pri tom smanjenje temperature u krošnji maslina, pozitivan utjecaj na relativni udio vode u sušnom razdoblju, gustoću i provodljivost puči, fotosintetsku aktivnost i povećanje koncentracije indol-3-octena kiseline (IAA) nakon njegove primjene. Ipak isti autori ističu kompleksnost intenziteta i interakcija različitih okolišnih čimbenika te s time povezane učinkovitosti primjene kaolina kod različitih sorti masline ili biljnih vrsta općenito. Pasković i sur. (2024) proučavali su utjecaj primjene različitih koncentracija Si na modulaciju fenolnog profila lista masline sorata 'Leccino' i 'Istarska bjelica' te su posljedično utvrdili pozitivne protutumorne učinke fenolnih ekstrakata Si tretiranog lista. S druge pak strane, folijarna primjena kalijeva silikata pozitivno je utjecala na prirod i količinu ulja kod sorte 'Leccino' dok je isti učinak izostao kod sorte 'Istarska bjelica' (Franić i sur., 2024a). Pregled recentnih istraživanja primjene Si i njegovog utjecaja na poljoprivredne kulture prikazan je u Tablici 2.

Tablica 2. Pregled recentnih istraživanja primjene silicija (Si) i njegovog utjecaja na poljoprivredne kulture

Kultura	Oblik primijenjenog Si te način primjene	Rezultat primjene na biljkama	Referenca
Avokado (<i>Persea americana</i> Mill.)	Kalij silikat (tlo, folijarno, injekcije u deblo)	Primjena putem tla poboljšala je prirod i kakvoću ploda za razliku od folijarne primjene i injektiranja u deblo	Dann i sur., 2017
Avokado (<i>Persea americana</i> Mill.)	Kalij silikat (tlo)	Veća gustoća korijena i ukupna koncentracija fenolnih spojeva kod biljaka zaraženih gljivom <i>Phytophthora cinnamomi</i>	Bekker i sur., 2014
Banana (<i>Musa spp.</i> 'Neypoova')	Kalij silikat, Kalcij silikat (folijarno, tlo)	Oba oblika i načina primjene pokazali su pozitivno djelovanje na parametre kakvoće, a folijarna aplikacija kalij silikata u 15 dnevnim intervalima se pokazala najboljom i za produljenje vijeka trajanja ploda nakon berbe	Hanumanthai ah i sur., 2015
Blitva i kelj (<i>Beta vulgaris</i> 'Cicla', <i>Brassica oleracea</i> 'Acephala')	Kalij silikat (folijarno)	Poboljšanje parametara rasta, priroda i kakvoće uz povećanu akumulaciju Si	De Souza i sur., 2019
Breskva i nektarina (<i>Prunus persica</i> L., 'Early Bomba', 'Plagold 17')	Kalij oksid i silicij oksid (folijarno)	Poboljšan prirod i kakvoća ploda te produljenje vijeka trajanja ploda nakon berbe. Nije zabilježen značajan učinak na antioksidativni kapacitet ploda u trenutku berbe, ali se on povećavao tijekom skladištenja u usporedbi s netretiranom plodu	Abidi i sur., 2023
Jabuka (<i>Malus domestica</i> 'Gala Schniga', 'Ligol' i 'Topaz')	Silicij dioksid (folijarno)	Poboljšan prirod, težina i veličina ploda, razine Fe u Cu u listu i Zn i Cu u plodu	Świerczyński i sur., 2022
Jabuka (<i>Malus domestica</i> Borkh.)	Silicij dioksid (folijarno)	U listu – povećana biosinteza ukupnih fenola, suha tvar te udio fruktoze, maltoze i Fe U mesu ploda – povećana čvrstoća ploda te udio fruktoze i sorbitola U kožici ploda – nakupljanje antocijana U mladicama – povećana biosinteza ukupnih fenola i antocijana te udio glukoze, sorbitola i maltoze.	Karagiannis i sur., 2021

Kultura	Oblik primijenjenog Si te način primjene	Rezultat primjene na biljkama	Referenca
Jagoda (<i>Fragaria ananassa</i> L.)	Natrij ortosilikat	Povećana razina topivih proteina u listu i korijenu, smanjeni udio ugljikohidrata, više razine galne, kavene i klorogenske kiseline i epikatehina te poboljšanim parametrima kakvoće ploda	Hajiboland i sur., 2018
Jagoda (<i>Fragaria ananassa</i> 'Elsanta')	Natrij silikat (hidropon)	Veća akumulacija Si i indeks slatkoće ploda bez negativnog utjecaja na parametre kakvoće i organoleptičke karakteristike, dok je primjena silicija u koncentraciji od 100 mg / L smanjila ukupne fenole i povećala ukupne flavonole	Valentinuzzi i sur., 2017
Japanska mandarina (<i>Citrus unshiu</i>)	Nano čestice Si (folijarno)	Povećan količina Si u mezofilu i povećana čvrstoća lista	Gao i Tuda, 2024
Krastavac (<i>Cucumis sativus</i> 'Jinyou 1')	Natrij silikat (hidropon + folijarno)	Poboljšani parametri rasta kroz povećano usvajanje N, sintezu klorofila i smanjenje oksidativne štete uzrokovane nitratnim stresom	Gou i sur., 2020
Krastavac (<i>Cucumis sativus</i> L.)	Kalij silikat, nano čestice Si (folijarno)	Poboljšana kakvoća ploda nakon berbe, kroz povećanu titracijsku kiselost, viši udio vitamina C te očuvanje čvrstoće tijekom skladištenja	González-García i sur., 2022
Krastavac (<i>Cucumis sativus</i> L.)	Natrij silikat (hidropon)	Ublaženi negativni učinci zaslanjenja na parametre rasta, biomasu i oksidativni stres, dok su vrijednosti fitohormona slične kontrolnim biljkama, bez zaslanjenja	Zhu i sur., 2020
Krumpir (<i>Solanum nigrum</i> L.)	Natrij silikat (hidropon)	Smanjeno usvajanje Cd i oksidativna šteta	Liu i sur., 2013a
Lampion trešnja (<i>Physalis alkekengi</i> L.)	Nano čestice Si (folijarno)	Si u koncentraciji 200 mg / L uspješno je umanjio posljedice stresa uzrokovanog zaslanjenjem prilagodbom ionske ravnoteže u biljkama	Abdi i sur., 2023
Mango (<i>Mangifera indica</i> L.)	Nano čestice Si (folijarno)	Poboljšani parametri rasta i priroda uz povećanje kakvoće i nutritivnog statusa ploda, pri čemu je doza od 150 mg / L Si dala najveće povećanje broja mladica, njihove duljine i debljine, površine lista te udjela klorofila u listu	Almutairi i sur., 2023

Kultura	Oblik primijenjenog Si te način primjene	Rezultat primjene na biljkama	Referenca
Maslina (<i>Olea europaea</i> L. 'Bashiki' i 'Shami')	Kalij silikat (folijarno)	Smanjeni su negativni učinci zaslanjenja na sadnice maslina, uz razlike među sortama, pri čemu je primjena 100 mg / L Si pokazala najbolje rezultate	Radhi i Alkarawia, 2021
Maslina (<i>Olea europaea</i> L. 'Arbequina' i 'Picual')	Ortosilicijeva kiselina (folijarno, tlo)	Folijarna primjena pokazala je bržu apsorpciju Si uz veću koncentraciju u listu. Značajno smanjenje indeksa bolesti paunovo oko (<i>Venturia oleaginea</i>) u obe sorte bez obzira na način primjene	Nascimento-Silva i sur., 2019
Maslina (<i>Olea europaea</i> L. 'Kalamata')	Nano čestice Si (folijarno)	Poboljšani prirod i masa ploda, uz smanjen postotak opadanja ploda. Smanjene su razine osmoprotektanata, uz manje oštećenje membrana. Primjena 200 mg / L Si pokazala je najbolje rezultate u uvjetima blage suše	Hassan i sur., 2022
Maslina (<i>Olea europaea</i> L.)	Ortosilicijeva kiselina + kalcij nitrat (folijarno, tlo)	Potaknut rast mladica i poboljšano usvajanje N, u uvjetima nedostatne gnojidbe N	Martos-García i sur., 2025
Maslina (<i>Olea europaea</i> L., 'Arbequina')	Ortosilicijeva kiselina (folijarno)	Si tretman poboljšao je usvajanje i translokaciju minerala, pogotovo K i N. Niska doza od 10 mg / L Si povećala je gustoću i veličinu stomata	Martos-García i sur., 2024
Maslina (<i>Olea europaea</i> L. 'Istarska Bjelica', 'Leccino')	Kalij silikat (folijarno)	Pozitivan utjecaj na morfološke karakteristike ploda, značajan utjecaj Si na sastav masnih kiselina, apigenin, fenolne kiseline i flavonoide u maslinovu ulju. Povećanje koncentracije Si bez utjecaja na Ca, Mg, Fe, Zn i Na. Pozitivan utjecaj na prirod i količinu ulja kod sorte 'Leccino'	Franić i sur., 2024a
Maslina (<i>Olea europaea</i> L. 'Istarska Bjelica', 'Leccino')	Kalij silikat (folijarno)	Tretman s 2,2 g / L Si rezultirao je najvišim razinama sekoiridoida, flavonoida i jednostavnih fenola u listu masline. Sve testirane stanice raka bile su osjetljivije na tretman fenolima izoliranim iz biljaka tretiranih Si u usporedbi s onima bez dodatka Si. Bez promjene koncentracije K, Ca, Mg, Cu, Zn i I	Pasković i sur., 2024

Kultura	Oblik primijenjenog Si te način primjene	Rezultat primjene na biljkama	Referenca
Maslina (<i>Olea europaea</i> L. 'Correggiolo')	Kaolin / zeolitit	Promjena karakteristične sortne voćnosti kod upotrebe kaolina. Povećanje koncentracije ukupnih fenola pri primjeni zeolita	Rotondi i sur. 2022
Menta (<i>Mentha spicata</i>)	Natrij silikat (tlo)	Povećan prirod eteričnog ulja, biomase, fotosinteze i udjela klorofila, te količine N, P, K i S. Kakvoća eteričnih ulja je povećana, uključujući slatki cvjetni miris te je povećana antioksidativna i antibakterijska aktivnost	Xu i sur., 2024
Paprika (<i>Capsicum annuum</i> L.)	Nano čestice Si (hidropon)	Povećan je udio klorofila, likopena i glutathion-peroksidaze u listu, dok je u plodovima povećana enzimatska aktivnost i koncentracije ukupnih fenola, flavonoida, glutathiona, β -karotena i karotenoida, u biljkama u uvjetima zaslanjenja	González-García i sur., 2021
Proso, afrički (<i>Pennisetum glaucum</i> , <i>Pennisetum glaucum</i> $\times$ <i>P. purpureum</i>)	Kalij silikat (tlo)	Povećana količina Si uz smanjeno usvajanje Cd u biljkama izloženima stresu uslijed visokih koncentracija Cd	Dong i sur., 2019
Rajčica (<i>Solanum lycopersicum</i> L.)	Natrijev silikat (hidropon, folijarno)	Povećani parametri rasta, smanjen oksidativni stres uzrokovan toplinom, putem stimulacije antioksidativnog obrambenog mehanizma, te povećana koncentracija klorofila i karotenoida	Khan i sur., 2020
Ranocvjetna barica i cikorijska (<i>Barbarea verna</i> , <i>Chichorium intybus</i>)	Kalij silikat (folijarno)	Poboljšani parametri rasta, smanjen gubitak vode nakon berbe i povećana akumulacija Si	Garcia Neto i sur., 2022
Riža (<i>Oryza sativa</i> L. 'Zhonghua 11')	Natrij silikat (kultura stanica)	Smanjen unos Cd u stanicama, uz sukcesivnu depoziciju Si i Cd u staničnim stijenkama	Liu i sur., 2013b
Riža (<i>Oryza sativa</i> L. 'Wushan Simiao')	Nano čestice Si (folijarno)	Folijarna aplikacija Si smanjila je toksičnost B u sadnicama smanjujući translokaciju.	Riaz i sur., 2022

Kultura	Oblik primijenjenog Si te način primjene	Rezultat primjene na biljkama	Referenca
Riža (<i>O. sativa</i> L., 'Shiroodi')	Natrij silikat + cinkov sulfat (hidropon)	Povećani parametri rasta vegetativnih i generativnih organa, neovisno o razinama Zn. Povećane količine Zn, Ca, K, P i B pri koncentracijama Zn u otopini do 50 µg / L	Mehrabanjo- ubani i sur., 2015
Sapota (<i>Manilkara achras</i> Mill. 'Forsberg')	Natrij silikat, kalcijski silikat (folijarno, tlo)	Najviši parametri (masa, duljina, promjer, volumen, prirod i vijek trajanja nakon berbe) zabilježeni su pri folijarnoj primjeni 8 ml / L natrijeva silikata, uz najveće količine N, P, K i Si u listu	Lalithya i sur., 2014
Tikvice (<i>Cucurbita pepo</i> L.)	Monosilikatna kiselina (folijarno)	U uvjetima optimalnog navodnjavanja, primjena Si je povećala, a u uvjetima suše smanjila koncentraciju ukupnih slobodnih aminokiselina	Salim i sur., 2021

2.3. Biofortifikacija biljaka selenom i silicijem

Biofortifikacija je agronomska praksa koja omogućuje povećanje apsorpcije i akumulacije specifičnih hranjivih tvari u biljkama, a također ima za cilj izazvati ili pojačati optimalne odgovore na vanjski podražaj (Trejo-Téllez i sur., 2023).

Korištenje tretmana biostimulatorima (poput Se i Si) u biljkama ima za cilj poboljšanje nutritivne kakvoće biljnih namirnica. Posljednjih godina predlaže se korištenje biofortificiranih poljoprivrednih proizvoda kao moguća strategija za povećanje unosa određenih mikronutrijenata kod ljudi (De Bruno i sur., 2020). Tako biofortifikacija Se ima prednost u odnosu na izravnu nadoknadu selena u prehrani, jer se anorganski selen koji apsorbira biljka pretvara u organske oblike veće bioraspoloživosti te se dobro apsorbira iz prehrambenih namirnica.

Biljke su glavni izvor selena (Se) u prehrani ljudi i hranidbi životinja. Nedostatak selena (Se) u prehrani predstavlja značajan globalni problem koji može dovesti do ozbiljnih zdravstvenih posljedica. Procjenjuje se da nedovoljan unos selena utječe na do 1 milijardu ljudi diljem svijeta (Jones i sur., 2017). U Kini i Rusiji su otkrivene endemske bolesti, Keshanova bolest, kardiomiopatija, te Kashin-Beckov osteoarthritis, a koje su izravno povezane s nedostatkom selena u ljudskoj prehrani. U Finskoj se od 1960-ih koristi biofortifikacija usjeva Se u hranidbi životinja i prehrani ljudi kao preventiva zbog niskog udjela Se u tlima (Rengel i sur., 1999). Nakon dvadeset godina istraživanja primjene Se na finskim usjevima, Apsila (2005) je zaključio da je upravo natrijev selenat primijenjen folijarno, najprikladniji način biofortifikacije Se.

U ljudskom organizmu nedostatak selena može dovesti do bolesti endokrinog, koštano-mišićnog, kardiovaskularnog, imunološkog, reproduktivnog i živčanog sustava. Novija istraživanja ukazuju da dovoljne količine Se u organizmu mogu minimalizirati rizik od pojedinih vrsta kancerogenih oboljenja, moguće muške neplodnosti, virusnih infekcija, promjene u raspoloženju i kardiovaskularnih bolesti (Martens i sur., 2015). Preporučeni unos selena za odrasle različit je za žene i muškarce, i razlikuje se diljem svijeta. Za muškarce se kreće od 40 µg / dan prema preporuci Svjetske zdravstvene organizacije (WHO) do 85 µg / dan u Australiji. Za žene se kreće od 30 µg / dan prema preporuci WHO do 70 µg / dan u Australiji. WHO je izračunao osnovnu potrebu za unosom selena (količinu potrebnu za sprječavanje patološki i klinički značajnih znakova prehrambene neadekvatnosti) te je preporučena minimalna vrijednost unosa selena 21 µg / dan za muškarce i 16 µg / dan za žene dok se 400 µg dnevno smatra toksičnom koncentracijom za oba spola (Thomson i sur., 2004). Kratkotrajni unos visokih razina Se može uzrokovati mučninu, povraćanje i dijareju. Ako je prekomjerna

konzumacija kronična, može dovesti do specifične bolesti zvane selenoza, kao i oštetiti kardiovaskularni, gastrointestinalni, neurološki i hematološki sustav (Puccinelli i sur., 2017). Prethodna istraživanja vezana za Se, a provedena u Hrvatskoj su determinirala subadekvatne razine Se u voću i žitaricama proizvedenima u istočnoj Hrvatskoj (Klapec i sur., 2004). Također su pokazala da je prosječni dnevni prehrambeni unos Se u istočnoj Hrvatskoj neadekvatan te iznosi 27,3 µg / dan (Klapec i sur., 1998).

Osim pozitivnih učinaka pojedinačnih folijarnih tretmana Se i Si, brojna istraživanja pokazala su da kombinirana biofortifikacija ovim elementima inducira fitohormonalne i antioksidativne mehanizme stresa u raznim biljkama (Kapoor i sur., 2023). Autori su istaknuli da interakcija Se i Si aktivira slične signalne puteve u mnogim biljkama, iako njihova učinkovitost varira među vrstama.

Također, pokazano je da folijarna primjena nano čestica Se ili Si ili folijarna primjena K silikata povećava proizvodnju fenola kod jagoda (*Fragaria ananassa* L.) u stresnim uvjetima (Zahedi i sur., 2024) ili koncentraciju fenola u listu maslina uzgajanih u poljskim uvjetima bez navodnjavanja (Pasković i sur., 2024). Fenoli su poznati po svojim antioksidativnim svojstvima i značajnoj ulozi u ljudskoj prehrani. Njihova prisutnost u voću, povrću i drugim namirnicama doprinosi zaštiti stanica od oksidativnog stresa, smanjujući rizik od kroničnih bolesti poput kardiovaskularnih oboljenja, raka i neurodegenerativnih poremećaja (Manach i sur., 2004). U biljkama, fenoli imaju ključnu ulogu u metaboličkoj plastičnosti, odnosno sposobnosti određene vrste da prilagodi primarni i sekundarni metabolizam kako bi se aklimatizirala (i potencijalno adaptirala) na izrazito različite uvjete okoliša. Globalne klimatske promjene nameću mediteranskim regijama općeniti porast temperatura i pad količine oborina, uz veću učestalost ekstremnih klimatskih događaja poput toplinskih valova i kasnih proljetnih mrazeva. Visoka solarna radijacija, koja često dovodi do stresa, predstavlja prvi izazov s kojim se biljke suočavaju u većini mediteranskih područja. Sposobnost apsorpcije kraćih valnih duljina sunčeve svjetlosti prisutna je kod većine fenola, kao i upijanje UV-A i UV-B zračenja (Di Fernando i sur., 2014). Također, fenoli aktiviraju mrežu događaja, uključujući morfogenezu izazvanu stresom, koja štiti biljke od daljnjih i neočekivanih oštećenja različitog podrijetla. Agati i sur. (2012) pretpostavljaju da signali koji aktiviraju biosintezu flavonoida uključuju drastične promjene u homeostazi ROS-a što objašnjava vremensku korelaciju između biosinteze flavonoida i događaja oksidativnog stresa. Di Ferdinando i sur. (2014) zaključuju da fenoli pokazuju veliku sposobnost sprječavanja nastanka ROS-a, neutraliziranja ROS-a nakon što se formiraju te preciznog reguliranja ključnih koraka staničnog rasta i diferencijacije (Manach i sur., 2004).

Do sada je većina studija zajedničke biofortifikacije Se i Si provedena na žitaricama i povrtnim kulturama (Tablica 3). Prema dostupnoj literaturi, prethodna istraživanja nisu proučavala učinke folijarne primjene i Se i Si na vremensku varijaciju važnih sekundarnih metabolita u listu masline. Pregled istraživanja kombinirane primjene Se i Si i njihovog utjecaja na ostale poljoprivredne kulture prikazan je u Tablici 3.

Tablica 3. Pregled recentnih istraživanja primjene selena (Se) i silicija (Si) i njihovog utjecaja na poljoprivredne kulture

Kultura	Oblik primijenjenih Se i Si te način primjene	Rezultat zajedničke primjene na biljkama	Referenca
Bijela kopriva (<i>Boehmeria nivea</i> L. 'Gaud')	Natrij selenit + natrij silikat (hidropon)	Sinergistički učinak smanjenjem razine malondialdehida i povećanjem aktivnosti enzimatskih i neenzimatskih antioksidanata, suhe mase izdanaka i korijena biljaka pod stresom uzrokovanim Cd	Tang i sur., 2015
Datulja (<i>Phoenix dactylifera</i> L.)	Natrij selenit + kalij silikat (folijarno)	Sinergistični učinak na povećanje lisne površine, klorofil, udio N, P i K, prirod i kakvoću ploda	El-Kareem i sur., 2014
Jagoda (<i>Fragaria ananassa</i> Duch.)	Nano čestice Se + nanočestice Si (folijarno)	Sinergistički utjecaj na očuvanje fotosintetskih pigmenata i povećanje ugljikohidrata, prolina, učinkovitosti korištenja vode, indeksa stabilnosti membrana, relativnog udjela vode i suhe mase, kod biljaka u uvjetima suše	Zahedi i sur., 2020
Kineski kupus (<i>Brassica campestris</i> L. ssp.)	Natrij selenit + natrij silikat (hidropon)	Smanjena koncentracija Cd u ksilemu, simplastu i apoplastu uz povećanje Cd u staničnim stijenkama korijena. Također, povećan udio suhe tvari 44 % u stabljici i 41 % u korijenu.	Wu i sur., 2017
Krastavac (<i>Cucumis sativus</i> L.)	Natrij selenit + natrij silikat (folijarno)	Poboljšani parametri rasta, povećani prirod, povećana razina topivih šećera i aminokiselina, te koncentracija flavonoida i akumulacija Se	Hu i sur., 2022
Kukuruz (<i>Zea mays</i> L.)	Natrij selenit + silicijska kiselina (hidropon)	Povećana suha masa biljaka, uz smanjenje ulaska Na iona u korijenje u uvjetima zaslanjenja	Xu i sur., 2021
Leća (<i>Lens culinaris</i> Medik.)	Natrij selenat + natrij silikat (tlo + folijarno)	Kombinirana primjena pokazala se najučinkovitijom u smanjenju negativnih učinaka toplinskog stresa	Sita i sur., 2022

Kultura	Oblik primijenjenih Se i Si te način primjene	Rezultat zajedničke primjene na biljkama	Referenca
Mirisna riža (<i>Oryza sativa</i> L. 'Xiangyaxiangzhan' 'i' 'Yuxiangyouzhan')	Rudni Se + silicij dioksid (folijarno)	Povećani prirod i suha tvar, antioksidativna svojstva i parametri kakvoće. Povećana količina Se u jednoj sorti i smanjen udio polijeganja biljaka u odnosu na tretman bez Si	Liu i su., 2020
Običan grah (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.)	Nano čestice Se + nano čestice Si (folijarno)	Učinkovito suzbijeni biljni patogeni, poboljšana fotosinteza i aktivnost antioksidativnih enzima, bez sinergističkog efekta	Taha i sur., 2023
Origano (<i>Origanum vulgare</i> L.)	Natrij selenat + kalij silikat (folijarno)	Kombinirana primjena pokazala se najučinkovitijom u ublažavanju posljedica stresa uzrokovanog sušom, značajno poboljšavajući otpornost biljke poboljšavajući fiziološka svojstva i koncentraciju fenolnih spojeva.	Mahdavi Ardakani i sur., 2021
Pšenica (<i>Triticum aestivum</i> L. 'JB Asano')	Natrij selenit + natrij silikat (hidropon)	Sinergistički učinak kroz povećanu biomasu, parametre rasta, koncentraciju proteina, aktivnost / udio antioksidansa i smanjenje oksidativnog stresa i koncentracije S u biljkama izloženima stresu uslijed visokih koncentracija Cd	Manzoor i sur., 2023
Pšenica (<i>Triticum aestivum</i> L.)	Se + Si (folijarno)	Kombinirana primjena je najučinkovitija u otklanjanju toksičnih posljedica zaslanjenja kroz poboljšanje fotosintetskih karakteristika, brzine respiracije, udjela klorofila, aktivnosti antioksidativnih enzima te razina osmoprotektanata	Sattar i sur., 2017
Pšenica (<i>Triticum aestivum</i> L.)	Se + Si (folijarno)	Sinergistični učinak kroz povećanje antioksidativne enzimske aktivnosti, prateći pozitivan utjecaj na parametre rasta, fotosintezu i udio klorofila kao i zadržavanje vode i stupanj transpiracije u sušnim uvjetima	Sattar i sur., 2019
Pšenica (<i>Triticum aestivum</i> L. 'Misr3')	Natrij selenit + natrij silikat (folijarno)	Sinergistični utjecaj kroz poboljšan rast, fiziološka svojstva i prirod pšenice, uz povećanu masu biljke, stabilnost membrane, udio vode, šećera, prolina i antioksidansa u uvjetima zaslanjenja	Taha i sur., 2021
Pšenica (<i>Triticum aestivum</i> L. 'Puxing 5')	Nano čestice Se + nano čestice Si (namakanje sjemena, oblaganje sjemena, tlo, folijarno)	Sinergistični učinak na aktivnost antioksidativnih enzima i regulaciju ekspresije gena povezanih s Cd kako bi zaštitila biljka od stresa uzrokovanog Cd, ali bez sinergističnog učinka na usvajanje Cd	Wu i sur., 2024

Kultura	Oblik primijenjenih Se i Si te način primjene	Rezultat zajedničke primjene na biljkama	Referenca
Rajčica (<i>Solanum lycopersicon</i> L.)	Natrij selenit + natrij silikat (folijarno)	Sinergistički učinak na parametre rasta i priroda ali bez sinergističnog utjecaja na poboljšanje kakvoće	Hu i sur., 2023
Riža (<i>Oryza sativa</i> L.)	Nano čestice Se + nano čestice Si (namakanje, folijarno)	Sinergistički učinak na rast i prirodu uz smanjenje učinka zasljenjenja	Badawy i sur., 2021
Riža (<i>Oryza sativa</i> L.)	Natrij selenat + nano čestice Si (folijarno)	Smanjena akumulacija Cd, poboljšana fotosintetska sposobnost, ali bez sinergijskog učinka	Gao i sur., 2018
Riža (<i>Oryza sativa</i> L.)	Se + Si (folijarno)	Sinergistički učinak na parametre rasta, prirodu i kvalitativna svojstva. Smanjen gubitak vode i povećan udio klorofila biljaka u sušnim uvjetima	Ghouri i sur., 2021
Riža (<i>Oryza sativa</i> L.)	Natrij selenit + natrij metasilikat (hidropon)	Snažan sinergistički učinak u otklanjanju posljedica toksičnosti Cd putem povećanja razina glutatona i fitokelatina i inhibiciju transporta Cd iz korijena	Huang i sur., 2021
Riža (<i>Oryza sativa</i> L.)	Nano čestice Se + nano čestice Si	Sinergistički učinak zajedničke primjene, smanjena akumulacija Cd i Pb za 62 odnosno 52 %. Poboljšana je priroda i kakvoća zrna te najveće povećanje koncentracije Se	Hussain i sur., 2020
Riža (<i>Oryza sativa</i> L.)	Natrij selenit + tetraetil ortosilikat (folijarno)	Smanjena akumulacija Cd, povećan prirodu i poboljšana aktivnost antioksidativnih enzima, ali bez sinergističkog učinka	Li i sur., 2022b
Riža (<i>Oryza sativa</i> L.)	Nano čestice Se + nano čestice Si (folijarno)	Povećana sinteza proteina i udio klorofila. Smanjen oksidativni stres i oštećenja uzrokovana Cd+Pb onečišćenim tlom. Smanjena transkripcija gena povezanih s prijenosom Cd.	Wang i sur., 2020
Slatki pelin (<i>Artemisia annua</i> L.)	Natrij selenit + nano čestice Si	Sinergistički učinak kroz povećanje udjela sekundarnih metabolita: artemizina ketona, artemizina i eukaliptola. Smanjenje udjela kamfora te koncentracije Ca, Mg, K, B, Cu, Fe i Mn u listu.	Golubkina i sur., 2022
Smeđa riža (<i>Oryza sativa</i> L. 'Changliangyou 772')	Nano čestice Se + Si (folijarno)	Sinergistički efekt vidljiv u poboljšanoj kvaliteti zrna riže i smanjenoj akumulaciji Cd, u biljkama izloženima stresu uslijed visokih koncentracija Cd	Li i sur., 2020

2.4. Maslina

Rod *Olea* uključuje najmanje 30-35 vrsta koje pripadaju porodici Oleaceae i potporodici Oleoideae ($x=23$) te je maslina (*Olea europea* L.), kao kultivirana autohtona biljna vrsta karakteristična za područje Mediterana, tropsku i centralnu Aziju i različite dijelove Afrike, zastupljena sa više od 2600 sorata od kojih mnogi mogu biti i različiti ekotipovi (Therios, 2009). Na sortnoj listi Republike Hrvatske (RH), prema aktualnim podacima, nalazi se 28 sorti masline od koji uz domaće sorte dio čine i inducirane sorte masline (HAPIH, 2025). Među njima, 'Leccino' je jedna od najzastupljenijih introduciranih sorti maslina u nasadima na području RH (Vuletin Selak i sur., 2009). 'Leccino' je autohtona talijanska sorta porijeklom iz Toskane te jedna od najvažnijih talijanskih sorti masline (Petrucelli i sur., 2020). Sorta 'Leccino' rasprostranjena je diljem svijeta, uključujući Sjedinjene Američke Države, Kinu i Argentinu, a ulje je posebno cijenjeno zbog svojih organoleptičkih svojstava i visokog udjela fenola (Vuletin Selak i sur., 2009; Therios, 2009; Camposeo i sur., 2021; Šarolić i sur., 2014; Zhang i sur., 2022). Prikaz najvažnijih obilježja sorte 'Leccino' i njena usporedba s ostalim najznačajnijim sortama u RH prikazan je u Tablici 4.

Općenito, 'Leccino' se smatra sortom koja ima viski postotak ukorjenjivanja reznica, visoku otpornost na hladnoću ali je osjetljiva na zaslanjenost te je dobar oprašivač većem broju različitih sorata poput 'Picual', 'Ascolana Tenera' i drugih (Therios, 2009).

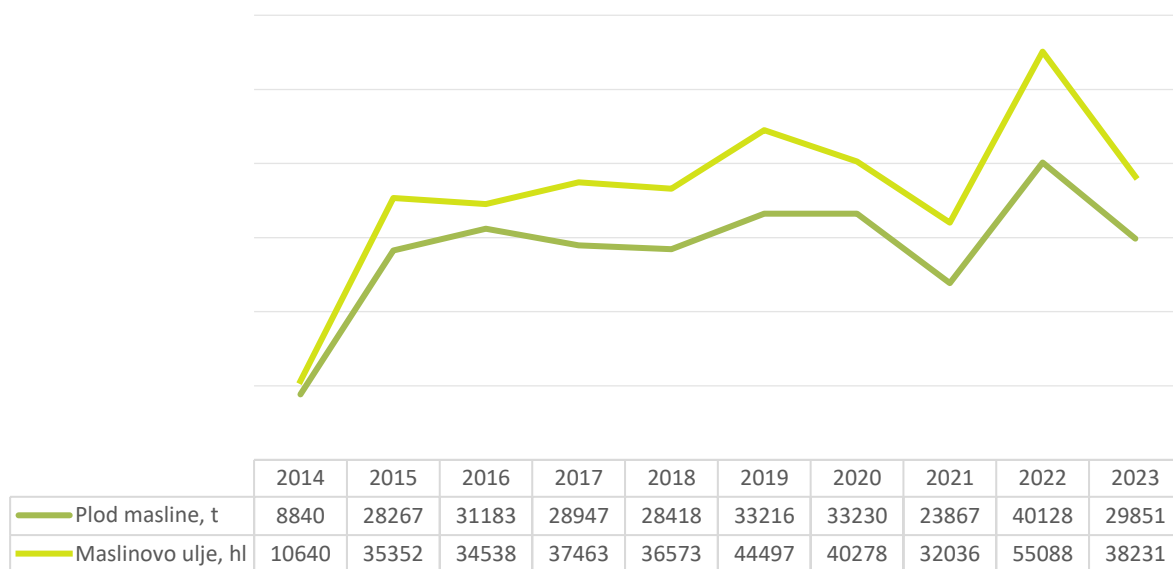
Tablica 4. Najznačajnije sorte masline u Republici Hrvatskoj i njihova obilježja, prema navodima autora*

	Stablo			List		Cvat		Plod		Agronomске karakteristike			
	Bujnost	Oblik rasta	Gustoća krošnje	Oblik lista	Duljina lista	Širina lista	Duljina cvata	Broj cvjetova	Masa ploda	Oblik ploda	Tip oplodnje	Rodnost	Otpornost na hladnoću
'Drobnica'	Srednja	Uspravan	Srednja	Eliptično-lancetast	Srednja	Srednja	Srednja	Mali	Srednja	Jajolik	Djelomično samooplodna	Visoka, stalna	Osjetljiva do vrlo otporna
'Istarska bjelica'	Jaka	Uspravan	Gusta	Eliptično-lancetast	Duga	Srednja	Srednja	Srednji	Srednja	Jajolik	Djelomično samooplodna	Visoka, stalna	Otporna
'Leccino'	Jaka	Povijen	Gusta	Eliptično-lancetast	Srednja	Srednja	Kratka	Srednji	Srednja	Jajolik	Djelomično samooplodna	Visoka, stalna	Otporna
'Levantinka'	Jaka	Raširen	Gusta	Eliptičan	Duga	Široka	Srednja	Srednji	Srednja	Jajoliko-izdužen	Djelomično samooplodna	Visoka, stalna	Vrlo osjetljiva
'Lastovka'	Srednja	Raširen	Srednja	Eliptičan	Kratak	Srednja	Srednja	Mali	Srednja	Izdužen	Stranooplodna	Visoka, stalna	Vrlo osjetljiva
'Oblica'	Srednja	Raširen	Rijetka	Lancetast	Srednja	Srednja	Srednja	Srednje	Velika	Sferičan	Djelomično samooplodna	Srednja, alternativna	Otporna
'Rošinjola'	Srednja	Raširen	Gusta	Eliptičan	Kratak	Srednja	Dug	Mali	Srednja	Jajolik	-	-	-

*kompilacija literaturnih navoda autora (Strikić i sur., 2011; Pasković i sur., 2020; Lukić i sur., 2020)

Prema podacima Komisije Europske Unije (EU), na području EU je 4.6 milijuna ha pod maslinom od čega 8 EU zemalja prelaze prag od 1000 ha. Tako je Španjolska zastupljena s 55 % od ukupne površine na kojoj se uzgaja maslina, Italija s 23 %, Grčka 15 %, Portugal 7 %, dok ostale zemlje koje uključuju Francusku, Hrvatsku, Cipar i Sloveniju ukupno čine 1 % od navedene ukupne površine EU maslinika (Eurostat, 2025).

U godini provođenja ovog istraživanja, 2021. godini, maslina se u Hrvatskoj uzgajala na površini od 19 940 ha dok se u 2023. godini uzgajala na 20 787 ha. Unatoč navedenom, Hrvatska ne proizvodi dovoljne količine maslinova ulja za domaću potrošnju te se potrebne količine namiruju iz uvoza, u 2021. samodostatnost u proizvodnji maslinova ulja iznosila je 41,6 % (Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i ribarstva, 2023). Cijena ekstra djevičanskog maslinova ulja bilježi pozitivan trend u svim zemljama EU dok su u RH trenutno prosječno više za skoro 36 % od Eu prosjeka. U razdoblju 2018. - 2023. sektor maslina i maslinova ulja u ukupnoj vrijednosti poljoprivredne proizvodnje RH u prosjeku sudjeluje s 1,8 % (Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i ribarstva, 2024). Količina i dinamika proizvedenog ploda masline i maslinova ulja, u posljednjih 10 godina, prema podacima Hrvatskog zavoda za statistiku (2024) prikazana je u Grafikonu 1.



Grafikon 1. Proizvodnja ploda maslina i maslinova ulja u Republici Hrvatskoj od 2014. do 2023. (Hrvatski zavod za statistiku, 2024)

Oko 96 % maslina u RH je u vlasništvu obiteljskih gospodarstava s u prosjeku više od 100 stabala maslina. Kao podrška maslinarskoj proizvodnji, u RH je oko 160 uljara (Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i ribarstva, 2021).

2.4.1. Mineralni sastav lista masline

Maslina (*Olea europaea* L.) se smatra biljnom vrstom koja ima toleranciju na nisku plodnost tla bolju od gotovo svih voćnih vrsta te koja podnosi širok raspon pH-vrijednosti tla čime je pogodna za uzgoj na različitim terenima (Therios, 2009). Ipak, kao i drugim voćnim vrstama, maslini su potrebne odgovarajuće količine esencijalnih makro i mikroelementata te su optimalne koncentracije duška (N), fosfora (P), kalija (K), kalcija (Ca), magnezija (Mg), sumpora (S), željeza (Fe), bora (B), mangana (Mn), cinka (Zn), bakra (Cu) i molibdena (Mo) nužne za optimalnu produktivnost masline (Connor i Ferreres, 2005; Marčelić i sur., 2023). Naime, uvriježeno mišljenje da maslini nije potrebna gnojdba zbog dobro razvijenog korijenovog sustava dovodi do redovite pojave alternativne rodosti pri njenom uzgoju (Therios, 2009). Uzimajući u obzir da je analiza tla učinkovit alat za determinaciju ekstremnih deficitarnih (N, P, K, Fe i B) ili toksičnih razina nekih elemenata (Na, Cl, B) kao i da pH-vrijednost tla sama po sebi može predvidjeti dostupnost pojedinih esencijalnih elemenata, kao što su Mn ili Fe, najbolja mjera za određivanje ishranjenosti biljke i potrebe za gnojidbom je folijarna analiza lista (Connor i Ferreres, 2005). Literaturno dostupne vrijednosti deficitarnih, optimalnih i / ili toksičnih vrijednosti pojedinih biogenih elemenata u listu masline prikazane su u Tablici 5A, integrirajući pri tom dostupne podatke o njihovoj optimalnoj koncentraciji tijekom ljetnog ili zimskog mirovanja vegetacije od različitih autora dok su prosječne vrijednosti koncentracija pojedinih biogenih elemenata u listu masline na području Mediterana, ovisno o roku uzorkovanja navedene u Tablici 5B. Unatoč rastućem broju istraživanja o ishranjenosti masline i učinku gnojidbe na koncentraciju elemenata u listu različitih sorata u našim agroekološkim uvjetima (Pošćić i sur., 2019; Pošćić i sur., 2020; Pasković i sur., 2020; Lukić i sur. 2020; Marčelić i Vidović i sur., 2022; Polić Pasković i sur., 2023; Pasković i sur., 2024; Franić i sur., 2024b) još uvijek nedostaju istraživanja na svjetskoj razini o reakcijama sorata na ishranu masline (Therios, 2009). Fernandez Escobar i sur. (1999) pratili su koncentracije glavnih elemenata tijekom rodni i nerodni godina u jednogodišnjem, dvogodišnjem i trogodišnjem listu masline te su općenito za sortu 'Picual' došli do zaključka da se njihove koncentracije razlikuju u listu iz tekuće vegetacije (mladom listu) u usporedbi s listom iz prethodnih vegetacija (starom listu) uzorkovanom iz središnjeg dijela mladice (mladi list) ili iz dijela mladica koji je u prethodnim sezonama predstavljalo središnji dio mladice (stari list). Pri tome isti autori navode da su koncentracije N, P, K, B i Zn bile više u mladom listu dok su koncentracije Ca, Mg, Mn, Cu i Fe pokazale više koncentracije u starom listu.

Tablica 5. Koncentracije pojedinih biogenih elemenata u listu masline (*Olea europea* L.) na području Mediterana

A) Literaturno navedene deficitarne (DEF), optimalne (OPT) i / ili toksične (TOKS) te minimalne (MIN), prosječne (PR) i maksimalne (MAKS)

Vrijeme uzorkovanja		Ljetni period						Zimsko mirovanje					
Citirano prema		Connor i Fereres, 2005			Sotiropoulos i sur., 2023			Therios, 2009			Bouat, 1968 (citirano prema Lasram i Tnani, 1992)		
		DEF	OPT	TOKS	DEF	OPT	TOKS	DEF	OPT	TOKS	MIN	PR	MAKS
Makroelementi (g / kg)	Fosfor	0,5	1-3	-	<0,5	1-3	>3,4	<0,7	0,9-1,1	1,4	5	1,2	3,4
	Kalij	<4	>8	-	<4	8-10	>16,5	<5	7-9	>11	2,2	8	16,5
	Kalcij	3	>10	-	6	10-14,3	>31,5	<5	10-25	-	5,6	14	32
	Magnezij	0,8	>1	-	<0,8	1-1,6	>6,9	<0,7	1-3	>3	0,8	1,6	6,9
	Sumpor	-	-	-	<0,2	0,8-1,6	>3,2	<0,5	1-2,5	-	0,2	1,2	2,8
Mikroelementi (mg / kg)	Željezo	-	-	-	<40	90-124	>460	-	50-150	-	40	124	460
	Mangan	-	>20	-	<5	20-36	>164	-	50-150	-	5	36	164
	Cink	-	10-30	-	<8	10-24	>84	-	10-30	-	4	24	84
	Bakar	-	>4	-	<1,5	4-9	>78	-	5-20	-	1,5	9	78
	Bor	<14	19-150	185	<14	19-150	185	-	20-50	-	2	12	25
	Molibden	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Korisni elementi (mg / kg)	Natrij	-	-	>2000	-	-	>2000	-	-	-	-	-	-
	Selen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Silicij	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

B) Prosječne vrijednosti ovisno o roku uzorkovanja

	Vrijeme uzorkovanja	X mj.	X mj.	III mj.	X mj.	III mj. IV mj.	X mj.	I mj.	III mj.	X mj.	I mj.	III mj.	IV mj.	IV mj.
	Citirano prema	Pasković i sur., 2024	Polić Pasković i sur., 2023		Vidović i sur., 2022	Franić i sur., 2024b	Pasković i sur., 2020			Lukić i sur., 2020			de Oliveira i sur., 2023	de Oliveira i sur., 2024
Makroelementi (g / kg)	Fosfor	-	1,7	1,5	2,7	1,10	1,4	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2	2,1	1,4
	Kalij	12	6,1	4,2	11	7,3	7,5	6,4	5,3	6,9	5,7	3,7	11	9,8
	Kalcij	22	18	20	13	16	20	19	18	26	27	19	9,9	11
	Magnezij	2,4	1,0	1,0	0,9	1,5	8,5	9,6	9,6	1,4	1,7	1,6	1	1,4
	Sumpor	-	-	-	-	1,4	-	-	-	-	-	-	-	1,4
Mikroelementi (mg / kg)	Željezo	-	80	60	29		86	79	66	80	84	74	26	92
	Mangan	-	42	43	44	42	64	43	57	62	46	55	50	50
	Cink	14	25	22	-	13	22	23	25	25	27	28	27	-
	Bakar	6,6	23	81	19	24	20	10	10	23	45	58	7,5	8,0
	Bor	-	22	15	15	11	23	13	16	23	16	19	20	-
	Molibden	-	-	-	1,1	0,4	-	-	-	-	-	-	<0,3	<3
Korisni elementi (mg / kg)	Natrij	-	610	290	58	-	-	-	-	-	-	-	100	53
	Selen	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,4	<3
	Silicij	123	-	-	142	73	-	-	-	-	-	-	330	-

Ipak, uspoređujući listove različite starosti zamijećene su male razlike u ukupnoj količini P, K, Zn i B po listu (Fernandez Escobar i sur., 1999). U Tablici 6. prikazane su prosječne koncentracije pojedinih biogenih elemenata u mladica različitih biljaka te višegodišnje prosječne koncentracije u listu masline s obzirom na starost lista masline.

Tablica 6. Prosječne koncentracije pojedinih biogenih elemenata u mladicama različitih biljaka te višegodišnje prosječne koncentracije u listu masline s obzirom na starost lista

		Višegodišnje prosječne koncentracije		
Citirano prema		Marschner, 2023	Connor i Fereres, 2010	
		Prosječno u mladicama biljaka	Ovogodišnji list masline	Prošlogodišnji list masline
Makroelementi (g / kg)	Fosfor	2	1,5	1,1
	Kalij	10	6	4
	Kalcij	5	30	45
	Magnezij	2	1,2	1
	Sumpor	1	-	-
Mikroelementi (mg / kg)	Željezo	100	35	22
	Mangan	50	40	32
	Cink	20	17	15
	Bakar	6	60	50
	Bor	20	32	30
	Molibden	0,1	-	-
Korisni elementi (mg / kg)	Natrij	-	-	-
	Selen	2-4000	-	-
	Silicij	1-100	-	-

2.4.2. Metaboliti lista masline

List masline važan je nusproizvod u uzgoju maslina. Smatra se da prosječno 10 % ukupne mase priroda čini upravo list masline (Novoselić i sur. 2023). Nadalje, list masline čini značajan udio u ukupnoj biljnoj masi preostaloj nakon rezidbe. Espeso i sur. (2021) navode da do 25 % ukupne suhe tvari ostataka rezidbe masline čini upravo list. Zbog svojih kemijskih svojstava, s naglaskom na sekundarne metabolite, zanimljiv je u različitim privrednim granama od prehrambene do farmaceutske industrije te se tako upotrebljava kao farmaceutik, nutraceutik ili kao i konzervans kod čuvanja hrane (Pasković i sur., 2020). Infuzije odnosno „čajevi“ od lista masline poznate su još od antičkih vremena te su se kroz stoljeća koristi u narodnoj medicini (Majetić Germek i sur., 2021). Upravo sastav i koncentracija sekundarnih metabolita značajni su za ljekovita svojstva lista masline (Talhaoui, 2015). Različita istraživanja potvrdila su da spojevi iz lista masline ili njegovih ekstrakata imaju antioksidativno, antimikrobno, hipoglikemijsko, antihipertenzivno ili protu tumorsko djelovanje (Lukić i sur., 2020; Pasković i sur., 2020; Pasković i sur., 2024).

Biosinteza fenola u biljkama, uključujući maslinu (*Olea europaea* L.), usko je povezana sa šikiminskim putem i metabolizmom fenilpropanoida. Ovi metabolički putevi ključni su za sintezu aromatičnih aminokiselina (AAA), uključujući fenilalanin (Phe), tirozin (Tyr) i triptofan (Trp) (Ryan i sur., 2002). Phe i Tyr izravno ili neizravno sudjeluju u biosintezi gotovo svih fenolnih spojeva prisutnih u maslini, koji imaju ključne uloge u obrani biljke od abiotskih i biotskih stresova (Alagna i sur., 2012). S druge strane, Trp sudjeluje u sintezi IAA, fitohormona koji regulira različite aspekte rasta, razvoja kao i alternativne rodnosti masline (Tronosco i sur., 2008). IAA također ima utjecaj na biosintezu fenolnih spojeva, što dodatno potvrđuje povezanost ovih metaboličkih procesa (Solano i sur., 2023).

Šikiminski put prisutan je isključivo u mikroorganizmima i biljkama, ali ne i u životinjama, te povezuje metabolizam ugljikohidrata s biosintezom aromatičnih spojeva. U nizu od sedam metaboličkih koraka, fosfoenolpiruat i eritroza-4-fosfat se pretvaraju u korimat, prekursor aromatičnih aminokiselina i mnogih sekundarnih metabolita (Herrmann i Weaver, 1999).

Šikiminski put, nazivan i plastidni metileritritolni fosfatni put (MEP) započinje stvaranjem fosfoenolpiruvata (PEP) i eritroze-4-fosfata (E4P), spojeva koji nastaju tijekom glikolize i pentozo-fosfatnog puta (Gosh i sur., 2012). Ova reakcija rezultira stvaranjem 3-deoksi-D-arabino-heptulozonat-7-fosfata (DAHP), ključnog produkta u sintezi šikimske kiseline, nakon čega slijedi odvajanje anorganskog fosfata od DAHP i stvaranje 3-dehidrokinata (DHQ). Treći korak šikiminskog puta je dehidracija DHQ i stvaranje 3-dehidrošikimata (DHS), a zatim

redukcija DHS-a u šikimat. Peti korak uključuje dodavanja fosfatne skupine šikimatu i stvaranje šikimat-3-fosfata (S3P) te zatim njegovo spajanje s PEP i nastanak 5-enolpiruvilšikimat-3-fosfata (EPSP) i anorganskog fosfata. Sedmi i posljednji korak glavnog dijela šikiminskog puta je trans-1,4 eliminacija fosfata iz EPSP-a, čime nastaje korimat. Glifosat, jedan od najčešće korištenih herbicida, inhibira EPSP sintazu, čime blokira sintezu aromatičnih aminokiselina i uzrokuje smrt biljke (Herrmann i Weaver, 1999). Trp nastaje iz korimata putem šest enzimskih reakcija u Trp putu, dok se Phe i Tyr sintetiziraju kroz tri reakcije u arogenatnom ili fenilpiruvatnom / 4-hidroksifenilpiruvatnom putu (Maeda i Dudareva, 2012).

Šikimska kiselina, zajedno s kvininskom kiselinom, predstavlja središnje spojeve ovog metaboličkog puta te sudjeluje u sintezi aromatskih aminokiselina (AAA). Kvininska kiselina, osim što se može pretvoriti u šikimsku kiselinu, također služi kao skladišni oblik važnih metabolita, što omogućuje fleksibilnu regulaciju biosinteze fenolnih spojeva ovisno o fiziološkim potrebama biljke (Alagna i sur., 2012). Svi enzimi šikiminskog puta i sinteze Trp, Phe i Tyr nalaze se u plastidima stanica (Maeda i Dudareva, 2012). Triterpenoidi, poput oleanolne kiseline u plodovima *Ligustrum lucidi* iz porodice Oleaceae, sintetiziraju se pretežno citoplazmatskim mevalonatnim putem (MVA) te u manjem dijelu i putem MEP puta (Zhou i sur., 2024). Kao rezultat oba puta nastaju izoprenoidni prekursori, izopentenil difosfat (IPP) i dimetilalil difosfat (DMAPP), koji su uključeni u biosintezu geraniola, glavnog prekursora za sintezu sekoiridoida i raznih terpenoida (Orlova i sur., 2009; Alagna i sur., 2012; Zhou i sur., 2024). Obied i sur. (2008) nastanak sekoiridoidnog konjugata oleuropeina, kod porodice Oleaceae, uz fenilpropanoidi put povezuju isključivo s MVA biosintetskim putem na koji se nastavlja biosinteza geraniola s ligstrozidom kao njegovim direktnim prekursorom. Unutar ovog složenog biokemijskog sustava, Phe i Tyr igraju ključnu ulogu u fenilpropanoidnom putu, gdje enzim fenilalanin-amonijak-lijaza (PAL) katalizira deaminaciju Phe u cimetnu kiselinu, što predstavlja početni korak u biosintezi flavonoida, fenolnih kiselina, sekoiridoida i terpena (Alagna i sur., 2012; Obied i sur., 2008). Ovi spojevi ne samo da doprinose strukturnoj stabilnosti biljke već i povećavaju njezinu otpornost na štetnike, patogene i nepovoljne okolišne uvjete. Na temelju ovih spoznaja, jasno je da su biosintetski putevi fenola u maslini visoko regulirani i dinamični, omogućujući prilagodbu biljke promjenama u okolišu te optimizaciju metabolizma ovisno o fazi rasta i razvoju biljke.

Fenolne komponente se definiraju kao sekundarni metaboliti nastali kao produkt biljnog pentozafosfatnog, šikiminskog i fenol-propanoidnog biosintetskog puta. Strukturno, unatoč njihovoj velikoj brojnosti, svi fenoli sadrže kao osnovnu građevnu jedinicu - ugljikov aromatski prsten (C6) s jednom ili više hidroksilnih skupina (Vermerris i Nicholson, 2007). Fenoli, kao

jedna od glavnih skupina sekundarnih metabolita u maslini, imaju važnu ulogu u odgovoru biljke na biotičke i abiotičke stresore (Pasković i sur., 2020). Talhaoui (2015) glavne fenolne komponente lista masline dijeli u nekoliko klasa spojeva kao što su:

- a) sekoiridoidi (npr. oleuropein, oleuropein aglikon);
- b) flavonoidi (npr. luteolin, apigenin i njihovi glukozidi, rutin, katehin);
- c) jednostavi fenoli u kojima se razlikuju jednostavni fenolni alkoholi (npr, tirozol i hidroksitirozol) ili fenolne kiseline koje čine hidroksibenzojeve, hidroksifeniloctene ili hidroksicimetne kiseline (npr. verbaskozid).

Općenito uz sekoiridoide, koji su ekskluzivni za porodicu Oleaceae, glavni fenoli u listu masline uobičajeno uključuju flavon-7-glukozide luteolina i apigenina, kao i verbaskozid, konjugirani glukozid hidroksitirozola i kavene kiseline (Pasković i sur., 2020).

2.4.3. Maslinovo ulje

Maslinovo ulje posjeduje iznimna organoleptička ili senzorna te nutritivna svojstva, koja ga, uzimajući u obzir visoke troškove proizvodnje, pozicioniraju kao proizvod s relativno visokim tržišnim cijenama u usporedbi s drugim biljnim uljima i mastima. Fizikalno-kemijska i senzorna svojstva maslinova ulja ovise o raznolikim čimbenicima koje Lechab i sur. (2021) dijele u tri grupe. Prva obuhvaća sorta masline (genetski čimbenik), starost stabla, područje uzgoja odnosno, klimatski uvjeti, tekstura i sastav tla, te tehnologije uzgoja u maslinicima, kao što su navodnjavanje, gnojidba i rezidba stabala. Druga grupa uključuje čimbenike povezane s proizvodnim postupkom, poput vremena berbe ili stupnja zrelosti ploda, načina skladištenja maslina, kao i metoda ekstrakcije. Treća se odnosi na faze nakon proizvodnje, način pakiranja i uvjete i duljinu skladištenja gotovog proizvoda. Ovi čimbenici zajedno definiraju kakvoću i karakteristike maslinova ulja te zahtijevaju pažljivo upravljanje u svakom koraku procesa kako bi se osigurala visoka razina kakvoće (Lechab i sur., 2021).

Međunarodno vijeće za masline (IOC) je međuvladina organizacija osnovana 1959. godine pod pokroviteljstvom Ujedinjenih naroda, sa sjedištem u Madridu, Španjolska. To je ključna organizacija za sektor maslinova ulja i maslina u svijetu, čija su glavna područja djelovanja standardizacija, istraživanje, promocija i potpora održivom razvoju. IOC određuje standarde za maslinova ulja kako bi se osigurala kakvoća i autentičnost proizvoda te spriječile prijevare u međunarodnoj trgovini (IOC, 2025).

2.4.3.1. Definicija kategorija i kriteriji kakvoće

Kako bi se osigurala kakvoća i autentičnost maslinova ulja, definirane su specifične kategorije koje se razlikuju prema fizikalnim, kemijskim i organoleptičkim svojstvima. Fizikalno kemijski parametri kiselosti (% oleinske kisline), peroksidni broj ($\text{mEqO}_2 / \text{kg}$), specifični koeficijenti ekstinkcije (K_{232} , $K_{268 / 270}$, ΔK) i koncentracija etilnih estera masnih kiselina, strogo određuju pojedinu kategoriju kakvoće. Pored tih parametara, organoleptička svojstva okusa i mirisa odnosno, medijan intenziteta za voćnost i medijan intenziteta za manu, ključni su za kategorizaciju u djevičanska i ekstra djevičanska maslinova ulja, a njihova se procjena provodi prema standardiziranoj metodi od strane osposobljenih i istreniranih panela (IOC, 2018; Delegirana uredba Komisije EU 2022 / 2104).

Autentičnost maslinova ulja definirana je parametrima kao što su sastav (relativni udjeli) masnih kiselina i sterola, relativni udio eritrodiola i uvaola, koncentracije ukupnih sterola, alifatskih alkohola, relativni udio 2-gliceril-monopilmitata, koncentracije specifičnih voskova, koncentracija stigmastadiena te parametar posebnih parametara, temeljem kojih je moguće provjeriti / dokazati prisutnost ulja druge biljne vrste u djevičanskom maslinovom ulju.

U RH primjenjuju se norme EU (Uredba EU 1308 / 2013, Delegirana uredba Komisije EU 2022 / 2104, Provedbena uredba Komisije EU 2022 / 2105). Uredbe EU oslanjaju se na Tržišni standard IOC-a (IOC, 2024) i preuzimaju njihove metode analize. Tržišni standard IOC-a obuhvaća kriterije za klasifikaciju prema kemijskim i senzornim svojstvima maslinovih ulja i metode analize kojima se oni određuju. Niski udio slobodnih masnih kiselina ukazuje na to da je maslinovo ulje proizvedeno od zdravih i neoštećenih maslina uz optimalne uvjete prerade (Calabriso i sur., 2015). Prema Uredbi 1308 / 2013 Europskog parlamenta i Vijeća, na tržište je moguće plasirati šest kategorija maslinova ulja: djevičansko maslinovo ulje; rafinirano maslinovo ulje; maslinovo ulje sastavljeno od rafiniranih maslinovih ulja i djevičanskih maslinovih ulja; sirovo ulje komine masline; rafinirano ulje komine masline te ulje komina masline. Djevičansko maslinovo ulje dijeli se u tri kategorije: ekstra djevičansko maslinovo ulje, djevičansko maslinovo ulje i maslinovo ulje lampante. Sva djevičanska ulja dobivaju se isključivo mehaničkim postupcima izravno iz ploda masline te nisu drugačije obrađena osim pranjem, dekantacijom, centrifugiranjem ili filtriranjem, te na taj način ulje ostaje nepromijenjeno u svom osnovnom sastavu u odnosu na sastav ulja u plodu, zbog čega se i naziva „djevičanskim“. Slobodne masne kiseline predstavljaju pokazatelj hidrolize esterskih veza u triacilglicerolima, odnosno stupnja hidrolitičke razgradnje tih veza pod utjecajem enzima lipaza (Morales i Przybylski, 2013; Rallo i sur., 2018).

Peroksidni broj je jedna od najstarijih mjera kakvoće kako maslinova ulja tako i drugih masti i ulja. Pomoću njega se mjeri stupanj oksidacije nezasićenih masnih kiselina te se koristi za procjenu oksidativnog kvarenja maslinova ulja. S obzirom da ulje s vremenom neizbježno oksidira, može se povezati sa svježinom ulja, ali ovisi o početnoj kvaliteti te načinu skladištenja. Povećanje ovog parametra često je povezano s pojavom mane užeglosti ulja (Ottaway i sur. 2021). Kod djevičanskog maslinova ulja, Delegirana uredba Komisije (EU) 2022 / 2104 utvrđuje tržišne parametre koji definiraju maksimalni dozvoljeni stupanj oksidacijskog kvarenja, na primjer, za peroksidni broj u uljima kategorije ekstra djevičansko i kategorije djevičansko maslinovo ulje granica iznosi 20 meq O₂ / kg. Specifični koeficijenti ekstinkcije su također pokazatelji oksidacijskog kvarenja, a granice za kategorije ekstra djevičansko iznose: $K_{232} \leq 2,50$ i $K_{270} \leq 0,22$. Fotooksidacija dovodi do vezanja kisika na lanac višestruko nezasićenih masnih kiselina, što uzrokuje promjenu položaja dvostrukih veza (maksimalna apsorpcija pri 232nm) te stvaranje trostrukih veza (maksimalna apsorpcija pri 270nm). Porast apsorpcije pri 270nm može također ukazivati na prisutnost sekundarnih oksidacijskih produkata, poput aldehida i ketona (Hashem i sur. 2020). U Tablici 7 prikazano je prvih pet kriterija za kategorizaciju djevičanskog maslinova ulja, prema IOC.

Senzornu analizu maslinova ulja provodi stručni panel sastavljen od najmanje osam obučanih kušača, koji ocjenjuju pozitivne i negativne karakteristike ulja. Senzorna analiza službenom metodom za potrebe klasifikacije djevičanskih maslinovih ulja u tržišne kategorije kakvoće podrazumijeva određivanja samo dva parametra: Medijan intenziteta mirisa na plod masline (tzv. voćnost) koji mora biti veći od 0,0 (na skali intenziteta do 10) za kategoriju ekstra djevičansko i djevičansko maslinovo ulje te Medijan intenziteta mirisnog osjeta mane koji za kategoriju ekstra djevičansko mora biti 0,0, a za kategoriju djevičansko maslinovo ulje < 3,5 (na skali intenziteta do 10). U svrhe održavanja natjecanja u kvaliteti, osim ova dva tržišna kriterija, moguće je procijeniti brojnost i intenzitete popratnih mirisno-okusna svojstva kao npr. mirise koji podsjećaju na zelenu travu, jabuku, rajčicu, badem, začinsko bilje, radič, zelene banane, kao i okus gorčine i slatkoće te osjete pikantnosti i trpkosti. Moguće je ocjenjivati i kompleksnost, harmoničnost i postojanost, a sve pomoću strukturirane ljestvice ocjena od 10 točaka, gdje je 0 označavalo najnižu kakvoću, a 10 najvišu kakvoću (Lukić i sur., 2017). Glavni nepoželjni atributi ulja, ili mane ulja, uključuju upaljeni plod, uljni talog, pljesnivo, vlažno, zemljanost, octeno / vinski / kiselo, užeglo, salamura i dr.

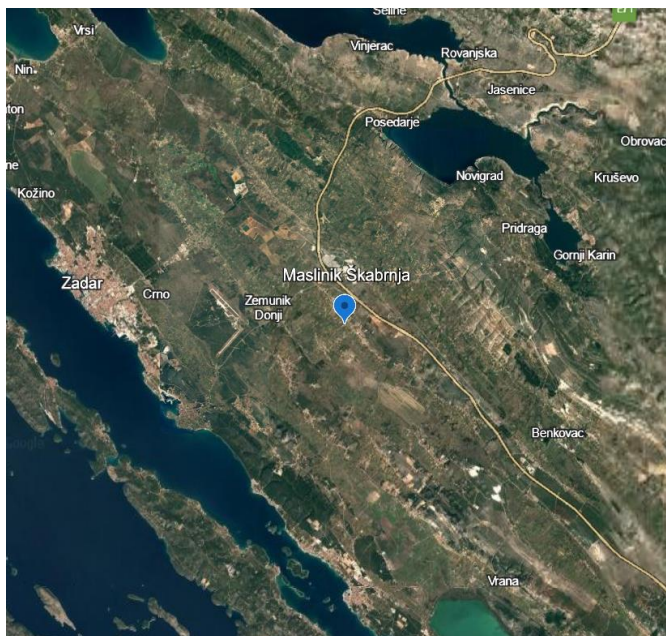
Tablica 7. Prvih pet kriterija za kategorizaciju djevičanskog maslinova ulja, prema Međunarodnom vijeću za masline (IOC, 2024)

Kategorija djevičanskih ulja	Slobodne masne kiseline (g / 100 g)	Peroksidni broj (mEq O ₂ / kg)	Koeficijent ekstinkcije	Medijan mana	Medijan voćnost
Ekstra djevičansko ulje	≤ 0,8	≤ 20	K ₂₃₂ ≤ 2,50; K ₂₇₀ ≤ 0,22; ΔK ≤ 0,01	Me = 0,0	Me > 0,0
Djevičansko ulje	≤ 2,0	≤ 20	K ₂₃₂ ≤ 2,50; K ₂₇₀ ≤ 0,22; ΔK ≤ 0,01	0,0 < Me < 3,5	Me > 0,0
Obično djevičansko ulje	≤ 3,3	≤ 20	K ₂₃₂ ≤ 2,50; K ₂₇₀ ≤ 0,22; ΔK ≤ 0,01	3,5 < Me < 6,0*	-
Lampante ulje	> 3,3	> 20	K ₂₃₂ > 2,50; K ₂₇₀ > 0,22; ΔK > 0,01	Me > 6,0	-

3. MATERIJAL I METODE RADA

3.1. Lokacija stacionarnog poljskog pokusa

Stacionarni poljski pokus postavljen je u proizvodnom, nenavodnjavanom masliniku u punoj rodnosti u Škabrnji, Zadarska županija, na lokaciji s geografskom širinom i dužinom od 44° 05' 41" S, 15° 26' 30" N te nadmorskom visinom od 104 m (Slika 1).



Slika 2. Lokacija stacionarnog poljskog pokusa (Izvor: Google Earth, pristupljeno 15.10.2024.)

U masliniku, s ukupno 84 masline, uz dvije vodeće sorte: 'Leccino' i 'Oblica' nalazile su se i ostale prateće sorte koje su služile za bolje oprašivanje. S razmakom sadnje od 6 x 6 metara i smjerom redova sjeveroistočno – jugozapadno sve masline, kupljene kao certificirani sadni materijal iz registriranog rasadnika, bile su uzgojene na vlastitom korijenu. Uzgojni oblik krošnje bio je slobodna vaza s 3 do 4 glavne skeletne grane (Slika 2). Ovisno o rodnoj ili nerodnoj godini, prosječni prirodi maslinika u punoj rodnosti iznosili su od 15 do 30 kg ploda po stablu.



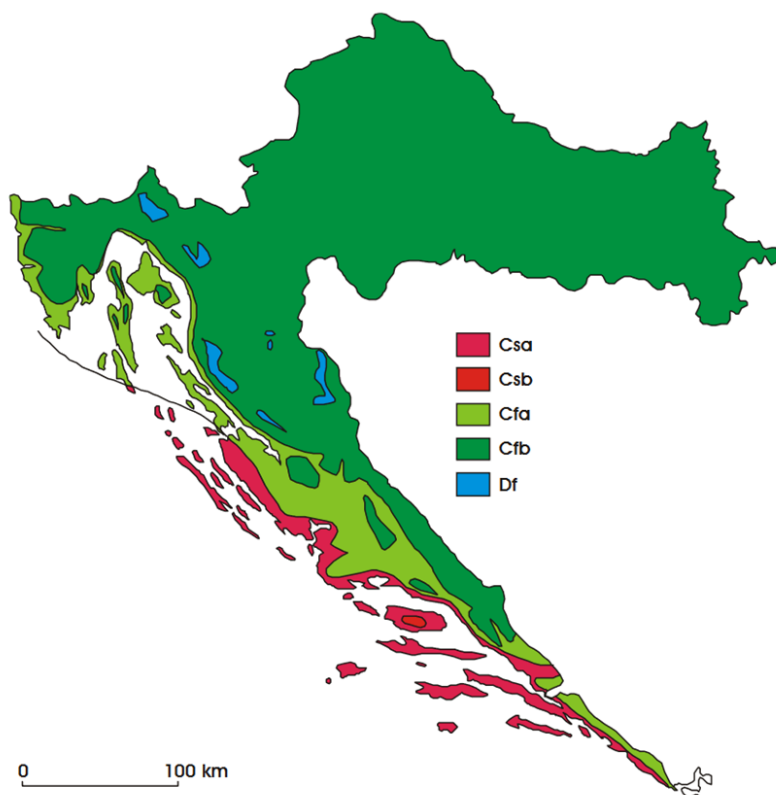
Slika 2. Maslinik u rujnu 2021.

Svi agrotehnički zahvati nužni u održavanju maslinika provedeni su u isto vrijeme za sva stabla masline. Pri održavanju maslinika slijedena je standardna poljoprivredna praksa za maslinike u Hrvatskoj. To je uključivalo primjenu 7kg peletiranog organskog gnojiva po stablu tijekom jeseni 2020. godine i 2,5 kg KAN-a po stablu u proljeće 2021. Tako je uz proljetnu gnojidbu provedena i proljetna rezidba stabala masline na rod tijekom ožujka 2021. godine. Kroz vegetaciju provedena je i dodatna folijarna gnojidba B prije cvatnje te ljetna rezidba kojom su uklonjene suvišne vodopije. Provedena je zaštita protiv paunova oka (*Spilocaea oleagina* (Castagne) Hughes), nakon proljetne rezidbe na rod. Zaštita protiv maslininog moljca (*Prays oleae* Bern.) provedena je u svibnju i lipnju, zatim maslininog svrdlaša (*Caenorhinus cribripennis* Desbr.) u srpnju te maslinine muhe (*Bactrocera oleae* Rossi) u kolovozu i rujnu, a sve prema načelima integrirane poljoprivredne proizvodnje (Mark i sur., 2024). Pokrovna vegetacija održavala se košnjom, tri puta u vegetaciji.

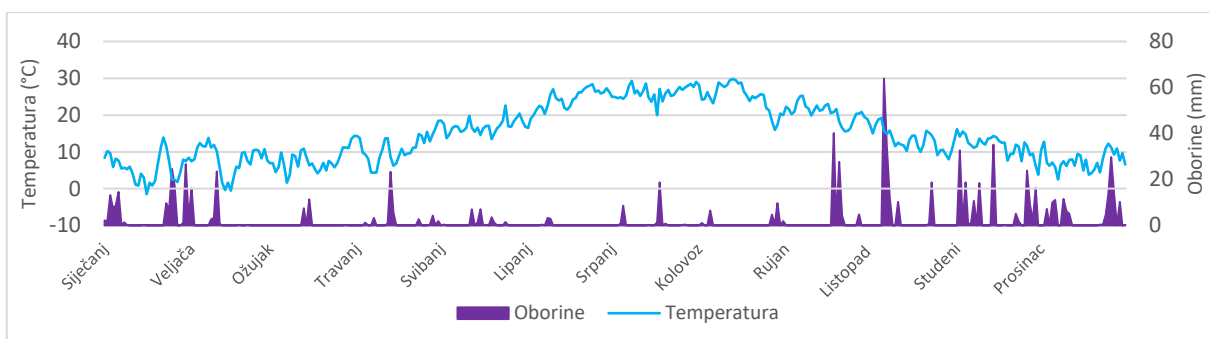
3.2. Klimatska obilježja tijekom provođenja pokusa

Za potrebe provođenja ovog pokusa analizirani su i obrađeni podaci dva klimatološka parametra: temperature zraka i količine oborina, po danima, uključujući pri tom period vegetacijske i proizvodne godine od veljače do listopada 2021. godine. Korišteni su podaci s meteorološke postaje Državnog hidrometeorološkog zavoda (DHMZ) Zadar (Zemunik_Aerodrom), a podaci su dobiveni na upit 23. ožujka 2023.

Škabrnja po svojoj lokaciji i klimatskim karakteristikama pripada tipičnoj mediteranskoj klimi pogodnoj za uzgoj masline (Allam i sur., 2020) koja se prema Köppenovoj klasifikaciji označava slovima Csa - sredozemna klima s vrućim ljetom (Slika 3, Šegota i sur., 2003). Karakteristike navedenog tipa klime su vrlo suha ljeta te velika količina oborina u kasnu jesen.



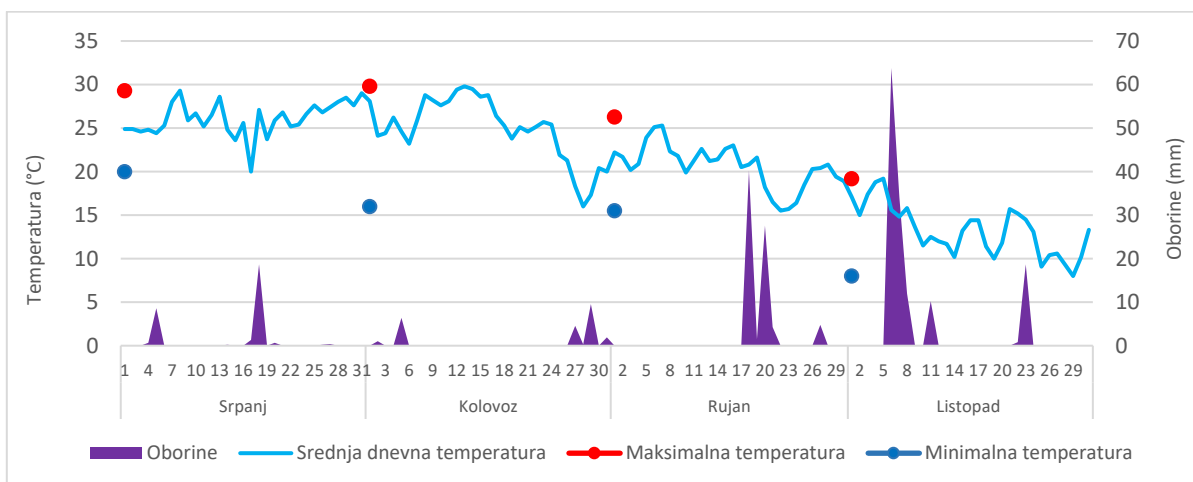
Slika 3. Geografska raspodjela klimatskih tipova po W. Köppenu u Hrvatskoj (Izvor: Šegota i Filipčić, 2003.)



Grafikon 2. Raspored srednjih dnevnih temperatura i oborina tijekom 2021. godine na meteorološkoj postaji Zadar (Zemunik_Aerodrom)

Ukupna količina oborina u 2021. godini iznosila je 848,4 mm, dok je srednja godišnja temperatura zraka (temperatura suhog termometra) iznosila 14,7°C. Rasporedi temperatura i oborina tijekom 2021. godine u skladu su s obilježjima Csa tipa klime i klimatskom normalom za navedeno područje, prema dostupnim podacima DHMZ (DHMZ, 2025). Najviše dnevne temperature zraka izmjerene su u srpnju i kolovozu (29,3°C i 29,8°C), najniže u siječnju (5,6°C) dok je najsuši bio mjesec lipanj (6,5 mm), a najveća količina oborina je bila u studenom (175,9 mm) (Grafikoni 2 i 3).

Tijekom provođenja pokusa, u razdoblju od srpnja (prvo tretiranje) do listopada (zadnje uzorkovanje) nije bilo odstupanja od očekivanih vrijednosti maksimalnih, minimalnih te srednjih dnevnih temperature i količine oborina (Grafikon 3).



Grafikon 3. Maksimalne i minimalne temperature dnevne temperature te raspored srednjih dnevnih temperatura i oborina tijekom provođenja stacionarnog poljskog pokusa 2021. godine na meteorološkoj postaji Zadar (Zemunik_Aerodrom)

3.3. Analiza tla

U masliniku je uzet prosječan uzorak tla dubine 0-50cm te su-određeni slijedeći parametri:

- pH-vrijednost tla - potencijometrijski u suspenziji s vodom i 1 molarnom kalijevom kloridu (KCl) na pH-metru s kombiniranom elektrodom (HRN ISO 10390:2005)
- udio ukupnih karbonata (CaCO_3) - volumetrijski Scheiblerovim kalcimetrom (HRN ISO 10693:2004)
- udio aktivnog vapna (CaO) - metodom po Drouineau-Galet-u (Galet, 1951)
- humus je određen permanganatnom metodom po Kotzmann-u (ISO 14235:1998)
- ukupni dušik (N) - prilagođenom metodom po Kjeldahu (HRN ISO 11261:2004)
- biljci lako pristupačni fosfor (P) i kalij (K) - Egner-Riehm-Domingo metodom (Egner i sur., 1960). Koncentracija P određena je spektrofotometrijski, a K je određen plamenfotometrijski.

Tablica 8. Kemijska analiza tla odabranog maslinika

pH		(%)			AL-metoda (mg / 100 g)		
KCl	H ₂ O	CaCO ₃	CaO	Humus	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
7	7,2	13	4	2,6	0,19	16	25

Na temelju podataka iz Tablice 8 vidljivo je da je tlo odabranog maslinika neutralne pH-vrijednosti te slabo humusno. Optimalno je opskrbljeno biljci pristupačnim N, P i K.

3.4. Dizajn pokusa

Na sorti masline 'Leccino', na ukupno 16 stabala u punoj rodosti, tijekom 2021. godine, proveden je jednogodišnji stacionarni poljski pokus po shemi slučajnog bloknoeg rasporeda s četiri folijarna tretmana u četiri ponavljanja (n=4).

3.4.1. Folijarni tretmani

Folijarni tretmani u pokusu bili su kako slijedi:

- a) Kontrola (voda i okvašivač)
- b) Folijarni tretman silicij (Si) (voda, okvašivač i *Silitec – 8,5 mL / L vode)
- c) Folijarni tretman selen (Se) (voda, okvašivač i natrijev selenat (Na_2SeO_4) – 119,63 mg / L vode)
- d) Folijarni tretman silicij i selen (Si+Se) (voda, okvašivač, *Silitec – 8,5 mL / L vode i natrijev selenat (Na_2SeO_4) – 119,63 mg / L vode).

*Silitec (Kimatec Agro®)

Tretiranja su provedena u jutarnjim satima, tri puta u vegetaciji, s leđnom motornom prskalicom koja ima dvije dizne (model prskalice: SOLO, tip 47, model 433 H; SOLO® Kleinmotoren GmbH, Sindelfingen, Njemačka) zapremine 20 litara. Za pripremu folijarnog tretmana koristila se kišnica iz vodospreme dopremljena u čistim posudama. Da bi se poboljšalo djelovanje tretmana, tj. smanjenje površinske napetosti kapi škropiva i povećavalo njihovo prijanjanje na površinu lista, korišteno je sredstvo trgovačkog naziva Optimus (Agrochem Maks d.o.o., Zagreb, Hrvatska), u koncentraciji od 0,1 %, prema preporuci proizvođača. Između svakog tretmana prskalice je ispirana dva puta čistom vodom. Prskanje se provodilo do početka cijedenja škropiva s lista (Slika 4). Ovisno o volumenu krošnje, potrošeno je 8-10 litara škropiva po stablu.



Slika 4. Provođenje folijarnog tretiranja

Dinamika folijarnih tretiranja (Grafikon 4; Slike 4, 5):

Prvo tretiranje - 50 dana od pune cvatnje (anthesis), u fenofazi okoštavanja endokarpa ploda (BBCH 75).

Drugo tretiranje - 80 dana od pune cvatnje (anthesis), u fenofazi početka sinteze ulja (BBCH 79).

Treće tretiranje - 110 dana od pune cvatnje (anthesis), u fenofazi promjene boje kože ploda (BBCH 81).



Slika 5. Puna cvatnja masline u pokusu, 4.6.2021.

3.4.2. Rokovi uzorkovanja

Rokovi uzorkovanja lista masline bili su kako slijedi:

Prvo uzorkovanje lista (UZ-I) - neposredno prije drugog tretiranja, 30 dana nakon prvog tretiranja

Drugo uzorkovanje lista (UZ-II) - neposredno prije trećeg tretiranja, 30 dana nakon drugog tretiranja

Treće uzorkovanje lista (UZ-III) – u tehnološkoj zrelosti ploda, 30 dana nakon trećeg tretiranja, 140 dana nakon pune cvatnje (Grafikon 4).

Uzorkovanje ploda masline za preradu u maslinovo ulje obavljeno je oko 140 dana od pune cvatnje (anthesis) u tehnološkoj zrelosti ploda.



Grafikon 4. Dinamika folijarnih tretiranja i uzorkovanja lista

3.5. Uzorkovanje lista i ploda

Uzorkovanje lista masline provedeno je tri puta tijekom pokusa (UZ-I, UZ-II, UZ-III), u jutarnjim satima, te je za prosječni uzorak odabrano ukupno 100 dobro razvijenih, zdravih i cijelih mladih listova masline jednoliko odabranih sa središnjeg dijela uvijek istih jednogodišnjih mladica svakog stabla ubranih uzimajući u obzir strane svijeta (Slika 6). Dodatno se, u trećem roku uzorkovanja (UZ-III), uzeo uzorak starog lista, koji se nalazi uz plod, a porijeklom su iz ranije vegetacijske sezone u 2020 godini. Uzorci mladog i starog lista nisu uzeti sa istih mladica. Uzorci su spremljeni u označene papirnate vrećice.



Slika 6. Uzorkovanje lista masline (UZ-I, UZ-II, UZ-III)

Nakon dostave uzoraka u laboratorij, svi listovi su pažljivo oprani od vanjskih nečistoća u 1 % octenoj kiselini, a potom dva puta u destiliranoj vodi. Prije sušenja u sušioniku, listovi su obrisani čistim i suhim papirnatim ručnicima. Nakon sušenja lista masline u čistim i otvorenim papirnatim vrećicama na 35 °C (ventilator 80 %) u sušioniku (Mettler Universal Oven UF160; Mettler GmbH+Co. KG, Schwabach, Njemačka) do konstantne težine, uzorci su usitnjeni na veličinu do 0,2 mm uz pomoć mlina Retsch ZM 200 (Ultra Centrifugal mill ZM 200; Retsch Maschinen GmbH, Setzingen, Njemačka) te spremljeni u epruvete zapremnine 50mL (Slika 7). Nakon usitnjavanja, uzorci su čuvani na tamnom mjestu i sobnoj temperaturi do trenutka analiza.



Slika 7. Priprema lista masline za analizu: A) Pranje uzoraka lista i B) Čuvanje usitnjenih uzoraka lista

Uzorkovanje ploda obavljeno je oko 140 dana od pune cvatnje (anthesis), u tehnološkoj zrelosti ploda (Slika 8), prema metodi opisanoj u Marcelić i sur. (2022). Po svakom stablu, za potrebe morfoloških mjerenja i ekstrakcije maslinova ulja, uzorkovalo se 4 kilograma ploda masline sakupljenih sa sve četiri strane svijeta na obodnom dijelu krošnje.



Slika 8. Masline sorte 'Leccino' u tehnološkoj zrelosti ploda

Plod namijenjen za ekstrakciju maslinova ulja, odmah po branju, pažljivo je opran od vanjskih nečistoća u običnoj, a potom dva puta u destiliranoj vodi. Transport do laboratorija, u roku 24 sata od uzorkovanja, obavljen je u prozračnim PVC letvaricama (Slika 9).



Slika 9. Priprema ploda za analizu: A) Pranje ploda B) Transport ploda

3.5.1. Prerada ploda i analiza paste masline

3.5.1.1. Prirod

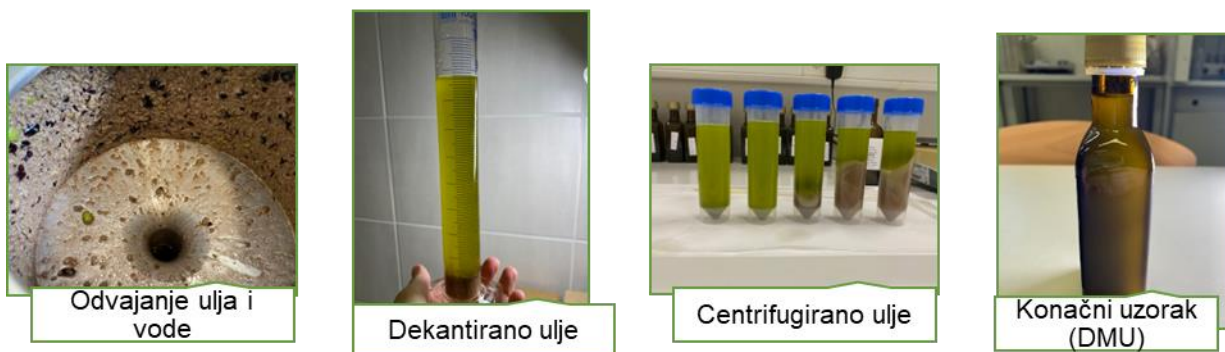
Prirod ploda po stablu izračunat je tako da su preostali plodovi, nakon uzorkovanja, mehanički ubrani i vagani, a ta je masa dodana masi ploda korištenih za morfološka mjerenja i proizvodnju ulja. Za vaganje je korištena tehnička digitalna vaga.

3.5.1.2. Randman ulja u preradi

U laboratoriju, na sustavu za preradu ploda masline u laboratorijskom mjerilu Abencor (MC2, Ingenierias y Sistemas, Sevilla, Španjolska) (Slika 10), plodovi su prerađeni u maslinovo ulje. Plodovi su prvo samljeveni metalnim mlinom čekičarom, zatim je dobivena pasta samljevenog ploda masline miješana na temperaturi od $25 \pm 1^\circ\text{C}$ u termostatisanim vertikalnim miješalicama 40 minuta konstatnim brojem okretaja. Po završetku miješanja, pasta je centrifugirana 90 sekundi brzinom od 3500 okretaja u minuti te je ulje zajedno s biljnom vodom ispušteno u cilindre za odjeljivanje. Dekantirano ulje potom je centrifugirano 1 minutu brzinom od 4000 okretaja / minuti u laboratorijskoj centrifugi s hlađenjem (Hettich Universal 320 R) te je nakon dekantiranja dobiven laboratorijski uzorak maslinova ulja za daljnje analize (Slika 11). Uzorci su pohranjeni u vrhom punim označenim bocama od tamnog stakla na temperaturi od $-18 \pm 4^\circ\text{C}$ do provođenja analiza (Jukić Špika i sur., 2015).



Slika 10. Sustav za preradu ploda masline u laboratorijskom mjerilu Abencor



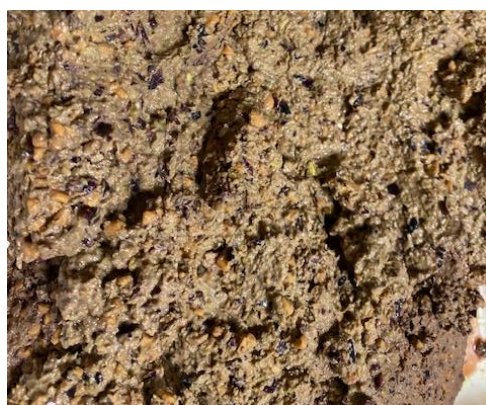
Slika 11. Postupak odvajanja ulja od nečistoća i pohrana uzorka za analize

Randman maslinova ulja u preradi prikazuje količinu ekstrahiranog ulja u odnosu na masu ploda, a određen je prema formuli:

$$\text{randman ulja (\%)} = \frac{\text{masa dobivenog ulja}}{\text{masa ploda}} \times 100$$

3.5.1.3. Udio suhe tvari i vode u svježoj pasti masline

Dio paste masline je prije miješanja odvojen za analizu udjela suhe tvari ploda, ulja i vode (Slika 12). Udio vode određen je gravimetrijski, sušenjem svježe maslinove paste na 80°C do konstantne mase, a potom pohranjen u plastične posude na –20°C (Jukić Špika i sur., 2015).



Slika 12. Pasta ploda masline

3.5.1.4. Udio ulja u svježoj i suhoj pasti masline

Za izračun teoretskog ukupnog udjela ulja, 2 grama suhe paste masline izvagano je u celuloznim čašicama, a ulje je ekstrahirano dodatkom 75 mL petrolej etera na 40 – 60°C p.a.

(Lach-Ner, s.r.o., Neratovice, Republika Češka) koristeći 2055 Soxtec Avanti Manu-al System na 135 °C, što je temperatura koju preporučuje proizvođač (FOSS Tecator AB, Höganäs, Švedska). Program ekstrakcije sastojao se od kuhanja 30 minuta, ispiranja 60 minuta i obnavljanja otapala 15 minuta. Iscrpna ekstrakcija dobivena je ponavljanjem programa ekstrakcije istog laboratorijskog uzorka po drugi put. Udio ulja u suhoj pasti masline izračunat je dijeljenjem mase ekstrahirane nafte s masom suhe paste masline (Jukić Špika i sur., 2015).

3.6. Analiza sastava lista masline

3.6.1. Analiza mineralnog sastava

Od svakog uzorka osušenih i fino mljevenih listova odvagano je 0,2 g i razgrađeno u mikrovalnom sustavu Anton Paar Multiwave 3000 (Anton Paar GmbH, Graz, Austrija) s tlačnim posudama. Uzorci su digestirani s 5 mL 65 % dušične kiseline (Suprapur, Merck, Njemačka) tijekom 20 minuta pri 200 °C. Nakon hlađenja, digestati su preneseni u 25 mL menzure i dopunjeni ultračistom vodom. Koncentracije fosfora (P), sumpora (S), bakra (Cu), cinka (Zn), mangana (Mn), bora (B), željeza (Fe), molibdena (Mo), Se i Si određene su pomoću ICP-MS instrumenta NexION 300X sa S10 automatskim uzorkivačem (PerkinElmer Instruments, Waltham, MA, SAD), uz primjenu metode vanjskih standarda s kalibracijom prilagođenom matrici uzoraka. Multielementna standardna otopina (PerkinElmer Instruments) korištena je za izradu kalibracijskih krivulja. Koncentracije kalcija (Ca), K, magnezija (Mg) i natrija (Na) određene su atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS800, PerkinElmer Instruments) primjenom tehnike plamene atomizacije, uz kalibraciju pojedinačnim standardnim otopinama (Inorganic Ventures, Christiansburg, VA, SAD). Analitički blankovi obrađeni su na isti način kao uzorci, a prihvaćene su kalibracijske krivulje s $R^2 > 0,999$ (Pasković i sur., 2024).

Koncentracije identificiranih makroelemenata (P, K, Ca, Mg, S) izražene su u g / kg ST, mikroelemenata (Fe, Mn, Cu, B, Zn, Mo) u mg / kg ST te korisnih elemenata (Se, Si, Na) izraženih u mg / kg ST.

3.6.2. Analiza metabolita

Fino samljeveni listovi (30 mg) ekstrahirani su u metanol / vodi (80:20 v / v, 1,5 mL) pomoću ultrazvučne kupelji (20 min; Sonorex Digitec; Bandelin electronic, Berlin, Njemačka), zatim centrifugirani (500 0okr / min, 5min; Domel Centric 350; Železniki, Slovenija) i filtrirani kroz celulozno-acetatni filter s porama veličine 0,45 µm. Dobiveni ekstrakti su dalje korišteni za analizu primarnih i sekundarnih metabolita lista masline.

3.6.2.1. Analiza primarnih metabolita

Dio ekstrakta svakog uzorka je odvojen, liofiliziran te zatim rekonstituiran dodatkom vode uz 0,1 % mravlje kiseline. Analiza primarnih metabolita provedena je tekućinskom kromatografijom spregnutom s trostruko-kvadrupolnom masenom spektrometrijom (LC-MS / MS). Sustav za analizu sastojao se od automatskog injektora (Shimadzu Nexera SIL-40CX3), dvaju visokotlačnih pumpi za otapalo (Shimadzu Nexera LC-40DX3), termostatiranog kolonskog odjeljka (Shimadzu Nexera CTO-40C) te trostruko-kvadrupolnog masenog spektrometra (Shimadzu LCMS-8045). Kromatografska separacija ostvarena je korištenjem Discovery® HS F5-3 kolone (2,1 mm × 150 mm, 3 µm, Sigma-Aldrich) pri temperaturi od 37 °C. Uzorak volumena 1 µL injektiran je u sustav, a razdvajanje spojeva postignuto je pomoću linearnog gradijenta dviju mobilnih faza: faze A (voda s dodatkom 0,1 % mravlje kiseline) i faze B (acetonitril s dodatkom 0,1 % mravlje kiseline), pri protoku od 0,25 mL / min. Gradijentna elucija uključivala je početnih 100 % faze A, postupno smanjenje do 5 % faze A u trajanju od 15 minuta, zatim izokratnu eluciju pri tom udjelu, nakon čega je sustav vraćen na početne uvjete tijekom posljednjih 5 minuta analize. Identifikacija i kvantifikacija spojeva je provedena usporedbom vremena retencije, specifičnih prekursorskih i produktnih ionskih parova te površine signala s referentnim standardima.

Identificirane su slijedeće aminokiseline: 4-hidroksiprolin, alanin, arginin, asparagin, asparaginsa kiselina, citrulin, glutaminska kiselina, glutamin, glicin, histidin, izoleucin, kinurenin, leucin, lizin, metionin sulfon, metionin sulfoksid, ornitin, fenilalanin (Phe), prolin, serin, serotonin, treonin, triptofan (Trp), tirozin (Tyr) i valin, te njihovi derivati – asimetrični i simetrični dimetilarginini. Ukupna količina slobodnih aminokiselina i njihovih derivata (ukupne aminokiseline) izračunata je zbrajanjem koncentracija navedenih identificiranih spojeva i kao takva prikazana u Rezultatima. Dobivene koncentracije Phe, Trp i Tyr prikazane su i pojedinačno.

Dodatno su identificirani i u Rezultatima prikazani i vitamini: vitamin D2, vitamin E i vitamin B2 te organske kiseline: šikiminska kiselina, kvininska kiselina i hormon indol-3-octena kiselina (IAA).

Koncentracije identificiranih spojeva izražene su u miligramima po 100 grama suhe tvari (mg / 100 gST).

3.6.2.2. Analiza sekundarnih metabolita

Visokodjelotvorna tekućinska kromatografija (HPLC) korištena je za identifikaciju i kvantifikaciju fenolnih spojeva u ekstraktima lista masline prema prethodno objavljenoj metodi (Pasković i sur., 2024).

Separacija je provedena na HPLC uređaju (Shimadzu Nexera LC-40DX3, Kyoto, Japan) s C18 kolonom (2,1mm × 150mm, 2,7μm; Agilent, Palo Alto, CA, USA) pri 30 °C. Reverzno-fazna separacija ciljnih spojeva postignuta je injektiranjem 5μL uzorka te binarnom gradijentnom elucijom s mobilnom fazom: voda s 0,1 % mravlje kiseline (A) i acetonitrila s 0,1 % mravlje kiseline (B) pri brzini protoka 0,35mL / min.

UV / Vis detekcija provedena je na različitim valnim duljinama: 360 nm za luteolin-4-O-glukozid, luteolin-7-O-glukozid, apigenin-7-O-glukozid, apigenin, luteolin i rutin; 280 nm za oleuropein, oleuropein aglikon, oleacein, katehin, tirozol, hidroksitirozol i verbascosid; te 210 nm za oleanolnu kiselinu. Kvantifikacija je provedena metodom vanjskih standarda, dok su kalibracijske krivulje za pojedine spojeve određene serijskim razrjeđenjem odgovarajućih osnovnih standardnih otopina (Pasković i sur., 2024).

Fenolni spojevi iz lista masline podijeljeni su u nekoliko skupina i kao takvi prikazani u Rezultatima. Među jednostavne fenole ubrajaju se hidroksitirozol i tirozol, dok fenolne kiseline i njihovi derivati uključuju verbascosid. Flavonoidi prisutni u listu masline su apigenin, apigenin-7-O-glukozid, luteolin, luteolin-7-O-glukozid, katehin i rutin. Sekoiridoidi su zastupljeni oleuropeinom, oleuropein aglikonom i oleaceinom, a među triterpenima identificirana je oleanolna kiselina.

Koncentracije identificiranih spojeva izražene su u miligramima na 100 grama ST (mg / 100 gST). Ukupna količina spojeva u svakoj skupini izračunata je zbrajanjem koncentracija pojedinačnih spojeva koji pripadaju toj skupini. Osim navedenih, nisu identificirani dodatni fenolni spojevi.

3.7. Analize maslinova ulja

3.7.1. Osnovni parametri kakvoće djevičanskog maslinova ulja

Na dobivenim uzorcima maslinova ulja provedena je analiza osnovnih parametara kakvoće maslinova ulja: udio slobodnih masnih kiselina (% SMK), peroksidni broj (PB) (meqO₂ / kg), spektrofotometrijski koeficijenti ekstinkcije (K_{232} , K_{268} i ΔK) koji su određeni prema standardiziranim metodama koje propisuje IOC (IOC, 2017a; IOC 2017b; IOC 2019). Analize

su provedene korištenjem deionizirane vode (Elix 3, Millipore), etanola (96 %, Alkaloid AD) te kemikalija analitičke čistoće (VWR International, Gram-Mol, Avantor) (Pasković i sur., 2024).

3.7.2. Senzorika

Provedena je kvantitativna deskriptivna analiza uzoraka maslinova ulja prema standardnoj metodi propisanoj od strane IOC-a (IOC, 2018). Senzornu analizu proveo je Panel Instituta za poljoprivredu i turizam u Poreču (Hrvatska), akreditiran za senzornu procjenu djevičanskog maslinova ulja i kontinuirano priznat od IOC-a od 2014. godine. Pozitivni i negativni atributi ocijenjeni su na 10-centimetarskoj ljestvici intenziteta (0 – nema percepcije, 10 – najviši intenzitet). Uz standardne parametre, korišten je prošireni profilni list s dodatnim mirisnim (npr. plod masline/voćnost, zelena trava, badem) i okusnim atributima (trpkost, slatkoća). Hedonistički pokazatelji kakvoće (složenost, harmonija, postojanost) ocjenjivani su ljestvicom od 0 do 10, dok je ukupna senzorna kakvoća rangirana od 1 (najniža) do 9 (najviša) (Vidović i sur. 2022).

3.8. Statistička analiza podataka

Statistička obrada rezultata dobivenih analizom mladog lista masline (mineralni sastav i sastav primarnih i sekundarnih metabolita), uzorkovanog tri puta u vegetaciji s istih mladica, provedena je analizom varijance za ponovljena mjerenja (RM ANOVA) kako bi se ispitali učinci folijarnih tretmana kroz vrijeme. U slučaju značajnih rezultata F-testa, provela se dodatna post-hoc analiza (Tukey post-hoc test) na razini značajnosti $p \leq 0,05$, uz Bonferroni korekciju za višestruke usporedbe. U slučaju narušene pretpostavke sferičnosti (Mauchlyjev test: $p < 0,05$), za korekciju p -vrijednosti korištena je Greenhouse-Geisser korekcija.

Jednostruka analiza varijance (ANOVA), koristila se za obradu dodatnih podataka iz trećeg roka uzorkovanja, pri čemu je prediktorska varijabla tretman, dok su zavisne varijable obuhvatile analize mineralnog sastava i sastava sekundarnih metabolita starog lista masline, randmana maslinova ulja, priroda, udjela suhe tvari i vode u svježoj pasti masline, udjela ulja u svježoj i suhoj pasti masline, osnovne parametre kakvoće maslinova ulja i senzornu analizu maslinova ulja. U slučaju značajnih rezultata F-testa, provela se dodatna post-hoc analiza (Tukey post-hoc test) na razini značajnosti $p \leq 0,05$.

Pearsonov test korelacije korišten je kako bi se utvrdio stupanj povezanosti između varijabli, u ovom slučaju između koncentracija različitih elemenata i primarnih i sekundarnih metabolita u mladom listu masline. Jačina korelacije određena je prema klasifikaciji autora Vasilj (2002) u

kojoj se korelacija ($-1,0 \leq r \leq 1,0$) dijeli na vrlo slabu korelaciju $|0,1 \leq r < 0,25|$, slabu korelaciju $|0,25 \leq r < 0,4|$ te srednju korelaciju $|0,4 \leq r < 0,5|$, jaku korelaciju $|0,5 \leq r < 0,75|$, vrlo jaku korelaciju $|0,75 \leq r < 0,9|$ te potpunu korelaciju $|0,9 \leq r < 1|$.

Svi statističke analize provedene su korištenjem softverskog paketa Statistica v. 13.2 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA) i SAS software 14.2 (SAS Institute Inc., 2016, Cary, NC, USA).

4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

4.1. Mineralni sastav lista masline

Mineralni sastav lista masline prikazan je u Tablicama 9 i 10 te podijeljen na koncentracije makroelemenata (P, K, Ca, Mg, S) izraženih u g/kg ST, mikroelemenata (Fe, Mn, Cu, B, Zn, Mo) izraženih u mg / kg ST te korisnih elemenata (Se, Si, Na) izraženih u mg / kg ST.

4.1.1. Makroelementi

Utjecaj folijarnih tretmana, na koncentraciju makroelemenata u listu masline, sorte 'Leccino', prikazan je u dvije tablice. U Tablici 9 prikazane su koncentracije makroelemenata u mladom listu, prikupljenih u tri roka uzorkovanja, a u Tablici 10 koncentracije makroelemenata u starom listu masline u trećem roku uzorkovanja (UZ-III), odnosno u tehnološkoj zrelosti ploda.

Dok utjecaj tretmana na mladi list nije utvrđen, vidljiv je značajan utjecaj vremena uzorkovanja na koncentraciju makroelemenata (Tablica 9). Najviše koncentracije svih analiziranih makroelemenata u mladom listu zabilježene su tijekom berbe, u listopadu 2021. godine (UZ-III). Također, nisu zabilježene ni signifikantne razlike između tretmana kod starog lista (Tablica 10), uzorkovanog u tehnološkoj zrelosti ploda (UZ-III).

Tablica 9. Učinak različitih folijarnih tretmana, vremena uzorkovanja i njihovih interakcija na koncentraciju makroelemenata u mladom listu masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

	Makroelementi (g / kg suhe tvari)				
	Fosfor	Kalij	Kalcij	Magnezij	Sumpor
Tretmani (T)					
Kontrola	0,99±0,02	8,51±0,27	32,63±3,14	1,28±0,04	0,93±0,05
Se	1,03±0,02	7,84±0,22	29,33±1,84	1,38±0,04	0,93±0,05
Se+Si	0,98±0,03	8,52±0,26	32,85±2,46	1,38±0,04	0,89±0,06
Si	1,02±0,02	8,18±0,36	33,33±2,32	1,38±0,03	0,90±0,06
<i>p</i> -vrijednost	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Uzorkovanja (UZ)					
Kolovoz (UZ-I)	0,96±0,02^b	8,33±0,25^b	24,37±0,33^c	1,29±0,02^b	0,87±0,05^b
Rujan (UZ-II)	0,98±0,02^b	7,45±0,13^c	31,45±1,86^b	1,30±0,03^b	0,79±0,04^b
Listopad (UZ-III)	1,07±0,02^a	9,01±0,18^a	40,28±1,41^a	1,48±0,03^a	1,08±0,02^a
<i>p</i> -vrijednost	***	***	*** (G-G)	***	***
Tretmani × Uzorkovanja					
Kontrola × UZ-I	0,94±0,02	8,22±0,50	24,21±0,75	1,22±0,05	0,90±0,11
Kontrola × UZ-II	0,97±0,02	7,85±0,20	32,98±7,68	1,19±0,05	0,82±0,02
Kontrola × UZ-III	1,05±0,02	9,47±0,23	40,68±1,89	1,44±0,07	1,07±0,03
Se × UZ-I	0,97±0,02	7,62±0,20	24,03±0,17	1,33±0,02	0,79±0,02
Se × UZ-II	1,02±0,02	7,32±0,28	29,07±2,03	1,29±0,04	0,91±0,11
Se × UZ-III	1,10±0,04	8,58±0,38	34,9±3,64	1,52±0,07	1,09±0,05
(Se+Si) × UZ-I	0,93±0,03	9,03±0,32	24,08±0,35	1,31±0,05	0,92±0,11
(Se+Si) × UZ-II	0,97±0,05	7,64±0,21	30,98±0,72	1,39±0,07	0,69±0,05
(Se+Si) × UZ-III	1,03±0,04	8,90±0,47	43,49±1,11	1,44±0,07	1,06±0,02
Si × UZ-I	1,01±0,04	8,47±0,71	25,15±1,09	1,32±0,04	0,89±0,11
Si × UZ-II	0,97±0,03	6,98±0,17	32,78±1,56	1,33±0,03	0,72±0,05
Si × UZ-III	1,08±0,02	9,08±0,32	42,06±2,74	1,50±0,06	1,10±0,06
<i>p</i> -vrijednost	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti ± standardna pogreška (n = 4). U slučaju narušene pretpostavke sferičnosti (Mauchlyjev test: $p < 0,05$), za korekciju *p*-vrijednosti korištena je Greenhouse-Geisser korekcija ($G-G$). Različita slova unutar svake varijable označavaju statistički značajne razlike između srednjih vrijednosti za tretman, vrijeme uzorkovanja i njihovu interakciju ($p \leq 0,05$), dobivene analizom varijance za ponovljena mjerenja i Tukey post-hoc testom ($p \leq 0,05$), uz Bonferroni korekciju za višestruke usporedbe. **Podobljane su vrijednosti koje se uzimaju u obzir prilikom interpretacije rezultata.** *, **, ***, n.s. predstavljaju statistički značajnu razliku: $p \leq 0,05$; 0,01; 0,001 ili nije statistički značajna.

Tablica 10. Učinak različitih folijarnih tretmana na koncentraciju makroelemenata u starom listu masline u tehnološkoj zrelosti ploda (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

	Makroelementi (g / kg suhe tvari)				
	Fosfor	Kalij	Kalcij	Magnezij	Sumpor
Tretmani					
Kontrola	0,89±0,09	8,99±0,93	47,45±4,1	1,72±0,11	1,89±0,42
Se	0,92±0,06	7,99±0,41	46,25±3,66	1,75±0,04	1,46±0,32
Se + Si	0,80±0,07	7,50±0,40	48,76±3,75	1,71±0,06	1,07±0,04
Si	0,88±0,06	8,11±0,79	37,95±0,81	1,84±0,04	1,21±0,01
p-vrijednost	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti ± standardne pogreške (n = 4). Različita slova za svaku varijablu označavaju značajne razlike između srednjih vrijednosti između tretmana ($p \leq 0.05$) korištenjem jednostruke analize varijance i Tukey post-hoc testa ($p \leq 0.05$). *, **, *** i n.s. predstavljaju statistički značajnu razliku: $p \leq 0,05$; 0,01; 0,001 ili nije statistički značajna.

4.1.2. Mikroelementi

Utjecaj folijarnih tretmana, na koncentraciju mikroelemenata u listu masline sorte masline 'Leccino', prikazan je u dvije tablice. U Tablici 11 prikazane su koncentracije mikroelemenata u mladom listu, prikupljenom u tri roka uzorkovanja, a u Tablici 12 koncentracije mikroelemenata u starom listu masline u trećem uzorkovanju (UZ-III), odnosno u tehnološkoj zrelosti ploda.

Utjecaj tretmana na koncentraciju Zn i Mo u mladom listu, vidljiv je u Tablici 11. Pri tome, više koncentracije Zn utvrđene su pri tretmanu Se+Si (24,02 mg / kg ST) u odnosu na tretman sa Se (18,46 mg / kg ST). Koncentracija Mo bila je najniža pri primjeni Se+Si tretmana (0,11 mg / kg ST) u odnosu prema svim ostalim tretmanima (0,14 mg / kg ST).

Značajan utjecaj vremena uzorkovanja u mladom listu, prikazan u Tablici 11, vidljiv je u koncentracijama Fe, Mn, Zn i Cu. Porast koncentracije je bio stalan za Cu i Zn dok su Fe i Mn pokazali porast samo u UZ-III. Pri tom interakcija tretmana i roka uzorkovanja pokazala je signifikantno više vrijednosti B u kontroli u odnosu na Si i Se tretmane u prvom roku uzorkovanja. Najviše koncentracije B u svim tretmanima zabilježene su u prvom roku uzorkovanja (UZ-I).

U starom listu (Tablica 12) nije zabilježen statistički značajan utjecaj tretmana na ni jedan od analiziranih mikroelemenata (Fe, Mn, Zn, B, Mo).

Tablica 11. Učinak različitih folijarnih tretmana, vremena uzorkovanja i njihovih interakcija na koncentraciju mikroelemenata u mladom listu masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

	Mikroelementi (mg / kg suhe tvari)					
	Željezo	Mangan	Cink	Bakar	Bor	Molibden
Tretmani (T)						
Kontrola	36,08±1,49	43,02±2,19	19,50±0,77^{ab}	11,08±0,56	20,59±2,36	0,14±0,0^a
Se	37,24±2,25	43,69±2,56	18,46±0,83^b	10,82±0,67	17,44±1,69	0,14±0,01^a
Se+Si	38,60±2,43	43,80±1,98	24,02±1,34^a	12,66±0,66	19,01±1,8	0,11±0,01^b
Si	37,08±2,34	47,32±2,34	21,56±0,89^{ab}	10,61±0,57	17,48±1,62	0,14±0,01^a
<i>p</i> -vrijednost	n.s.	n.s.	*	n.s.	n.s.	***
Uzorkovanja (UZ)						
Kolovoz (UZ-I)	34,21±1,14^b	40,36±1,15^b	18,40±0,98^c	9,32±0,37^c	26,61±1,00 ^a	0,14±0,01
Rujan (UZ-II)	33,19±1,65^b	40,3±1,10^b	20,55±0,87^b	11,12±0,43^b	16,31±0,62 ^b	0,13±0,01
Listopad (UZ-III)	44,36±1,15^a	52,71±1,63^a	23,70±0,60^a	13,46±0,27^a	12,97±0,26 ^c	0,13±0,01
<i>p</i> -vrijednost	***	*** (G-G)	***	***	***	n.s.
Tretmani × Uzorkovanja						
Kontrola × UZ-I	30,91±0,64	37,97±1,08	17,03±0,71	9,15±0,88	31,13±1,16^a	0,14±0,01
Kontrola × UZ-II	36,22±1,95	38,31±1,53	18,85±0,51	11,03±0,23	17,70±0,59^c	0,15±0,01
Kontrola × UZ-III	41,13±1,68	52,78±1,29	22,62±0,63	13,07±0,27	12,94±0,32^c	0,13±0,01
Se × UZ-I	32,06±1,01	39,66±1,82	15,88±0,81	8,56±0,56	24,76±1,89^b	0,15±0,01
Se × UZ-II	34,19±4,43	39,09±2,81	17,74±0,85	10,35±0,48	14,53±0,76^c	0,14±0,01
Se × UZ-III	45,47±0,47	52,31±4,85	21,75±0,51	13,56±0,38	13,05±0,56^c	0,14±0,01
(Se+Si) × UZ-I	38,75±3,05	39,75±0,97	21,14±3,14	10,40±0,46	25,99±2,25^{ab}	0,12±0,01
(Se+Si) × UZ-II	31,22±4,02	40,91±1,69	25,21±1,83	13,12±1,12	17,44±1,79^c	0,10±0,01
(Se+Si) × UZ-III	45,84±1,93	50,75±3,89	25,69±1,52	14,47±0,67	13,59±0,75^c	0,11±0,02
Si × UZ-I	35,13±1,69	44,06±3,74	19,54±1,58	9,15±0,94	24,58±0,71^b	0,15±0,02
Si × UZ-II	6,98±0,17	42,91±2,67	31,13±2,92	32,78±1,56	15,56±1,11^c	0,12±0,01
Si × UZ-III	9,08±0,32	55,00±3,08	45,00±3,85	42,06±2,74	12,3±0,28^c	0,14±0,02
<i>p</i> -vrijednost	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	*	n.s.

Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti ± standardna pogreška (n = 4). U slučaju narušene pretpostavke sferičnosti (Mauchlyjev test: $p < 0,05$), za korekciju *p*-vrijednosti korištena je Greenhouse-Geisser korekcija (^{G-G}). Različita slova unutar svake varijable označavaju statistički značajne razlike između srednjih vrijednosti za tretman, vrijeme uzorkovanja i njihovu interakciju ($p \leq 0,05$), dobivene analizom varijance za ponovljena mjerenja i Tukey post-hoc testom ($p \leq 0,05$), uz Bonferroni korekciju za višestruke usporedbe. **Podebljane su vrijednosti koje se uzimaju u obzir prilikom interpretacije rezultata.** *, **, ***, n.s. predstavljaju statistički značajnu razliku: $p \leq 0,05$; 0,01; 0,001 ili nije statistički značajna.

Tablica 12. Učinak različitih folijarnih tretmana na koncentraciju mikroelemenata u starom listu masline u tehnološkoj zrelosti ploda (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

	Mikroelementi (mg / kg suhe tvari)					
	Željezo	Mangan	Cink	Bakar	Bor	Molibden
Tretmani						
Kontrola	68,34±3,35	67,75±6,02	24,01±2,79	84,49±4,97	16,81±0,65	0,14±0,02
Se	60,44±3,65	74,69±7,79	28,57±1,65	93,64±11,79	16,30±1,08	0,15±0,01
Se + Si	60,09±3,6	67,75±4,81	30,00±3,82	103,06±14,55	16,67±0,26	0,10±0,01
Si	60,75±4,59	68,19±7,39	31,06±3,48	66,77±7,03	15,64±0,32	0,12±0,02
<i>p</i> -vrijednost	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti ± standardne pogreške (n = 4). Različita slova za svaku varijablu označavaju značajne razlike između srednjih vrijednosti između tretmana ($p \leq 0.05$) korištenjem jednostruke analize varijance i Tukey post-hoc testa ($p \leq 0.05$). *, **, *** i n.s. predstavljaju statistički značajnu razliku: $p \leq 0,05$; 0,01; 0,001 ili nije statistički značajna.

4.1.3. Korisni elementi

Utjecaj folijarnih tretmana, na koncentraciju korisnih elemenata u listu masline sorte 'Leccino', prikazan je u dvije tablice. U Tablici 13 prikazane su koncentracije korisnih elemenata u mladom listu prikupljenom u tri roka uzorkovanja, a u Tablici 14 koncentracije korisnih elemenata u starom listu masline u trećem roku uzorkovanja (UZ-III), odnosno u tehnološkoj zrelosti ploda.

Utjecaj tretmana na koncentraciju Si i Na u mladom listu vidljiv je u Tablici 13. Pri tome, značajno više koncentracije Si utvrđene su pri primjeni tretmana Si i Se+Si (370,72 do 383,84 mg / kg ST) u odnosu na kontrolu i tretman Se (157,83 do 168,00 mg / kg ST). Također, koncentracije Na su značajno više u svim tretmanima (12,19 do 17,50 mg / kg ST) u odnosu na kontrolu (8,20 mg / kg ST).

Porast koncentracije Si tijekom vegetacije je bio stalan kroz sve rokove uzorkovanja, dok je Na pokazao signifikantnu najvišu koncentraciju u trećem uzorkovanju (UZ-III) bez razlika između prvog i drugog roka uzorkovanja (Tablica 13).

U Tablici 13 vidljive su značajne razlike u koncentraciji Se u interakciji između tretmana i roka uzorkovanja (T×UZ). Tretman Se povećao je razinu ovog elementa u odnosu na kontrolu samo u UZ-III, dok je tretman Se+Si uzrokovao povećanje koncentracije Se u listu masline u svim rokovima uzorkovanja i u odnosu na sve ostale primijenjene tretmane. Pri tome, koncentracija Se u tretmanima Se i Se+Si bila je značajno viša u UZ-III u odnosu na UZ-I i UZ-II. Nisu zabilježene razlike u koncentraciji Se između UZ-I i UZ-II pri tretmanima Se i Se+Si.

U starom listu, uzorkovanom u tehnološkoj zrelosti ploda (UZ-III), tretmani Se i Se+Si pokazali su značajno višu koncentraciju Se u odnosu na kontrolu i tretman Si. Pri tome, tretman Se+Si rezultirao je značajno višom koncentracijom Se (7,99 mg / kg ST) u odnosu na tretman Se (3,79 mg / kg ST). Također, tretmani Si i Se+Si povećali su koncentraciju Si (426,23 do 434,22 mg / kg ST) u odnosu na tretman Se i kontrolu (263,41 do 275 mg / kg ST) između kojih nije bilo statistički značajnih razlika. Koncentracija Na nije pokazala statistički značajne razlike ovisno o primijenjenim tretmanima (91,55 do 135,22 mg / kg ST).

Tablica 13. Učinak različitih folijarnih tretmana, vremena uzorkovanja i njihovih interakcija na koncentraciju korisnih elemenata u mladom listu masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

	Korisni elementi (mg / kg suhe tvari)		
	Selen	Silicij	Natrij
Tretmani (T)			
Kontrola	0,25±0,03 ^c	157,83±11,35 ^b	8,20±1,42 ^c
Se	2,84±0,57 ^b	168,00±15,77 ^b	12,19±1,98 ^b
Se+Si	5,59±0,74 ^a	383,84±20,38 ^a	14,15±2,54 ^{ab}
Si	0,37±0,10 ^c	370,72±16,67 ^a	17,50±2,4 ^a
<i>p</i> -vrijednost	***	***	***
Uzorkovanja (UZ)			
Kolovoz (UZ-I)	1,27±0,38 ^b	214,87±28,80 ^c	8,50±0,69 ^b
Rujan (UZ-II)	1,78±0,48 ^b	275,14±28,76 ^b	8,44±0,99 ^b
Listopad (UZ-III)	3,73±0,91 ^a	320,29±29,40 ^a	22,09±1,59 ^a
<i>p</i> -vrijednost	***	***	*** (G-G)
Tretmani × Uzorkovanja			
Kontrola × UZ-I	0,14±0,02 ^d	113,04±5,62	5,43±0,27
Kontrola × UZ-II	0,24±0,02 ^d	158,99±6,38	4,40±0,18
Kontrola × UZ-III	0,36±0,03 ^d	201,47±6,44	14,77±0,5
Se × UZ-I	1,31±0,05 ^d	106,79±3,56	7,89±0,31
Se × UZ-II	1,86±0,17 ^{cd}	175,59±15,49	7,65±0,34
Se × UZ-III	5,35±0,57 ^b	221,62±16,06	21,05±1,95
(Se+Si) × UZ-I	3,49±0,63 ^{bc}	316,29±34,52	9,02±1,18
(Se+Si) × UZ-II	4,70±0,50 ^b	388,72±16,39	8,27±0,95
(Se+Si) × UZ-III	8,58±0,78 ^a	446,52±16,48	25,16±2,85
Si × UZ-I	0,16±0,02 ^d	323,35±25,42	11,67±1,18
Si × UZ-II	0,32±0,04 ^d	377,27±20,53	13,45±2,15
Si × UZ-III	0,63±0,26 ^d	411,54±25,93	27,37±2,82
<i>p</i> -vrijednost	***	n.s.	n.s.

Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti ± standardna pogreška (n = 4). U slučaju narušene pretpostavke sferičnosti (Mauchlyjev test: $p < 0,05$), za korekciju *p*-vrijednosti korištena je Greenhouse-Geisser korekcija (^{G-G}). Različita slova unutar svake varijable označavaju statistički značajne razlike između srednjih vrijednosti za tretman, vrijeme uzorkovanja i njihovu interakciju ($p \leq 0,05$), dobivene analizom varijance za ponovljena mjerenja i Tukey post-hoc testom ($p \leq 0,05$), uz Bonferroni korekciju za višestruke usporedbe. **Podobljane su vrijednosti koje se uzimaju u obzir prilikom interpretacije rezultata.** *, **, ***, n.s. predstavljaju statistički značajnu razliku: $p \leq 0,05$; 0,01; 0,001 ili nije statistički značajna.

Tablica 14. Učinak različitih folijarnih tretmana na koncentraciju korisnih elemenata u starom listu masline u tehnološkoj zrelosti ploda (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino'), tretiranom tri puta tijekom vegetacije otopinom selen (Se), silicija (Si) ili njihovom kombinacijom (Se+Si)

Tretmani	Korisni elementi (mg / kg suhe tvari)		
	Selen	Silicij	Natrij
Kontrola	0,35±0,03 ^c	275,00±16,4 ^b	95,90±13,12
Se	3,79±0,37 ^b	263,41±16,28 ^b	91,55±11,09
Se + Si	7,99±0,53 ^a	434,22±10,59 ^a	132,38±5,12
Si	0,45±0,07 ^c	426,63±10,17 ^a	135,22±7,30
<i>p</i> -vrijednost	***	***	n.s.

Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti ± standardne pogreške (n = 4). Različita slova za svaku varijablu označavaju značajne razlike između srednjih vrijednosti između tretmana ($p \leq 0.05$) korištenjem jednostruke analize varijance i Tukey post-hoc testa ($p \leq 0.05$). *, **, *** i n.s. predstavljaju statistički značajnu razliku: $p \leq 0,05$; 0,01; 0,001 ili nije statistički značajna.

4.2. Metaboliti lista masline

4.2.1. Primarni metaboliti

Rezultati analiza primarnih metabolita lista masline sorte 'Leccino' podijeljeni su na koncentracije slobodnih aminokiselina (fenilalanin (Phe), triptofan (Trp), tirozin (Tyr) i zbroj ukupno determiniranih slobodnih aminokiselina i njihovih derivata (Zbroj AK)), prikazane u Tablici 15, koncentracije vitamina (vitamin D2, vitamin E, vitamin B2) prikazane u Tablici 16 te koncentracije organskih kiselina i hormona (šikiminska kiselina, kvininska kiselina, indol-3-octena kiselina (IAA)) prikazanih u Tablici 17, a sve izraženo u mg / 100 g ST.

4.2.1.1. Slobodne aminokiseline

Rezultati primjene folijarnih tretmana na koncentraciju slobodnih aminokiselina (fenilalanin (Phe), triptofan (Trp), tirozin (Tyr) i zbroj ukupno determiniranih slobodnih aminokiselina i njihovih derivata (Zbroj AK)) u listu masline sorte 'Leccino', prikazani su u Tablici 15.

Uz izuzetak tretmana sa Si, kod ostalih folijarnih tretmana u UZ-III zabilježen je višestruki statistički značajan porast koncentracije svih promatranih slobodnih aminokiselina (Phe 600 - 753 %; Trp 1038 – 1274 %; Tyr 497 – 1187 %; Zbroj AK 969 – 1224 %) u odnosu na ostale rokove uzorkovanja (UZ-I, UZ-II). Kod Si tretmana, navedeni porast vidljiv je samo kod Trp (503 - 717 %) odnosno Zbroja AK (695 - 1107 %).

Tretman Se u UZ-III značajno je povećao razinu Tyr (130 - 206 %) i Zbroja AK (134 - 153 %) u odnosu na sve ostale tretmane. Također, u UZ-III koncentracija Phe kod Si tretmana bila je značajno niža (44 - 48 %) od svih ostalih tretmana.

Tablica 15. Učinak različitih folijarnih tretmana, vremena uzorkovanja i njihovih interakcija na koncentraciju fenilalanina, triptofana, tirozina i zbroj ukupno determiniranih slobodnih aminokiselina i njihovih derivata (Zbroj AK) u mladom listu masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

	Fenilalanin	Triptofan	Tirozin	Zbroj AK
Tretmani (T)	(mg / 100 g suhe tvari)			
Kontrola	0,97±0,27 ^a	5,56±1,84 ^{ab}	2,32±0,74 ^{ab}	64,05±20,85 ^{ab}
Se	1,00±0,28 ^a	7,00±2,4 ^a	3,90±1,22 ^a	81,14±27,59 ^a
Se+Si	0,88±0,26 ^{ab}	4,63±1,53 ^b	2,24±0,75 ^{ab}	60,14±20,13 ^{ab}
Si	0,54±0,11 ^b	3,86±1,06 ^b	1,89±0,44 ^b	56,32±17,22 ^b
<i>p</i> -vrijednost	*	**	*	*
Uzorkovanja (UZ)				
Kolovoz (UZ-I)	0,36±0,02 ^b	1,36±0,09 ^b	0,61±0,09 ^b	14,60±0,98 ^b
Rujan (UZ-II)	0,31±0,02 ^b	1,40±0,09 ^b	1,22±0,16 ^b	18,06±1,51 ^b
Listopad (UZ-III)	1,85±0,17 ^a	12,99±1,08 ^a	5,93±0,70 ^a	163,58±9,71 ^a
<i>p</i> -vrijednost	*** (G-G)	*** (G-G)	*** (G-G)	*** (G-G)
Tretmani × Uzorkovanja				
Kontrola × UZ-I	0,44±0,02 ^b	1,54±0,24 ^d	0,66±0,24 ^c	16,07±0,95 ^c
Kontrola × UZ-II	0,35±0,04 ^b	1,33±0,24 ^d	1,03±0,44 ^c	20,42±5,49 ^c
Kontrola × UZ-III	2,10±0,37 ^a	13,80±1,77 ^{ab}	5,28±1,21 ^b	155,66±23,44 ^b
Se × UZ-I	0,43±0,05 ^b	1,41±0,19 ^d	0,53±0,23 ^d	16,99±2,51 ^c
Se × UZ-II	0,30±0,04 ^b	1,53±0,17 ^d	1,88±0,24 ^c	17,44±1,6 ^c
Se × UZ-III	2,26±0,21 ^a	17,97±1,55 ^a	9,29±1,2 ^a	209,00±13,82 ^a
(Se+Si) × UZ-I	0,29±0,02 ^b	1,36±0,13 ^d	0,50±0,14 ^c	12,97±1,46 ^c
(Se+Si) × UZ-II	0,29±0,05 ^b	1,03±0,13 ^d	0,88±0,28 ^c	14,66±1,99 ^c
(Se+Si) × UZ-III	2,07±0,25 ^a	11,51±1,41 ^{bc}	5,34±1,1 ^b	152,79±12,67 ^b
Si × UZ-I	0,30±0,04 ^b	1,14±0,21 ^d	0,76±0,16 ^c	12,36±2,19 ^c
Si × UZ-II	0,32±0,03 ^b	1,73±0,07 ^d	1,09±0,18 ^c	19,71±1,45 ^c
Si × UZ-III	1,00±0,15 ^b	8,71±0,77 ^c	3,81±0,5 ^{bc}	136,88±1,23 ^b
<i>p</i> -vrijednost	* (G-G)	** (G-G)	* (G-G)	*** (G-G)

Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti ± standardna pogreška (n = 4). U slučaju narušene pretpostavke sferičnosti (Mauchlyjev test: $p < 0,05$), za korekciju *p*-vrijednosti korištena je Greenhouse-Geisser korekcija (^{G-G}). Različita slova unutar svake varijable označavaju statistički značajne razlike između srednjih vrijednosti za tretman, vrijeme uzorkovanja i njihovu interakciju ($p \leq 0,05$), dobivene analizom varijance za ponovljena mjerenja i Tukey post-hoc testom ($p \leq 0,05$), uz Bonferroni korekciju za višestruke usporedbe. **Podobljane su vrijednosti koje se uzimaju u obzir prilikom interpretacije rezultata.** *, **, ***, n.s. predstavljaju statistički značajnu razliku: $p \leq 0,05$; 0,01; 0,001 ili nije statistički značajna.

4.2.1.2. Vitamini

Rezultati primjene folijarnih tretmana na koncentraciju vitamina (vitamin D2, vitamin E, vitamin B2) u mladom listu masline sorte 'Leccino', prikazani su u Tablici 16.

Na koncentraciju vitamina B2, značajno je utjecao rok uzorkovanja, neovisno o primijenjenim tretmanima. Pri tome, najviše koncentracije vitamina B2 izmjenjene su u UZ-III (10,78 mg / 100 g ST) u odnosu na UZ-II i UZ-I (5,99 – 7,5 mg / 100 g ST) između nije bilo statistički značajnih razlika.

Utjecaj interakcije tretmana i roka uzorkovanja pokazao je značajno više koncentracije vitamina E u UZ-I u odnosu na UZ-III u svakom od primijenjenih tretmana. Pri tome, u UZ-I kontrolni tretman pokazao je statistički značajno višu koncentraciju vitamina E (2,75 mg / 100 g ST) u odnosu na sve ostale tretmane (1,55 do 1,89 mg / 100 g ST). U ostalim rokovima uzorkovanja, nisu zabilježene razlike između primijenjenih tretmana, osim kod kontrolnog tretmana (1,7 mg / 100 g ST) u odnosu na Se +Si tretman u UZ-II (1,39 mg / 100 g ST).

Tablica 16. Učinak različitih folijarnih tretmana, vremena uzorkovanja i njihovih interakcija na koncentraciju vitamina D2, vitamina E i vitamina B2 u mladom listu masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

	Vitamin D2	Vitamin E	Vitamin B2
Tretmani (T)	(mg / 100 g suhe tvari)		
Kontrola	4,81±0,33	1,96±0,17 ^a	7,91±0,82
Se	4,53±0,36	1,58±0,07 ^b	9,63±1,13
Se+Si	4,30±0,41	1,54±0,05 ^{bc}	7,61±0,85
Si	4,96±0,52	1,45±0,03 ^c	7,11±0,68
<i>p</i> -vrijednost	n.s.	***	n.s.
Uzorkovanja (UZ)			
Kolovoz (UZ-I)	5,01±0,41	1,98±0,12 ^a	7,50±0,42^b
Rujan (UZ-II)	4,89±0,23	1,50±0,04 ^b	5,92±0,39^b
Listopad (UZ-III)	4,06±0,36	1,41±0,02 ^c	10,78±0,86^a
<i>p</i> -vrijednost	n.s.	***	***
Tretmani × Uzorkovanja			
Kontrola × UZ-I	5,54±0,74	2,74±0,07 ^a	7,91±0,68
Kontrola × UZ-II	4,82±0,4	1,70±0,07 ^{bcd}	5,75±1,09
Kontrola × UZ-III	4,08±0,35	1,43±0,02 ^{ef}	10,07±1,61
Se × UZ-I	4,75±0,35	1,89±0,06 ^b	9,24±0,66
Se × UZ-II	4,92±0,6	1,45±0,053 ^{def}	5,75±0,9
Se × UZ-III	3,91±0,87	1,40±0,04 ^{ef}	13,91±1,27
(Se+Si) × UZ-I	3,78±0,45	1,73±0,06 ^{bc}	6,85±0,70
(Se+Si) × UZ-II	4,58±0,59	1,39±0,03 ^{ef}	6,30±0,72
(Se+Si) × UZ-III	4,52±1,09	1,48±0,07 ^{def}	9,68±2,18
Si × UZ-I	5,96±1,25	1,55±0,04 ^{cde}	5,99±0,44
Si × UZ-II	5,22±0,38	1,45±0,02 ^{def}	5,87±0,73
Si × UZ-III	3,71±0,66	1,34±0,03 ^f	9,47±1,25
<i>p</i> -vrijednost	n.s.	***	n.s.

Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti ± standardna pogreška (n = 4). U slučaju narušene pretpostavke sferičnosti (Mauchlyjev test: $p < 0,05$), za korekciju *p*-vrijednosti korištena je Greenhouse-Geisser korekcija (^{G-G}). Različita slova unutar svake varijable označavaju statistički značajne razlike između srednjih vrijednosti za tretman, vrijeme uzorkovanja i njihovu interakciju ($p \leq 0,05$), dobivene analizom varijance za ponovljena mjerenja i Tukey post-hoc testom ($p \leq 0,05$), uz Bonferroni korekciju za višestruke usporedbe. **Podobljane su vrijednosti koje se uzimaju u obzir prilikom interpretacije rezultata.** *, **, ***, n.s. predstavljaju statistički značajnu razliku: $p \leq 0,05$; 0,01; 0,001 ili nije statistički značajna.

4.2.1.3. Organske kiseline i hormoni

Rezultati primjene folijarnih tretmana na koncentraciju organskih kiselina i hormona (šikiminska kiselina, kvininska kiselina, indol-3-octena kiselina (IAA)) u mladom listu masline 'Leccino', prikazani su u Tablici 17.

Na koncentraciju šikiminske i kvininske kiseline, značajno je utjecao rok uzorkovanja, dok primijenjeni tretmani nisu rezultirali statistički značajnim razlikama. Dok je najniža koncentracija šikiminske kiseline zabilježena prilikom berbe (UZ-III), razlike u koncentraciji kvininske kiseline zabilježene su samo između UZ-I (2946,44 mg / 100 g ST) i UZ-II (2489,2 mg / 100 g ST).

Utjecaj interakcije folijarnih tretmana i vremena uzorkovanja pokazao je signifikantne razlike kod IAA. Najviše koncentracije IAA izmjerene su u UZ-III, neovisno o primijenjenom tretmanu, te je porast koncentracije IAA u UZ-III kod svakog tretmana bio višestruki u odnosu na UZ-I i UZ-II (kontrola 729 – 1221 %; Se 1438 – 1762 %; Se+Si 916 – 1442 %; Si 677 – 1383 %). Također, primjena tretmana Si rezultirala je nižom koncentracijom IAA (40,67 mg / 100 g ST) u usporedbi s kontrolom (61,03 mg / 100 g ST) i tretmanom Se (76,81 mg / 100 g ST).

Tablica 17. Učinak različitih folijarnih tretmana, vremena uzorkovanja i njihovih interakcija na koncentraciju šikimiske kiseline, kvininske kiseline i indol-3-octene kiseline u mladom listu masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

	Šikiminska kiselina	Kvininska kiselina	Indol-3-octena kiselina
Tretmani (T)	(mg / 100 g suhe tvari)		
Kontrola	5,90±0,30	2808,47±91,92	24,80±8,45 ^{ab}
Se	5,52±0,28	2610,99±128,66	28,84±10,27 ^a
Se+Si	5,29±0,38	2818,84±169,29	19,94±6,72 ^{bc}
Si	5,20±0,23	2633,68±150,64	16,54±5,19 ^c
<i>p</i> -vrijednost	n.s.	n.s.	**
Uzorkovanja (UZ)			
Kolovoz (UZ-I)	6,02±0,20 ^a	2946,44±115,3 ^a	3,96±0,44 ^b
Rujan (UZ-II)	5,67±0,23 ^a	2489,20±109,12 ^b	6,32±0,91 ^b
Listopad (UZ-III)	4,74±0,25 ^b	2718,34±108,03 ^{ab}	57,31±4,37 ^a
<i>p</i> -vrijednost	**	* (G-G)	*** (G-G)
Tretmani × Uzorkovanja			
Kontrola × UZ-I	6,48±0,37	3111,44±193,07	5,00±0,95 ^d
Kontrola × UZ-II	6,16±0,50	2696,10±48,73	8,37±3,48 ^d
Kontrola × UZ-III	5,06±0,49	2617,87±79,91	61,03±10,67 ^{ab}
Se × UZ-I	5,87±0,43	2908,90±139,52	4,36±0,9 ^d
Se × UZ-II	5,70±0,28	2388,6±221,09	5,34±0,51 ^d
Se × UZ-III	4,99±0,67	2535,46±256,45	76,81±2,88 ^a
(Se+Si) × UZ-I	5,86±0,61	3019,14±422,92	3,52±0,78 ^d
(Se+Si) × UZ-II	5,47±0,74	2561,56±297,75	5,54±1,09 ^d
(Se+Si) × UZ-III	4,55±0,59	2875,83±105,81	50,75±4,47 ^{bc}
Si × UZ-I	5,88±0,22	2746,30±74,85	2,94±0,89 ^d
Si × UZ-II	5,37±0,17	2310,55±261,19	6,01±0,98 ^d
Si × UZ-III	4,36±0,35	2844,18±349,26	40,67±1,53 ^c
<i>p</i> -vrijednost	n.s.	n.s.	* (G-G)

Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti ± standardna pogreška (n = 4). U slučaju narušene pretpostavke sferičnosti (Mauchlyjev test: $p < 0,05$), za korekciju *p*-vrijednosti korištena je Greenhouse-Geisser korekcija (^{G-G}). Različita slova unutar svake varijable označavaju statistički značajne razlike između srednjih vrijednosti za tretman, vrijeme uzorkovanja i njihovu interakciju ($p \leq 0,05$), dobivene analizom varijance za ponovljena mjerenja i Tukey post-hoc testom ($p \leq 0,05$), uz Bonferroni korekciju za višestruke usporedbe. **Podobljane su vrijednosti koje se uzimaju u obzir prilikom interpretacije rezultata.** *, **, ***; n.s. predstavljaju statistički značajnu razliku: $p \leq 0,05$; 0,01; 0,001 ili nije statistički značajna.

4.2.2. Sekundarni metaboliti

Sastav sekundarnih metabolita lista masline sorte 'Leccino' prikazan je u Tablicama 18, 19, 20 i 21 te podijeljen na koncentracije jednostavnih fenola, fenolnih kiselina i flavonoida u Tablicama 18 i 19, te koncentracije oleuropeina, sekoiridoida i triterpena u Tablicama 20 i 21, sve izraženo u mg / 100 g ST. U Tablicama 18 i 20 prikazane su koncentracije sekundarnih metabolita u mladom listu, prikupljenom u tri roka uzorkovanja, a u Tablici 19 i 21 koncentracije sekundarnih metabolita u starom listu masline u trećem roku uzorkovanja (UZ-III), odnosno u tehnološkoj zrelosti ploda.

4.2.2.1. Jednostavni fenoli, fenolne kiseline i flavonoidi

Utjecaj folijarnih tretmana, na koncentraciju jednostavnih fenola, fenolnih kiselina i flavonoida u listu masline, na sorti masline 'Leccino', prikazan je u dvije tablice; u Tablici 18 prikazane su koncentracije u mladom listu, prikupljenom u tri roka uzorkovanja, a u Tablici 19 koncentracije u starom listu masline u trećem roku uzorkovanja (UZ-III), u tehnološkoj zrelosti ploda.

Viša koncentracija flavonoida u mladom listu (Tablica 18), utvrđena je u tretmanima Se (740,95 mg / 100 g ST) i Si (794,9 mg / 100 g ST) u odnosu na kontrolu (596,03 mg / 100 g ST). Također, viša koncentracija flavonoida je zabilježena u UZ-III (852,44 mg / 100 g ST) u odnosu na UZ-I i UZ-II (631,25 do 653,2 mg / 100 g ST).

Utjecaj interakcije tretmana i roka uzorkovanja u mladom listu (Tablica 18) pokazao je značajne razlike u koncentraciji jednostavnih fenola samo kod Se tretmana gdje je utvrđena viša koncentracija u UZ-I (45,60 mg / 100 g ST) u odnosu na kasnija uzorkovanja (12,81 - 23,89 mg / 100 g ST).

Kod ostalih primijenjenih tretmana nije bilo statistički značajne razlike u koncentraciji jednostavnih fenola u ovisnosti o roku uzorkovanja unutar svakog pojedinog tretmana te su se vrijednosti kretale između 22,34-33,44 mg / 100 g ST za kontrolu, 21,50-29,76 mg / 100 g ST za Se + Si tretman, odnosno 16,73-28,75 mg / 100 g za Si tretman. Također, u svakom pojedinom roku uzorkovanja, nije zabilježena razlika između primijenjenih tretmana.

Koncentracija fenolnih kiselina u mladom listu pokazala je značajan utjecaj interakcije tretmana i roka uzorkovanja. Pri tome, neovisno o primijenjenom tretmanu, u UZ-III utvrđene su više koncentracije fenolnih kiselina u odnosu na ranije rokove uzorkovanja. Također, u UZ-III, signifikantne razlike u koncentraciji fenolnih kiselina zabilježene su kod Se tretmana (149,61 mg / 100 g ST), u odnosu na sve ostale tretmane, dok su vrijednosti u kontrolnom tretmanu (118,10 mg / 100 g ST) bile značajno više u odnosu na Se + Si (96,33 mg / 100 g ST) i Si (76,69 mg / 100 g ST) tretmane (Tablica 18).

U starom listu (Tablica 19), koncentracija jednostavnih fenola bila je viša kod Si tretmana (62,98 mg / 100 g ST) u usporedbi s tretmanom Se+Si (39,68 mg / 100 g ST) i kontrolom (38,84 mg / 100 g ST). Tretman Se rezultirao je značajno višom koncentracijom fenolnih kiselina (152,95 mg / 100 g ST) u odnosu na sve ostale tretmane (102,41–112,11 mg / 100 g ST). U trećem roku uzorkovanja, također kod starog lista, tretman Si pokazao je višu koncentraciju flavonoida (1314,94 mg / 100 g ST) u usporedbi s kontrolom (1084,04 mg / 100 g ST) i tretmanom Se+Si (183,91 mg / 100 g ST).

Tablica 18. Učinak različitih folijarnih tretmana, vremena uzorkovanja i njihovih interakcija na koncentraciju jednostavnih fenola, fenolne kiseline i flavonoide u mladom listu masline (*Olea europaea* L.. sorta 'Leccino')

Tretmani (T)	Jednostavni fenoli	Fenolne kiseline	Flavonoidi
	(mg / 100 g suhe tvari)		
Kontrola	26,59±1,77	63,56±11,93 ^{ab}	596,03±37,23 ^b
Se	27,43±5,18	74,98±16,25 ^a	740,95±34,84 ^a
Se+Si	26,89±1,92	53,78±9,22 ^b	717,19±52,37 ^{ab}
Si	22,51±1,64	52,96±5,29 ^b	794,90±35,05 ^a
<i>p</i> -vrijednost	n.s.	**	**
Uzorkovanja (UZ)			
Kolovoz (UZ-I)	34,30±2,96 ^a	31,66±1,23 ^c	631,25±26,21 ^b
Rujan (UZ-II)	19,68±1,26 ^b	42,13±1,28 ^b	653,12±35,27 ^b
Listopad (UZ-III)	23,59±1,67 ^b	110,18±7,49 ^a	852,44±27,59 ^a
<i>p</i> -vrijednost	*** (G-G)	***	***
Tretmani × Uzorkovanja			
Kontrola × UZ-I	33,44±1,55 ^{ab}	28,81±0,68 ^e	529,41±23,97
Kontrola × UZ-II	22,34±1,11 ^{bc}	43,78±1,84 ^e	499,84±17,08
Kontrola × UZ-III	23,99±2,64 ^{bc}	118,10±6,14 ^b	758,85±31,34
Se × UZ-I	45,60±10,32 ^a	34,04±3,04 ^e	659,84±18,8
Se × UZ-II	12,81±1,42 ^c	41,30±1,88 ^e	691,01±26,28
Se × UZ-III	23,89±1,29 ^{bc}	149,61±9,88 ^a	872,01±59,63
(Se+Si) × UZ-I	29,40±1,61 ^{abc}	27,70±1,69 ^e	613,99±67,01
(Se+Si) × UZ-II	21,50±2,37 ^{bc}	37,31±2,77 ^e	618,24±55,5
(Se+Si) × UZ-III	29,76±4,23 ^{abc}	96,33±2,05 ^c	919,35±46,44
Si × UZ-I	28,75±1,63 ^{abc}	36,08±1,11 ^e	721,75±42,02
Si × UZ-II	22,05±1,33 ^{bc}	46,11±2,07 ^e	803,40±67,63
Si × UZ-III	16,73±1,02 ^{bc}	76,69±2,04 ^c	859,54±63,05
<i>p</i> -vrijednost	* (G-G)	*** (G-G)	n.s.

Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti ± standardna pogreška (n = 4). U slučaju narušene pretpostavke sferičnosti (Mauchlyjev test: $p < 0,05$), za korekciju *p*-vrijednosti korištena je Greenhouse-Geisser korekcija (^{G-G}). Različita slova unutar svake varijable označavaju statistički značajne razlike između srednjih vrijednosti za tretman, vrijeme uzorkovanja i njihovu interakciju ($p \leq 0,05$), dobivene analizom varijance za ponovljena mjerenja i Tukey post-hoc testom ($p \leq 0,05$), uz Bonferroni korekciju za višestruke usporedbe. **Podobljane su vrijednosti koje se uzimaju u obzir prilikom interpretacije rezultata.** *, **, ***; n.s. predstavljaju statistički značajnu razliku: $p \leq 0,05$; 0,01; 0,001 ili nije statistički značajna.

Tablica 19. Učinak različitih folijarnih tretmana na koncentraciju jednostavnih fenola, fenolne kiseline i flavonoida u starom listu masline u tehnološkoj zrelosti ploda (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

Tretmani	Jednostavni fenoli	Fenolne kiseline	Flavonoidi
	(mg / 100 g suhe tvari)		
Kontrola	38,84±4,53 ^b	107,44±3,03 ^b	1084,04±30,52 ^b
Se	56,26±3,64 ^{ab}	152,95±14,93 ^a	1234,15±41,62 ^{ab}
(Se + Si)	39,68±2,57 ^b	112,11±2,47 ^b	1083,91±41,16 ^b
Si	62,98±3,49 ^a	102,41±7,04 ^b	1314,94±55,58 ^a
p-vrijednost	**	**	*

Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti ± standardne pogreške (n = 4). Različita slova za svaku varijablu označavaju značajne razlike između srednjih vrijednosti između tretmana ($p \leq 0.05$) korištenjem jednostruke analize varijance i Tukey post-hoc testa ($p \leq 0.05$). *, **, *** i n.s. predstavljaju statistički značajnu razliku: $p \leq 0,05$; 0,01; 0,001 ili nije statistički značajna.

4.2.2.2. Oleuropein, sekoiridoidi i triterpeni

Utjecaj folijarnih tretmana, na koncentraciju oleuropeina, ukupnih sekoiridoida i triterpena u listu masline, na sorti masline 'Leccino', prikazan je u dvije tablice. U Tablici 20 prikazane su koncentracije u mladom listu, prikupljenom u tri roka uzorkovanja, a u Tablici 21 koncentracije u starom listu masline u trećem roku uzorkovanja (UZ-III), u tehnološkoj zrelosti ploda.

Interakcija tretmana i roka uzorkovanja, u mladom listu (Tablica 20), pokazala je u UZ-II pri primjeni Si tretmana značajno višu koncentraciju oleuropeina (4255,61 mg / 100 g ST) u odnosu na kontrolu (2399,50 mg / 100 g ST) i ukupnih sekoiridoida (4353,38 mg / 100 g ST) u odnosu na sve ostale tretmane (2421,03-3133,14 mg / 100 g ST). U UZ-III zabilježena je najviša koncentracija oleuropeina (6772,41 mg / 100 g ST) i ukupnih sekoiridoida kod Se+Si (6893,99 mg / 100 g ST) tretmana u odnosu na kontrolu i tretman Se (oleuropein: 4963,46-5331,74 mg / 100 g ST; ukupni sekoiridoidi: 5045,46-5419,78 mg / 100 g ST) tretman (Tablica 20). Općenito, unutar svih tretmana najviša koncentracija oleuropeina i sekoiridoida vidljiva je u UZ-III (Tablica 20).

Koncentracija triterpena u mladom listu (Tablica 20) značajno se razlikovala s obzirom na interakciju tretmana i roka uzorkovanja. Zabilježena je njihova viša koncentracija u prvom roku uzorkovanja kod tretmana Se (826,25 mg / 100 g ST) u odnosu na kontrolu (367,76 mg / 100 g ST) i Si (281,30 mg / 100 g ST) tretman, a u drugom roku uzorkovanja kod tretmana Se + Si (821,73 mg / 100 g ST) u odnosu na kontrolni tretman (513,36 mg / 100 g ST). U trećem roku uzorkovanja nije bilo razlika u koncentraciji triterpena između svih primijenjenih tretmana u odnosu na kontrolu (Tablica 20). Unutar kontrolnog tretmana, vidljiv je porast koncentracije triterpena između UZ-I (367,76 mg / 100 g ST) i UZ-III (672,76 mg / 100 g ST), dok je unutar Si tretmana isti zabilježen između UZ-I (281,30 mg / 100 g ST) i UZ-II (668,70 mg / 100 g ST).

Kod starog lista (Tablica 21), uzorkovanih u tehnološkoj zrelosti ploda (UZ-III), zabilježene su više vrijednosti oleuropeina i sekoiridoida zabilježene su kod primjene Se+Si tretmana (oleuropein: 4928,23 mg / 100 g ST; sekoiridoidi: 5161,99 mg / 100 g ST) u odnosu na sve ostale tretmane. Pri tome, i tretmani Se (oleuropein: 3976,89 mg / 100 g ST; sekoiridoidi: 4169,98 mg / 100 g ST) i Si (oleuropein: 3979,81 mg / 100 g ST; sekoiridoidi: 4206,09 mg / 100 g ST) pokazali su statistički značajno više koncentracije u odnosu na kontrolu (oleuropein: 2961,31 mg / 100 g ST; sekoiridoidi: 3086,68 mg / 100 g ST).

U UZ-III, kod starog lista također je zabilježen utjecaj primijenjenih tretmana na koncentraciju triterpena (Tablica 21). Tretmani Se (577,99 mg / 100 g ST) i Se+Si (574,71 mg / 100 g ST) pokazali su signifikantno više vrijednosti u odnosu na kontrolu (426,1 mg / 100 g ST) i tretman Si (363,55 mg / 100 g ST).

Tablica 20. Učinak različitih folijarnih tretmana, vremena uzorkovanja i njihovih interakcija na koncentraciju oleuropeina, ukupnih sekoiridoida i triterpena u mladom listu masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

Tretmani (T)	Oleuropein	Sekoiridoidi (mg / 100 g suhe tvari)	Triterpeni
Kontrola	3636,60±341,28 ^c	3683,46±348,66 ^c	517,96±42,23 ^b
Se	3936,37±333,09 ^{bc}	3986,15±340,87 ^{bc}	695,95±47,97 ^a
Se+Si	4828,08±461,65 ^a	4899,26±472,69 ^a	665,38±39,13 ^a
Si	4661,85±285,31 ^{ab}	4745,71±292,08 ^{ab}	495,76±54,70 ^b
<i>p</i> -vrijednost	**	**	***
Uzorkovanja (UZ)			
Kolovoz (UZ-I)	3922,92±134,24 ^b	3966,77±136,31 ^b	518,77±62,49 ^b
Rujan (UZ-II)	3152,91±186,90 ^c	3196,93±194,28 ^c	642,18±35,42 ^a
Listopad (UZ-III)	5721,35±226,58 ^a	5822,25±230,37 ^a	620,34±23,29 ^a
<i>p</i> -vrijednost	***	***	**
Tretmani × Uzorkovanja			
Kontrola × UZ-I	3546,85±182,11 ^{efg}	3583,90±184,53 ^{ef}	367,76±46,32 ^{cd}
Kontrola × UZ-II	2399,50±81,91 ⁱ	2421,03±85,76 ^g	513,36±28,81 ^{bcd}
Kontrola × UZ-III	4963,46±376,31 ^{bcd}	5045,46±378,03 ^{bcd}	672,76±33,51 ^{ab}
Se × UZ-I	3622,06±227,95 ^{efg}	3658,51±228,79 ^{ef}	826,25±114,36 ^a
Se × UZ-II	2855,31±141,25 ^{fgi}	2880,16±140,94 ^{fg}	564,93±12,22 ^{abc}
Se × UZ-III	5331,74±277,51 ^{bc}	5419,78±278,05 ^{bc}	696,68±26,43 ^{ab}
(Se+Si) × UZ-I	4610,61±180,29 ^{cde}	4670,66±177,82 ^{cde}	599,76±39,59 ^{abc}
(Se+Si) × UZ-II	3101,20±172,93 ^{fgi}	3133,14±173,01 ^{fg}	821,73±45,84 ^a
(Se+Si) × UZ-III	6772,41±109,40 ^a	6893,99±113,22 ^a	574,64±29,02 ^{abc}
Si × UZ-I	3912,16±88,38 ^{defg}	3953,99±88,69 ^{def}	281,30±34,66 ^d
Si × UZ-II	4255,61±130,84 ^{cdef}	4353,38±128,22 ^{cde}	668,70±59,21 ^{ab}
Si × UZ-III	5817,78±427,50 ^{ab}	5929,78±431,87 ^{ab}	537,29±48,29 ^{bcd}
<i>p</i> -vrijednost	***	***	***

Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti ± standardna pogreška (n = 4). U slučaju narušene pretpostavke sferičnosti (Mauchlyjev test: $p < 0,05$), za korekciju *p*-vrijednosti korištena je Greenhouse-Geisser korekcija (^{G-G}). Različita slova unutar svake varijable označavaju statistički značajne razlike između srednjih vrijednosti za tretman, vrijeme uzorkovanja i njihovu interakciju ($p \leq 0,05$), dobivene analizom varijance za ponovljena mjerenja i Tukey post-hoc testom ($p \leq 0,05$), uz Bonferroni korekciju za višestruke usporedbe. **Podebljane su vrijednosti koje se uzimaju u obzir prilikom interpretacije rezultata.** *, **, ***; n.s. predstavljaju statistički značajnu razliku: $p \leq 0,05$; 0,01; 0,001 ili nije statistički značajna.

Tablica 21. Učinak različitih folijarnih tretmana na koncentraciju oleuropeina, sekoiridoida i triterpena u starom listu masline u tehnološkoj zrelosti ploda (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino')

Tretmani	Oleuropein	Sekoiridoidi	Triterpeni
	(mg / 100 g suhe tvari)		
Kontrola	2961,31±297,41 ^c	3086,68±301,11 ^c	426,10±21,29 ^b
Se	3976,89±127,49 ^b	4169,98±134,88 ^b	577,99±29,08 ^a
(Se + Si)	4928,23±83,63 ^a	5161,99±77,25 ^a	574,71±34,46 ^a
Si	3979,81±48,4 ^b	4206,09±47,86 ^b	363,55±28,99 ^b
<i>p</i> -vrijednost	***	***	**

Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti ± standardne pogreške (n = 4). Različita slova za svaku varijablu označavaju značajne razlike između srednjih vrijednosti između tretmana ($p \leq 0.05$) korištenjem jednostruke analize varijance i Tukey post-hoc testa ($p \leq 0.05$). *, **, *** i n.s. predstavljaju statistički značajnu razliku: $p \leq 0,05$; 0,01; 0,001 ili nije statistički značajna.

4.2.3. Paersonovi koeficijenti korelacije

Rezultati analize Paersonovih koeficijenata korelacije između koncentracija različitih elemenata i metabolite prikazani su u Grafikonu 5.

Kada su značajne, korelacije između odabranih zavisnih varijabli bile su uglavnom pozitivne, osim za bor, vitamin E i šikiminsku kiselinu, koji su svi pokazali prevladavajući negativne korelacije. Također, Pearsonova analiza korelacije otkrila je potpune pozitivne korelacije između Zbroja AK s IAA i fenolnim kiselinama, s koeficijentima u rasponu od $r=0,99$ (IAA) do $r=0,95$ (fenolne kis.). Druga najznačajnija korelacija fenola s aminokiselinama je jaka pozitivna korelacija između Zbroja AK i sekoiridoida s koeficijentom $r=0,72$, a sličan trend pokazuju i flavonoidi. Aminokiseline su pokazale pozitivne korelacije sa svim makroelementima s koeficijentima u rasponu između $r=0,75$ do $r=0,46$ dok u slučaju mikroelemenata pozuju jaku korelaciju s Cu ($r=0,65$), a jaku negativnu s B ($r=-0,60$). Od korelacija Zborja AK s korisnim elementima, jaka je korelacija s Na ($r=0,74$), a sličnu korelaciju su pokazali s vitaminom B2 ($r=0,68$).

Cink, Na, sekoiridoidi i flavonoidi pozitivno su korelirali sa Si, dok su Zn i Cu pozitivno korelirali sa Se. Natrij je, osim sa Zbrojem AK, pokazao jaku pozitivnu korelaciju ($r=0,51$ do $r=0,80$) s flavonoidima, fenolnim kiselinama, sekoiridoidima, svim mikroelementima, Si, IAA i vitaminom B2. Kalij je najviše korelirao s P pokazavši jaku korelaciju ($r=0,51$).

Sekoiridoidi su osim sa Zbrojem AK, pokazali jake do vrlo jake korelacije (od $r=0,52$ do $r=0,80$) s flavonoidima, fenolnim kiselinama, Ca, Fe, Mg, Cu, Zn, Si, Na i IAA. Fenolne kiseline su pozitivno korelirale sa svim makroelementima, fenolnim kiselinama i sekoiridoidima te IAA i vitaminom B2. S druge strane, B2, vitamin E i šikiminska kiselina pokazali su negativne korelacije sa svim odabranim spojevima i elementima s izuzetkom jednostavnih fenola. Najjača negativna korelacija zabilježena je između B i fenolnih kiselina, šikiminske kiseline i Na te vitamina E i koncentracije Si.

Triterpeni nisu pokazali značajnu korelaciju s bilo kojim od navedenih spojeva. Sličan rezultat je uočen za jednostavne fenole, Mo, kvininsku kiselinu i vitamin E.

		Jednostavni fenoli	Flavonoidi	Fenolne kiseline	Triterpeni	Sekoiridoidi	Kalij	Natrij	Selen	Silicij	Zbroj AK
Sekundarni metaboliti	Jednostavni fenoli	-	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
	Flavonoidi	n.s.	-	0,61	n.s.	0,79	n.s.	0,71	0,40	0,50	0,63
	Fenolne kis.	n.s.	0,61	-	n.s.	0,62	0,40	0,64	0,38	n.s.	0,95
	Triterpeni	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
	Sekoiridoidi	n.s.	0,79	0,62	n.s.	-	0,49	0,80	0,49	0,55	0,72
Makroelementi	Fosfor	n.s.	0,43	0,58	n.s.	0,33	0,51	0,51	n.s.	n.s.	0,55
	Kalij	n.s.	n.s.	0,40	n.s.	0,49	-	0,38	n.s.	n.s.	0,46
	Kalcij	-0,33	0,46	0,55	n.s.	0,52	n.s.	0,61	0,29	0,39	0,58
	Magnezij	n.s.	0,40	0,59	n.s.	0,45	0,31	0,59	n.s.	0,34	0,65
	Sumpor	n.s.	n.s.	0,55	n.s.	0,48	0,37	0,52	n.s.	n.s.	0,61
Mikroelementi	Željezo	n.s.	0,54	0,61	n.s.	0,66	0,48	0,61	0,42	0,38	0,67
	Mangan	n.s.	0,67	0,69	n.s.	0,63	0,48	0,73	n.s.	0,34	0,75
	Cink	n.s.	0,49	0,37	n.s.	0,55	0,45	0,57	0,52	0,72	0,43
	Bakar	n.s.	0,43	0,63	n.s.	0,53	0,48	0,59	0,60	0,49	0,65
	Bor	0,47	-0,59	-0,63	-0,34	-0,38	n.s.	-0,55	n.s.	-0,36	-0,60
Korisni elementi	Molibden	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-0,31	-0,34	n.s.
	Natrij	n.s.	0,71	0,64	n.s.	0,80	0,38	-	0,43	0,57	0,74
	Selen	n.s.	0,40	0,38	n.s.	0,49	n.s.	0,43	-	0,44	0,41
	Silicij	n.s.	0,50	n.s.	n.s.	0,55	n.s.	0,57	0,44	-	n.s.
	Zbroj AK	n.s.	0,63	0,95	n.s.	0,72	0,46	0,74	0,41	n.s.	-
Primarni metaboliti	Indol-3-octena kis.	n.s.	0,58	0,96	n.s.	0,66	0,45	0,69	0,40	n.s.	0,99
	Šikiminska kis.	n.s.	-0,45	-0,37	n.s.	-0,48	n.s.	-0,57	n.s.	-0,41	-0,42
	Kvininska kis.	0,36	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
	Vitamin D2	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	-0,32
	Vitamin E	0,40	-0,51	-0,43	-0,32	n.s.	n.s.	-0,47	-0,29	-0,53	-0,39
	Vitamin B2	n.s.	0,32	0,66	n.s.	0,43	n.s.	0,42	n.s.	n.s.	0,68

Grafikon 5. Pearsonovi koeficijenti korelacije za makroelemente, mikroelemente, korisne elemente, ukupne determinirane slobodne aminokiseline (Zbroj AK) te ostale primarne metabolite u odnosu na odabrane varijable u listu masline (*Olea europaea* L. 'Leccino'). Prag signifikantnosti korelacije na razini značajnosti $\alpha=0,05$ za $n=48$ iznosi $|r|=0,285$ te crvene trake s lijeve strane prikazuju signifikantnu negativnu, a plave trake s desne strane signifikantnu pozitivnu korelaciju dok n.s. označava da korelacija nije značajna

4.3. Prirod ploda, randman u preradi maslinova ulja, udio maslinova ulja u svježoj i suhoj pasti masline, te udio vode i suhe tvari u svježoj pasti masline

Rezultati primjene folijarnih tretmana na prirod ploda, randman u preradi maslinova ulja, udio maslinova ulja u svježoj i suhoj pasti masline, te udio vode i suhe tvari u svježoj pasti masline dobivenima iz ploda masline 'Leccino', prikazani su u Tablici 22.

Utjecaj folijarnih tretmana bio je značajan kod priroda, randmana, udjela ulja, vode i suhe tvari u svježoj pasti masline. Tretman Si je najviše utjecao na porast priroda ploda po stablu masline, u odnosu na sve druge tretmane.

Također je pokazao značajne razlike postotka randmana te udjela ulja i suhe tvari u svježoj pasti masline, u odnosu na kontrolu.

Tretman Se + Si pokazao je iste razine udjela ST u svježoj pasti masline kao i tretman Si, također značajno više od kontrole.

Tretmani Se i Si pokazuju niže razine udjela vode u svježoj pasti masline, u odnosu na kontrolu.

Tablica 22. Učinak različitih folijarnih tretmana na prirod ploda, randman u preradi maslinova ulja, udio maslinova ulja u svježoj (SPM) i suhoj pasti masline (sPM), te udio vode i suhe tvari (ST) u svježoj pasti masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino'), tretirane tri puta tijekom vegetacije otopinom selena (Se), silicija (Si) ili njihovom kombinacijom (Se+Si)

	Tretmani				<i>p</i> - vrijednost
	Kontrola	Se	Se+Si	Si	
Prirod (kg)	16,61±0,26 ^b	14,86±0,84 ^b	16,13±1,25 ^b	21,32±0,45 ^a	**
Randman (%)	7,21±0,23 ^b	8,51±0,38 ^{ab}	8,13±0,15 ^{ab}	8,66±0,35 ^a	*
Udio ulja u SPM (%)	13,17±0,46 ^b	14,07±0,33 ^{ab}	14,01±0,2 ^{ab}	15,72±0,65 ^a	*
Udio vode u SPM (%)	56,05±0,36 ^a	53,83±0,21 ^b	54,66±0,56 ^{ab}	53,39±0,25 ^b	**
Udio ST u SPM (%)	43,95±0,36 ^b	46,17±0,21 ^{ab}	45,34±0,56 ^a	46,61±0,25 ^a	**
Udio ulja u sPM (%)	30,01±1,27	30,48±0,81	30,93±0,65	33,73±1,41	n.s.

Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti ± standardne pogreške (n = 4). Različita slova za svaku varijablu označavaju značajne razlike između srednjih vrijednosti za tretman korištenjem jednostruke analize varijance i Tukey post-hoc testa ($p \leq 0.05$). *, **, *** i n.s. predstavljaju statistički značajnu razliku: $p \leq 0,05$; 0,01; 0,001 ili nije statistički značajna.

4.5. Osnovni parametri kakvoće maslinova ulja

4.5.1. Udio slobodnih masnih kiselina, peroksidni broj i spektrofotometrijski koeficijenti ekstinkcije

Rezultati primjene folijarnih tretmana na udio slobodnih masnih kiselina, peroksidni broj i spektrofotometrijske koeficijente ekstinkcije maslinova ulja, dobivenog iz ploda masline 'Leccino', prikazani su u Tablici 23.

Primijenjeni folijarni tretmani nisu pokazali značajan utjecaj na udio slobodnih masnih kiselina, peroksidni broj i spektrofotometrijske koeficijente ekstinkcije.

Tablica 23. Učinak različitih folijarnih tretmana na osnovna svojstva kakvoće maslinova ulja (slobodne masne kiseline (SMK), peroksidni broj (PB), koeficijente ekstinkcije (K_{232} , K_{268} , ΔK)), dobivenih iz ploda masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino'), tretirane tri puta tijekom vegetacije otopinom selena (Se), silicija (Si) ili njihovom kombinacijom (Se+Si)

	Tretmani				p-vrijednost
	Kontrola	Se	Se+Si	Si	
SMK (%)	0,06±0	0,07±0	0,07±0	0,07±0,01	n.s.
PB (meq O ₂ / kg)	2,48±0,28	2,71±0,21	2,53±0,13	2,60±0,13	n.s.
K_{232}	1,39±0,06	1,53±0,03	1,50±0,02	1,5±0,02	n.s.
K_{268}	0,09±0	0,10±0	0,10±0,01	0,09±0	n.s.
ΔK	-0,0025±0	-0,0028±0	-0,0023±0	-0,0021±0	n.s.

Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti ± standardne pogreške (n = 4). Različita slova za svaku varijablu označavaju značajne razlike između srednjih vrijednosti za tretman korištenjem jednostruke analize varijance i Tukey post-hoc testa ($p \leq 0.05$). *, **, *** i n.s. predstavljaju statistički značajnu razliku: $p \leq 0,05$; 0,01; 0,001 ili nije statistički značajna.

4.5.2. Senzorna svojstva

Rezultati primjene folijarnih tretmana na senzorna svojstva maslinova ulja, dobivenog iz ploda masline sorte 'Leccino', prikazani su u Tablici 24.

Primijenjeni folijarni tretmani, pokazali su značajan utjecaj na sva mirisna svojstva maslinova ulja osim mirisa trave/lišća. Vrijednosti kontrole su najviše u intenzitetu mirisa na plod masline/voćnosti, jabuke i badema.

Tretman Si pokazuje najviši intenzitet mirisa na zelene banane u odnosu na sve ostale tretmane. Tretman Se pokazuje veće vrijednosti u odnosu na kontrolu za miris začinskog bilja dok tretman Si pokazuje najniže vrijednosti za navedene mirise.

Primijenjeni folijarni tretmani, pokazali su značajan utjecaj na sva okusna svojstva maslinova ulja, pri čemu su tretmani Se i Se+Si imali najveći intenzitet pikantnosti u odnosu na tretmane Si i kontrolu, a tretmani Si i Se+Si su najviše utjecali na intenzitet okusa trpkosti. Tretman Se rezultirao je najvećim intenzitetom trpkosti.

Tretman Se je pokazao najniže vrijednosti parametara harmoničnosti i kompleksnosti u odnosu prema kontroli dok u slučaju perzistentnosti najniže vrijednosti u odnosu na kontrolu bilježe jednako tretmani Se i Si.

Utjecaj primijenjenih tretmana nije pokazao statistički značajne razlike za ukupnu senzornu ocjenu maslinova ulja.

Tablica 24. Učinak različitih folijarnih tretmana na mirisna i okusna svojstva maslinova ulja, te ukupnu senzornu ocjenu ulja iz ploda masline (*Olea europaea* L., sorta 'Leccino'), tretirane tri puta tijekom vegetacije otopinom selena (Se), silicija (Si) ili njihovom kombinacijom (Se+Si)

	Tretmani				<i>p</i> - vrijednost
	Kontrola	Se	Se+Si	Si	
Plod masline/voćnost	5,45±0,03 ^a	4,60±0,12 ^c	4,90±0,12 ^{bc}	5,05±0,03 ^b	***
Trava/lišće	3,45±0,09	3,25±0,20	3,30±0,06	3,10±0,06	n.s.
Jabuka	3,50±0,06 ^a	3,15±0,09 ^b	2,90±0 ^c	3,05±0,09 ^{bc}	***
Badem	3,80±0 ^a	2,80±0,12 ^{bc}	2,65±0,09 ^c	3,15±0,09 ^b	***
Začinsko bilje	1,80±0 ^b	2,00±0,06 ^a	1,95±0,03 ^{ab}	1,50±0,06 ^c	***
Radič	1,40±0,23 ^{ab}	1,25±0,09 ^{ab}	1,65±0,09 ^a	1,20±0 ^b	*
Zelene banane	2,55±0,14 ^b	1,90±0,06 ^c	1,85±0,09 ^c	2,80±0,12 ^a	***
Gorko	4,65±0,03 ^d	6,00±0,06 ^a	5,80±0 ^b	5,10±0,06 ^c	***
Pikantno	5,85±0,03 ^b	6,40±0 ^a	6,30±0,06 ^a	5,75±0,03 ^b	***
Slatko	2,45±0,03 ^a	1,60±0,12 ^b	1,75±0,03 ^b	1,75±0,03 ^b	***
Trpklo	1,15±0,09 ^c	1,60±0,06 ^b	2,45±0,03 ^a	2,10±0,12 ^a	***
Kompleksnost	7,40±0,06 ^a	7,00±0 ^b	7,25±0,14 ^{ab}	7,30±0 ^{ab}	*
Harmoničnost	7,50±0 ^a	6,50±0 ^c	7,05±0,14 ^b	7,30±0 ^{ab}	***
Perzistentnost	7,50±0 ^a	7,30±0 ^b	7,40±0,06 ^{ab}	7,30±0 ^b	**
Ukupna senzorna ocjena	7,65±0,03	7,5±0,06	7,65±0,03	7,65±0,03	n.s.

Rezultati su izraženi kao srednje vrijednosti ± standardne pogreške (n = 4). Različita slova za svaku varijablu označavaju značajne razlike između srednjih vrijednosti za tretman korištenjem jednostruke analize varijance i Tukey post-hoc testa ($p \leq 0.05$). *, **, *** i n.s. predstavljaju statistički značajnu razliku: $p \leq 0,05$; 0,01; 0,001 ili nije statistički značajna.

5. RASPRAVA

5.1. Mineralni sastav lista masline

Kemijska analiza elementarnog sastava lista masline smatra se najpouzdanijom metodom za utvrđivanje stupnja ishranjenosti cijele biljke (Fernandez-Escobar i sur., 2009). Optimalne koncentracije mikroelemenata i makroelemenata kod lista masline definirane su starošću lista te rokovima uzorkovanja istoga. Upravo Therios i sur. (2009) i Fernandez Escobar (2018), kao jedni od najeminentnijih znanstvenika koji se bave ishranom masline postavili su standarde za određivanje statusa ishranjenosti masline uzorkovanjem lista tijekom srpnja ili zimskog mirovanja. Optimalnim uzorkom smatra se 80-100 listova masline ubranih s dijela izbojaka na kojima tijekom te vegetacije još nije došlo do zametanja ploda. To se dakle odnosi na središnje dijelove jednogodišnjih izbojaka budući da se cvjetovi masline razvijaju na izbojcima razvijenima u prethodnoj vegetacijskoj godini (Erel i sur., 2008).

5.1.1. Makroelementi

Rezultati ovog istraživanja (Tablice 9 i 10) pokazali su koncentracije određenih makroelemenata (K, Ca, Mg), neovisno o rokovima uzorkovanja, iznad literaturno navedenih granica nedostatka hraniva (Therios, 2009; Fernandez-Escobar, 2018), dok se koncentracija P nalazi na donjoj granici ili malo iznad nje, ovisno o prije navedenim literaturnim izvorima.

Fernandez-Escobar i sur. (1999) zaključuju da su koncentracije P i K općenito više u mladom listu masline dok su koncentracije Ca i Mg više u starom listu. U ovom istraživanju (Tablica 10), utvrđeni su jednaki relativni odnosi spomenutih elemenata i starosti lista u UZ-III. Također, rezultati koncentracije Ca, u mladom listu, pokazali su za maslinu tipični rast tijekom vegetacije (Fernandez-Escobar i sur., 1999).

U slučaju sumpora, granične vrijednosti, definirane koncentracijom između 0,5-1 g / kg (Therios, 2009) utvrđene su neovisno o primijenjenim tretmanima, tijekom prvog i drugog roka uzorkovanja (UZ-I, UZ-II). Bouat (1968, citirano prema Lasram i Tnani, 1992) navodi da su uobičajeni rasponi koncentracije S u listu masline iz mediteranskih zemalja 0,2-2,8 g / kg, dok Marcelić i sur. (2022) navode prosječnu koncentraciju u listu sorata 'Leccino' i 'Istarska bjelica' od 2,55 g / kg. U trećem roku uzorkovanja, uz berbu ploda, koncentracija S je bila viša od 1 g / kg i u mladom i starom listu.

Iako Mattioli i sur. (2019) pri folijarnoj primjeni Se na sorti 'Leccino' navode porast koncentracije Ca i P u listu, u ovom istraživanju porast navedenih elemenata nije utvrđen. Također, folijarna

primjena Si nije rezultirala povećanjem koncentracije K, suprotno nalazima Martos-García i sur. (2024) na sorti 'Arbequina'. Promjena koncentracije makroelemenata primjenom Se zabilježena je i kod drugih poljoprivrednih kultura, npr. folijarna primjena Se u količini 50 g / ha na češnjaku (*Allium sativum* L.) dovela je do smanjenja koncentracije K, Ca i S (Poldma i sur., 2011) dok je na rajčici (*Solanum lycopersicon* L.) zabilježeno smanjenje K i Ca (Meucci i sur. 2021). Zajedničkom folijarnom primjenom Se i Si na datulji (*Phoenix dactylifera* L.) došlo je do porasta udjela K i P u listu (El-Kareem i sur., 2014), koji su povećani i primjenom Si na riži (*O. sativa* L., 'Shiroodi') i menti (*Mentha spicata*) gdje je došlo i do povećanja Ca odnosno S (Mehrabanjoubani i sur., 2015; Xu i sur., 2024). U suprotnosti s navedenim povećanjima koncentracija makroelemenata, Golubkina i sur. (2022) navode smanjenje koncentracije K i Ca u listu slatkog pelina (*Artemisia annua* L.) pri zajedničkoj primjeni Se i Si.

Unatoč navedenim varijacijama, u ovom istraživanju primjena Se i Si nije značajno utjecala na koncentraciju makroelemenata u listu.

Prema Treutteru (2010), Mg^{2+} ima ključnu ulogu u aktivaciji enzima uključenih u sintezu fenilpropanoida i flavonoida, dok nedostatak Ca^{2+} i fosfata doprinosi povećanom nakupljanju fenolnih spojeva. Reshi i sur. (2023) navode da i drugi makroelementi, poput sumpora i kalija, značajno utječu na biosintezu fenolnih spojeva u različitim biljnim vrstama.

5.1.2. Mikroelementi

Iako Fernandez-Escobar i sur. (2016) navode donju granicu opskrbljenosti Fe u mladom listu ispod 60 mg / kg, a što je u skladu s navodima Theriosa (2009) o koncentraciji između 20 – 50 mg / kg, u uzorcima mladog lista iz provedenog pokusa sve koncentracije Fe bile su u rangu između 30,91 – 45,84 mg / kg (Tablica 11), dok je uz berbu u starom listu koncentracija bila 60,09 – 68,34 mg / kg. U ovom pokusu, na mladom listu nisu bili vidljivi simptomi nedostatka – međužilna kloroza s očuvanim zelenilom žila, a što je u skladu s navodima Fernandez-Escobara i sur. (2016), da analiza koncentracije Fe u listu nije dobar pokazatelj statusa ishranjenosti biljke budući da se Fe skladišti većinom u korijenu. Također, zbog slabije mobilnosti kroz biljku je stoga očekivano da stariji list ima relativno više Fe, što potvrđuju i rezultati ovog istraživanja (Tablica 12). Pasković i sur. (2018), uz koncentraciju Fe u listu od 49 mg / kg navode i koncentraciju Fe u korijenu 580 – 1067 mg / kg. Iako više autora, na različitim kulturama, navodi povećanje koncentracije Fe u listu nakon folijarne primjene Se ili Si (Mattioli i sur., 2019; Karagiannis i sur., 2021; Świerczyński i sur., 2022), Golubkina i sur. (2022) bilježe smanjenje koncentracije Fe u listu slatkog pelina (*Artemisia annua* L.). U ovom istraživanju, tretmani Se i / ili Si nisu utjecali na koncentraciju Fe.

Iako granične vrijednosti koncentracija B variraju ovisno o literaturnim izvorima od 14 mg / kg – 20 mg / kg (Beutel i sur., 1983; Therios, 2009), u trećem uzorkovanju, uz berbu, analiza mladog lista pokazala je vrijednosti u okviru literaturnih navoda neovisno o tretmanu (Tablica 11). Na listu nije bilo vidljivih simptoma nedostatka B kao što su vršne kloroze i listovi rozetastog rasta (Fernandez-Escobar i sur., 2016). Pasković i sur. (2019), Polić Pasković i sur. (2023), Franić i sur. (2024b) u svojim istraživanjima mineralnog sastava lista masline također nisu utvrdili navedene simptome pri koncentracijama nižima od 14 mg / kg. Ovo istraživanje je pokazalo da koncentracija B u listu od srpnja do studenog opada, u skladu s istraživanjem Fernandez-Escobara i sur. (1999). U srpnju, koncentracije B u listu tretiranom Se kao i u onom tretiranom Si, bile su niže u odnosu na kontrolni tretman. Riaz i sur. (2022) izvještavaju da je folijarna aplikacija Si smanjila toksičnost B u sadnicama riže (*Oryza sativa*) smanjujući translokaciju. Pregledom dostupne literature, nije pronađen jasan potencijalni mehanizam utjecaja folijarne primjene Se na koncentraciju B, iako Catav i sur. (2022) navode mogućnost smanjenja koncentracije B u korijenu primjenom Se, a Golubkina i sur. (2022) bilježe smanjenje koncentracije B u listu slatkog pelina (*Artemisia annua* L.) pri zajedničkoj folijarnoj primjeni Se i Si. Ferreira i sur. (2019) za sortu 'Arbequina' navode više koncentracije B u listu koji se razvio prije folijarne gnojidbe B u odnosu na listove razvijene nakon folijarne gnojidbe. Folijarna gnojidba B je redovita agrotehnička mjera koja se u našim agroklimatskim uvjetima u pravilu provodi u svibnju, što je slučaj i s ovim istraživanjem. Značajno najviše koncentracije B zabilježene su u UZ-I (srpanj) u mladom listu.

Koncentracije Mn, Zn, Cu i Mo su u svim uzorcima u granicama optimalnih vrijednosti neovisno o roku uzorkovanja ili starosti lista (Tablice 11 i 12) (Connor i Fereres, 2005; Therios, 2009; Fernander-Escobar i sur., 2018). Tretmani sa Se i / ili Si nisu značajno utjecali na koncentraciju Zn i Cu (Tablice 11 i 12) iako Mattioli i sur. (2019) navode povećanje razine Zn pri primjeni Se na sorti 'Leccino', a Golubkina i sur. (2022) smanjenje Cu pri zajedničkoj primjeni Se i Si u listu slatkog pelina (*Artemisia annua* L.) dok Świerczyński i sur. (2022) bilježe povećane razine Cu u listu i Zn i Cu u plodu jabuke (*Malus domestica* 'Gala Schniga', 'Ligol' i 'Topaz').

Koncentracije Cu, Zn i Mn najviše su u trećem roku uzorkovanja (UZ-III) mladog lista (Tablica 11) dok je koncentracija Mo ostala ista neovisno o rokovima uzorkovanja. Ipak, zabilježene su niže koncentracije Mo u mladom listu pri primjeni tretmana Se+Si. Zhang i sur. (2012), te Harris i sur. (2014) navode da prisutnost više koncentracije Se u hranivoj otopini ili supstratu pokazuje jaku negativnu korelaciju s Mo u različitim biljnim tkivima, dok u slučaju folijarne primjene Ismael i sur. (2018) ne navode različite koncentracije Mo nastale uslijed folijarne aplikacije Se.

5.1.3. Korisni elementi

Biofortifikacija bilja putem gnojidbe jedna je od mogućih strategija za nadoknadu sedam mineralnih elemenata koji su često nedostatni u ljudskoj prehrani, a uz Se uključuju još i Fe, Zn, Cu, Ca, Mg i I (White i Broadley, 2009). Jones i sur. (2017) navode da jedna milijarda ljudi prehranom ne unosi dostatnu količinu Se, dok je najnovija globalna studija o procjeni nedostatka nutrijenata u prehrani (Passarelli i sur., 2024) zaključila da je u 2018. godini 2,8 milijarda ljudi prehranom unosilo neadekvatne količine Se. Navedeno potvrđuje i nalaz Klapac i sur. (1998) o neadekvatnom unosu Se na području istočne Hrvatske, uz procjenu cijelog područja Hrvatske područjem čije stanovništvo unosi neadekvatne količine Se. Dok je poznato da visoke koncentracije fenolnih spojeva u hrani ili piću mogu umanjiti usvajanje Fe, Zn, Ca i Mg kod ljudi, novije studije (de Oliveira i sur., 2023) ipak naglašavaju potencijal ekstrakta lista masline kao ekonomski prihvatljivog izvora minerala za nadoknadu deficijencija većine navedenih esencijalnih elemenata u ljudskoj prehrani. Da folijarna primjena Se povećava količinu Se u listu voćnih vrsta zaključili su i Pezzarossa i sur. (2012) primjenom Se na breskvi (*Prunus persica* Batch.), Groth i sur. (2020) na jabuci (*Malus domestica* Borkh.), Lu i sur. (2024) na kiviju (*Actinidia chinensis*). Pezzarossa i sur. (2012) na kruški *Pyrus communis* L.), Wang i sur. (2024) na slatkoj naranči (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) te Zhu i sur. (2017b) na vinovoj lozi (*Vitis vinifera* L.).

Iako se navodi da primjena silicija može povećati usvajanje i drugih biogenih elemenata (Fernandez-Escobar 2019), uključujući one često nedostatne u ljudskoj prehrani (White i Broadly, 2009), rezultati ovog istraživanja pokazali su povećanje koncentracije selenata u listu masline isključivo pri primjeni Se ili kombinacije Si i Se (Tablice 13 i 14). Pri tome je značajno viša koncentracija Se utvrđena kod kombinirane primjene Se i Si. Signifikantna razlika između koncentracija Se u odnosu na kontrolu postignuta je tek u trećem uzorkovanju, nakon tri tretiranja Se, dok su statistički značajne razlike u tretmanu Se + Si u odnosu na kontrolu postignute već u prvom uzorkovanju (Tablica 13). Iako temeljem prikupljenih rezultata nije moguće sa sigurnošću definirati mehanizam koji je mogao utjecati na povećani unos selenata, u Se+Si tretmanu u odnosu na Se tretman, Hussain i sur. (2023) i Liu i sur. (2020) ukazali su na slični fenomen kod folijarne primjene kombinacija Se i Si na riži (*Oryza sativa* L.). Hu i sur. (2022) na krastavcima (*Cucumis sativus* L.) navode kako je primjena samo Se povećala količinu Se 210 %, a zajednička primjena Se i Si čak 250 %. Stoga, potrebna su daljnja istraživanja kako bi se utvrdila točna lokalizacija folijarno primijenjenih Si i Se u listu masline, a

u skladu s našim prethodnim istraživanjem specifične raspodjele minerala u tkivima lista masline pomoću Micro-PIXE analize (Pongrac i sur., 2023).

Biljke mogu metabolizirati folijarno primijenjen selen u različite organske spojeve, što značajno smanjuje njegovu toksičnost. Ovi organski oblici selena, kada se akumuliraju u jestivim biljnim tkivima, čine biljke obogaćene selenom pogodnima za upotrebu kao nutraceutici u prehrani ljudi i životinja (D'Amato i sur., 2020). Ipak, transformacija anorganskog Se u organske spojeve ovisi o vrsti biljke i specifičnim tkivima, što naglašava potrebu za daljnjim istraživanjima na maslini (D'Amato i sur., 2020; Deng i sur., 2019; Longchamp i sur., 2015). Prema dosadašnjim istraživanjima, ukupne razine Se u listu masline mogu doseći do 4,8 mg / kg ST, dok se listi masline obogaćen Se (2,17 mg / kg ST) koristi u hrani za zečeve bez ikakvih zdravstvenih rizika (Mattioli i sur., 2023).

Primjena Si sa ili bez Se povećala je koncentracije Si u odnosu na kontrolu neovisno o roku uzorkovanja ili starosti lista (Tablice 13 i 14). Stari list u trećem uzorkovanju pokazao je relativno višu koncentraciju Si, u odnosu na mlade listove (Tablice 13 i 14). Viša koncentracija Si u starom listu masline, naranče (*Citrus sinensis* L.), grejpfruta (*Citrus paradisi* Macfad.) i borovnice (*Vaccinium corymbosum* 'Bluecrop') (de Oliveira i sur., 2023; Matichenkov, 1999; Morikava i sur., 2004) navodi više autora.

Koncentracije Na, neovisno o roku uzorkovanja ili starosti lista (Tablice 13 i 14), su u svim uzorcima u granicama optimalnih vrijednosti (Fernandez-Escobar i sur., 2018; Therios, 2009; Connor i Fereres, 2005). Pri tome, u UZ-III, koncentracije Na značajno su više kod svih primijenjenih biostimulatora na mladom listu (Tablica 13), u odnosu na kontrolu. Jedan od mogućih uzroka je prisustvo Na u svim primijenjenim tretmanima kao sastavnog dijela formulacije, u koncentraciji 19,9 mg / L (Silitec®) i 29,1 mg / L u pripravku natrijeva selenata. Također, kao i u slučaju svih proučavanih makroelementa (P, K, Mg, Ca, S) te većine mikroelemenata (Fe, Cu, Zn i Mn), najviše koncentracije Na su zabilježene u trećem roku uzorkovanja mladog lista (UZ-III).

Pavlović i sur. (2021) navode da interakcija primijenjenog Si i ostalih esencijalnih ili korisnih elemenata ovisi o biljnoj vrsti i statusu ishranjenosti biljke. Masline u ovom istraživanju bile su optimalno ishranjene svim esencijalnim elementima (Tablice 9 i 11). Nakon folijarne primjene Si na sorti 'Leccino', Pasković i sur. (2024) u listu, a Franić i sur. (2024a) u maslinovu ulju, nisu utvrdili promjene u koncentracijama svih analiziranih elemenata osim Si (Tablica 2). Također, folijarna aplikacija Se ovisno o genotipu pokazala je izostanak promjena u koncentracijama K, Ca, Mg, S, Cu, Fe, Mn i Zn u zrnu soje (Silva i sur., 2023).

5.2. Primarni i sekundarni metaboliti lista masline

Dva su glavna razloga za optimiziranjem razina različitih fenolnih komponenata kod biljaka. Povezani su sa zdravljem ljudi ili zaštitom biljaka od utjecaja različitih abiotičkih i biotičkih čimbenika (Treutter, 2010). Talhaoui i sur. (2015) navode da iako postoji značajan broj istraživanja o utjecaju hraniva na kakvoću maslinova ulja, malo je istraživanja usmjereno na utjecaj mineralne ishrane na fenolni profil lista. Posljednjih godina, upravo je list masline kao vrijedan izvor različitih fitonutrijenata, s naglaskom na fenole kao sekundarne metabolite, postao visoko traženi nusproizvod valoriziran kroz industriju funkcionalne hrane, kozmetike ili farmaceutika (Pasković i sur., 2020; Lukić i sur., 2020). Stoga bi utjecaj primjene različitih biljnih hraniva na koncentraciju sekoiridoida i drugih fenolnih spojeva u listu masline (Pasković i sur., 2020; Pasković i sur., 2022; Pasković i sur., 2024), kroz model „phytochemical farming-a“ trebao uključiti ne samo primarni elicitor i finalni metabolit, već i neki od među koraka koji bi dali potpuniji uvid u međuzavisnost apliciranih elemenata i biljnih metabolita kao što su aminokiseline (Treutter, 2010).

5.2.1. Slobodne aminokiseline

Aromatske aminokiseline Phe i Tyr, koje nastaju u putu šikiminske kiseline, a koji uključuje šikimisku i kvininsku kiselinu kao važne međuprodukte s mogućnošću međusobne pretvorbe, povezane su s biosintezom fenola kod masline (Gosh i sur. 2012; Alagna i sur., 2012). I dok je primjena Si tretmana negativno djelovala na koncentraciju Phe, primjena Se tretmana povećala je koncentraciju Tyr te ukupnih slobodnih aminokiselina u odnosu na kontrolni tretman u UZ-III (Tablica 15). Lee i sur. (2005) primjenom natrijeva selenata u tlo, povećali su koncentracije Phe, Trp i Tyr kao i ukupnih slobodnih aminokiselina u cvatovima brokule (*Brassica oleracea* 'Majestic'). Zhu i sur. (2017b) primjenom su organskog Se zabilježili rast ukupnih proteina kod različitih sorata stolnog grožđa (*Vitis vinifera* L.). Porast proteina folijarnom primjenom selenata zabilježen je i kod bosiljka (*Ocimum basilicum* L.) i riže (*Oryza sativa* L.) (Rostami i sur., 2022; Lindon i sur., 2018). Zajednička primjena Se i Si u hidroponskom uzgoju pšenice (*Triticum aestivum* L. 'JB Asano'), rezultirala je uz porast biomase i povećanim koncentracijama proteina (Manzoor i sur., 2023). Također, u riži (*Oryza sativa* L.) uzgajanoj na tlu onečišćenom kadmijem i olovom, Wang i sur. (2020) bilježe povećanu sintezu proteina.

Mimmo i sur. (2017) zabilježili su porast koncentracije Phe i kod hidroponskog uzgoja jagode (*Fragaria ananassa*) s dodatkom Se u hranivu otopinu, a Ježek i sur. (2011) porast i Phe i Tyr nakon folijarnog tretmana Se kod uzgoja krumpira (*Solanum tuberosum* L.). Trejo-Téllez (2020)

utvrdili su različit odgovor na hidroponsku primjenu kalcijeva silikata u odnosu na ukupne slobodne aminokiseline u listu paprike, te je primjena 60 mg / L Si povećala, a primjena 250 mg / L Si smanjila njihovu koncentraciju. Folijarna primjena Si (4 g / L) imala je različit utjecaj na koncentraciju slobodnih aminokiselina u listu tikvica (*Cucurbita pepo* L. Hibrid SAKATA - Azia) ovisno o razini navodnjavanja biljaka. Primjena Si kod tikvica u uvjetima optimalnog navodnjavanja je povećala, a u uvjetima suše smanjila koncentraciju ukupnih slobodnih aminokiselina (Salim i sur., 2021). Također, neovisno o primijenjenom tretmanu u ovom istraživanju ukupna koncentracija slobodnih aminokiselina bila je najviša u III roku uzorkovanja u berbi. Lazović i sur. (1999) zabilježili su porast esencijalnih aminokiselina u listu masline kod sorata, 'Itrana' i 'Picholine', u razdoblju od travnja do studenog.

5.2.2. Ostali primarni metaboliti u listu masline i njihov odnos sa Zbrojem slobodnih aminokiselina

Primjena gnojidbenih tretmana nije značajno utjecala na koncentracije vitamina D i B2 kao ni šikiminske i kvininske kiseline u listu masline (Tablice 16 i 17). Ipak utjecaj primijenjenih tretmana vidljiv je u prvom roku uzorkovanja za vitamin E pri čemu je kontrolni tretman rezultirao najvišim vrijednostima (Tablica 16).

Povećanje vitamina E navode i Mattioli i sur. (2019), također na maslini sorte 'Leccino', pri folijarnoj primjeni natrijeva selenata. Prema dostupnoj literaturi koncentracije alpha-tokoferola, ovisno o sortama, kreću se u rasponu od 1-8 mg / 100 g ST lista masline (Tarchoune i sur., 2021). Zhu i sur. (2020) su utvrdili različiti, inhibitorni i stimulatorni, utjecaj primjene silicija (Si) pri uvjetima NaCl stresa na koncentraciju IAA u korijenu hidroponski uzgajanih krastavaca (*Cucumis sativus* L.) ovisno o broju dana nakon primjene silicija. U ovom istraživanju, samo u III uzorkovanju, primjena Si rezultirala je smanjenjem koncentracije IAA u listu (Tablica 17). Potpuna signifikantna korelacija ($r=0,99$) IAA i ukupnog zbroja slobodnih aminokiselina (Grafikon 5) ukazuje na moguću potpunu povezanost auksina s razinama slobodnih aminokiselina u listu. Zhao (2011) navodi jednostavnu biosintezu IAA iz Trp kroz dvije reakcije. Folijarna primjena L-Trp prije cvatnje povećala je koncentraciju IAA u plodovima 42 dana nakon zametanja (Wojcik i sur., 2016). Dabbaghi i sur. (2016) utvrdili su da je primjena biostimulatora na osnovi aminokiselina i melase šećerne repe (*Beta vulgaris*), značajno, više od 300 %, povećala koncentraciju IAA u listu masline nakon 2 godišnje primjene folijarnog tretmana.

5.2.3. Jednostavni fenoli, fenolne kiseline, flavonoidi i triterpeni i njihova povezanost s koncentracijom slobodnih aminokiselina

Poznato je da različite sorte, vrijeme uzorkovanja ili sustav uzgoja, ima značajan utjecaj na koncentracije različitih fenolnih komponenti lista masline kao i maslinova ulja (Dag i sur., 2012; Lopez-Yerena i sur., 2019; Pasković i sur., 2020; Lukić i sur., 2020; Polić Pasković i sur., 2023; Franić i sur., 2024b). Također, utjecaj abiotičkih čimbenika, među koje se ubraja i gnojidba ili primjena biostimulatora, mogu modulirati fenolne komponente lista masline ili karakteristike maslinova ulja (Pasković i sur., 2019; Vidović i sur. 2021; Marčelić i sur., 2022; Franić i sur., 2024a).

Talhaoui (2016) navodi osnovnu podjelu fenola u listu masline u 3 glavne skupe koju čine jednostavni fenoli, flavonoidi i sekoiridoidi. Također, grupu jednostavnih fenola dalje dijeli na podskupine fenolnih kiselina, u koju npr. ubraja verbaskozid ili fenolnih alkohola u koje ubraja hidroksitirozol i tirozol. Druga podjela jednostavnih fenola (Talhaoui, 2016), uključuje podjelu na jednostavne fenole (hidroksitirozol, tirozol), fenolne aldehide (vanilin) ili fenolne kiseline (vanilinska kiselina, kavena kiselina, verbaskozid itd.) i u skladu je s definiranom skupinom jednostavnih fenola u ovom istraživanju ili prethodnim istraživanjima vezanim uz fenolni profil lista masline naših autohtonih i alothonih sorti (Pasković i sur. 2020; Lukić i sur., 2020, Polić Pasković i sur., 2023; Pasković i sur., 2024).

Kao fenolni alkoholi, hidroksitirozol i tirozol, pripadaju skupini feniletanoida te se navodi da su njihovi biosintetski putovi povezani odnosno da tirozol, koji se sintetizira iz Tyr, služi kao prekursor hidroksitirozolu u različitim metaboličkim putovima (Talhaoui, 2016; Chung i sur, 2019; Tang i sur., 2024). Ipak, ovim istraživanjem nije utvrđena značajna korelacija ukupno utvrđenih jednostavnih fenola sa zbrojem svih slobodnih aminokiselina u listu (Grafikon 5).

Samostalna primjena Si povećala je koncentraciju jednostavnih fenola u odnosu na kontrolu samo u starom listu (Tablica 19). Mimmo i sur. (2017) pri biofortifikaciji jagoda (*Fragaria ananassa* L.) sa Se zabilježili su značajno povećanje Tyr. Folijarni tretman vinove loze (*Vitis vinifera* L.) sa Si, svakim je porastom koncentracije dodanog natrijeva monosilikata dodatno smanjivao koncentraciju Tyr u vinu, ali samo tijekom jedne godine provedenog dvogodišnjeg poljskog istraživanja (Gomez i sur., 2020).

Talhaoui (2016) definira fenolne kiseline kao sekundarne aromatične spojeve biljaka uključujući hidroksibenzojeve (C6-C1), hidroksifeniloctene (C6-C2) i hidroksicimente kiseline (C6-C3). Verbaskozid je kao derivat hidroksicimetne kiseline najzastupljeniji fenilpropanoid kod masline, te je njegova biosinteza povezana s Phe ali ili Tyr kao prekursorima koji su generirani kroz put

šikiminske kiseline (Obied i sur., 2008; Trementzi i sur., 2015, Talhaoui, 2016). Općenito smatra se da se u listu maslinu njegova koncentracija kreće od 30 do 1860 mg / 100 g (Talhaoui, 2016). Samostalna primjena Se povećala je koncentraciju fenolnih kiselina u mladom i starom listu u UZ-III, dok je primjena Si značajno smanjila njegovu koncentraciju u mladom listu, u odnosu na kontrolu (Tablica 19). Pasković i sur. (2024), pri primjeni različitih koncentracija folijarno primijenjenog silicija nisu zabilježili razlike u koncentraciji u odnosu na kontrolu već samo značajno više koncentracije verbaskozida kod sorte 'Leccino' u odnosu na Istarsku bjelicu. Potpuna korelacija s ukupnim zbrojem slobodnih aminokiselina (Grafikon 5) potvrđuje moguće povezanosti fenolnih kiselina s različitim slobodnim aminokiselinama u maslini. Pri tome sličan odgovor na primijenjene tretmane u UZ-III na mladom listu pokazale su promjene koncentracija Trp i Tyr (Tablica 15). Rosato i sur. (2018) navode da iako može uistinu upućivati na snažnu povezanost među metabolitima, visoka korelacija $r > 0.9$ može biti zabilježena i kod spojeva koji nisu susjedni metaboliti kao što može biti prisutan i izostanak korelacije kod spojeva koji su blizu u metaboličkom putu.

Mechri i sur. (2020) navode povećanje koncentracije različitih flavonoida (flavan-3-ola, flavona i flavonola) u listu masline pri uvjetima stresa uzrokovanog sušom. Pri tome poseban naglasak daju upravo luteolin i apigenin-7-O-glukozidima povezujući ih s povećanom biosintezom fenilpropanoida kao poznatim mehanizmom zaštite biljke kod stresnih uvjeta. Naime, tijekom cijelog razdoblja istraživanja primjena Si pokazala je značajno višu koncentraciju flavonoida u mladom listu (Tablica 18), kao i u starom listu u vrijeme berbe u odnosu na kontrolu (Tablica 19). Pasković i sur. (2024) primijetili su u listu masline tijekom berbe, u nenavodnjavanom masliniku folijarno tretiranom nakon cvatnje s 2.2 g / L Si, značajno više koncentracije luteolin i apigenin 7-O-glukozida. Luteolin-7-O-glukozid pokazao se kao najzastupljeniji flavonoid u listu masline u većem broju poljskih istraživanja provedenih u Hrvatskoj (Pasković i sur., 2020; Lukić i sur., 2020; Majetić Germek i sur., 2020; Pasković i sur., 2024; Franić i sur., 2024b). Shetty i sur. (2011) navode primjenom Si inducirane promjene u porastu koncentracije antifungalnih fenolnih kiselina, flavonoida i glavnih gena fenilpropanoidnog puta u listu prilikom inokulacije ruže (*Rosa hybrida*) biotrofnim patogenom. U ovom istraživanju vidljiva je jaka korelacija flavonoida sa Si i ukupnim zbrojem slobodnih aminokiselina (Grafikon 5). González-García i sur. (2021) pri primjeni Si u hidroponskom uzgoju paprike (*Capsicum annuum* L.) pri višim koncentracijama soli u hranivoj-otopini, bilježe povećanje udjela ukupnih fenola i flavonoida. Poznato je da biljke koriste flavonoide za neutralizaciju ROS-a i zaštitu od oštećenja stanica uzrokovanih slobodnim radikalima (Agati i sur., 2012). Povećanje koncentracije flavonoida uslijed primjene Se na različitim kulturama, kao što su jagoda (*Fragaria ananassa* L.), paprika

(*Capsicum annuum* L.), matovilac (*Valerianella locusta* L. Laterr.) i gorušica (*Brassica juncea* L.) utvrđeno je u istraživanjima više autora (Mimmo i sur., 2017; González-García i sur., 2021; Skrypnik i sur., 2021; Golubkina i sur., 2018). Također, Cunha i sur. (2023) uz povećanje flavonoida navode i promjenu u sastavu aminokiselina u listu soje (*Glycine max* L.). Hu i sur. (2022) zajedničkom folijarnom primjenom Se i Si na krastavcima (*Cucumis sativus* L.) povećali su razine aminokiselina i koncentracije flavonoida. Ipak, rezultati ovog istraživanja ne ukazuju na sinergistički učinak primjene Se i Si vezan uz modulaciju koncentracije flavonoida u listu. Izostanak promjene u koncentraciji flavonoida bilježe i Skrypnik i sur., (2019) pri primjeni Se na ljubičasti bosiljak (*Ocimum basilicum* L.).

Del Rio i sur. (2003) navode različite fenolne spojeve, u koje uz Tyr i oleuropein ubrajaju i flavonoid katehin, kao snažan agens protiv rasta gljivičnih patogena ističući njihovu važnost u doprinosu otpornosti masline.

Samostalna primjena Se značajno je utjecala na koncentraciju triterpena kao sekundarnih metabolita u listu tijekom UZ-I, a primjena tretmana Se+Si u UZ-II (Tablica 20). Kod starog lista samostalna primjena Se i njegove kombinacije sa Si rezultirala je značajno višim koncentracijama triterpena (Tablica 21). Guinida i sur. (2015) naglašavaju značajnu ulogu oleanolne kiseline, kao najzastupljenijeg triterpena u listu masline, kroz mogući supresivni učinak na broj položenih jaja maslinove muhe. Skrypnik i sur. (2024b) dodatkom 40,0 μM Se iz natrijevog-selenata u hranivu otopinu značajno su povećali koncentraciju oleanolne kiseline u izbojcima origana (*Origanum vulgare* L.) dok su Vidović i sur. (2021) prikazali njeno značajno povećanje u uvjetima nedostatka Mn u istraživanju na sadnicama masline sorte 'Istarska bjelica'.

5.2.4. Oleuropein i ukupni sekoiridoidi

Obied i sur. (2008) definiraju oleuropein kao sekoiridoidni spoj koji sadrži esterificiranu fenolnu skupinu, te nastaje kao rezultat grananja puta mevalonske kiseline (MVA), gdje se sinteza terpena (oleozidna skupina) i metabolizam fenilpropanoida (fenolna skupina) međusobno spajaju. Alagna i sur. (2012), u plodu masline, pak za sintezu geranil difosfata (GPP), spoja iz kojeg neposredno nastaje geraniol kao i različiti terpenoidi, pretpostavlja da je povezana i s MVA i s MEP biosintetskim putem. Iako se preko univerzalnih C5 izporenoidnih prekursora isopentenil difosfata (IPP) i dimetilalil difosfata (DMAPP), koji su uključeni u biosintezu geraniola poznatog kao spoja koji sudjeluje u metaboličkom putu stvaranja terpenoida i sekoiridoida, njihova sinteza može dovesti u potencijalnu međuzavisnost (Obied i sur., 2008; Orlova i sur., 2009; Zhou i sur., 2024) u ovom istraživanju nije utvrđena korelacija između

triterpena i sekoiridoida (Grafikon 5), ali također ni između triterpena i većine istraživanih metabolita uključujući i ukupne slobodne aminokiseline (Grafikon 5).

Oleuropein, koji može činiti i do 85 % ukupnih fenolnih spojeva u listu masline, kao i ostali sekundarni metaboliti, ima ključnu ulogu u zaštiti masline od različitih abiotičkih i biotičkih stresnih čimbenika (Koudounas i sur., 2015; Majetić Germek i sur., 2015). Također, oleozidi, kao grupa sekoiridoida čiji je oleuropein najznačajniji spoj, predstavljaju skupinu spojeva koji su ekskluzivni samo za porodicu Oleaceae i rezultat su spajanja MVA biosintetskog puta i fenolpropanoidnog metabolizma (Koudounas i sur., 2015; Obied i sur., 2008). Rezultati ovog istraživanja utvrdili su jaku korelaciju ($r=0,72$) između sekoiridoida i ukupno određenih slobodnih aminokiselina u mladom listu u svim rokovima uzorkovanja (Grafikon 5). Tirozin, koji čini manje od 5 % ukupno određenih slobodnih aminokiselina u ovom istraživanju, dio je fenilpropanoidnog puta koji se povezuje s biosintezom oleuropeina i ostalih sekoiridoida (Alagna i sur., 2012). Navedeni rezultati ukazuju na mogućnost da sinteza tirozina nije jedini čimbenik u biosintezi sekoiridoida u listu masline te da su MVA i fenolpropanoidni put različito reagirali na provedene tretmane. Uzimajući u obzir mlade listove, u različitim rokovima uzorkovanja, vidljiva je viša koncentracija oleuropeina ili ukupno određenih sekoiridoida u odnosu na kontrolu kod Si (UZ-II) i Se + Si (UZ-III) tretmana (Tablica 20). Pri tom, prilikom berbe koncentracija oleuropeina i ukupno određenih sekoiridoida, kod starog lista, pokazala je značajno više vrijednosti svih tretmana sa Se i / ili Si u odnosu na kontrolu (Tablica 21). Pasković i sur. (2024) utvrdili su više koncentracije oleuropeina u berbi kod Si tretiranog lista (2,2 g Si / L). D'Amato i sur. (2014) utvrdili su značajan porast ukupnih fenola u maslinovom ulju pri jednokratnoj folijarnoj aplikaciji otopine s 150 mg / L Se.

5.3. Prirod ploda i karakteristike maslinova ulja

5.3.1. Prirod ploda, randman ulja u preradi, udio ulja u svježoj i suhoj pasti masline te udio vode i suhe tvari u svježoj pasti masline

Rezultati prikazani u Tablici 22 pokazali su značajan učinak tretmana Si na prirod, randman ulja u preradi te udio ulja i suhe tvari u svježoj pasti masline. Franić i sur. (2024a) utvrdili su smanjen sadržaj ulja u svježoj pasti masline pri aplikaciji folijarne otopine Si iste koncentracije kao u ovom istraživanju, na sortama 'Leccino' i Istarska bjelica. Isti autori navode veći prirod u odnosu na kontrolu, samo kod sorte 'Leccino', i to za više od 100 %, dok je u ovom istraživanju utvrđeno povećanje priroda od 28,4 %. Navedene razlike, između ostalog, mogu se pripisati različitoj dinamici folijarnih aplikacija Si tijekom vegetacije budući da su Franić i sur. (2024a)

tretmane sa Si primijenili 15, 30 i 45 dana nakon pune cvatnje. Iako Franić i sur. (2024a) nisu utvrdili razlike u randmanu između tretmana, ukupna količina ulja po stablu značajno se razlikovala kod sorte Leccino između tretmana Si i kontrole što je u skladu s rezultatima ovog istraživanja. Xu i sur. (2024) pri dodavanju 1 g Si po kg supstrata za uzgoj mente (*Mentha spicata* L.) utvrdili su značajno viši ukupni prirod esencijalnog ulja po biljci i to za 263 % u odnosu na kontrolu, uz nesignifikantne razliku u randmanu. U istraživanju Hassan i sur. (2022) također navode poboljšani prirod masline uz smanjen postotak opadanja ploda pri folijarnoj primjeni Si. Povećanje priroda ploda voćaka primjenom Si zabilježen je i kod avokada (*Persea americana* Mill.), breskve i nektarine (*Prunus persica* L., 'Early Bomba', 'Plagold 17') jabuke (*Malus domestica* var 'Gala Schniga', 'Ligol' and 'Topaz') i manga (*Mangifera indica* L.) kako navode Dann i sur. (2017), Abidi i sur. (2023), Świerczyński i sur. (2022) i Almutairi i sur. (2023). Tretmani sa Se, osim u udjelu suhe tvari u svježoj pasti masline nisu pokazali značajne razlike u odnosu na kontrolni tretman (Tablica 22). Iako su Marcelić i sur. (2022) ukazali na značajni utjecaj tretmana sa S na gore navedene parametre osim za udio suhe tvari u svježoj pasti masline isti efekt je izostao primjenom Se u ovom istraživanju (Tablica 22) iako Se i S dijele slične kemijske karakteristike, a selenat je kemijski analog sulfatu. D'Amato i sur. (2014) također nisu utvrdili povećanje priroda masline sorte Maurino primjenom folijarnih tretmana Se, u odnosu na kontrolu, u slučaju optimalne opskrbe vodom. Ipak, značajne razlike pri primjeni Se utvrđene su kod masline u sušnim uvjetima. U istraživanju D'Amata i sur. (2018) pri folijarnoj primjeni Se na nenavodnjavanim maslinama sorte 'Leccino' u uvjetima ukupnih godišnjih oborina od 758,6 mm utvrđen je značajan porast priroda dok je isti efekt izostao u uvjetima ukupnih godišnjih oborina od 1074,6 mm. Nastavno na navedeno, vremenski uvjeti u godini provođenja ovog istraživanja bili su u skladu s klimatskom normalom područja, s ukupnom količinom oborina u od 848,4 mm. Zaključak istraživanja Proietti i sur. (2013) vezan je uz pretpostavku da folijarni tretmani sa Se pružaju maslinama djelomičnu zaštitu od stresa induciranog sušom te nisu u potpunosti učinkoviti u neutraliziranju negativnog učinka nedostatka vode. Ipak, rezultati njihovog istraživanja ukazuju da masline tretirane sa Se imaju veći prirod po stablu u usporedbi s kontrolom, stoga, Se pomaže u akumulaciji biomase u plodu, što znači da plodovi postaju veći ili teži, unatoč nepovoljnim uvjetima. Pozitivni učinak folijarne primjene Se i Si na prirod i kakvoću ploda datulje (*Phoenix dactylifera* L.) navode El-Kareem i sur. (2014). Kombinirana primjena Se i Si, u ovom istraživanju, nije rezultirala povećanjem priroda.

5.3.2. Kategorizacija maslinova ulja

Djevičanska maslinova ulja (DMU) proizvode se iz ploda masline isključivo mehaničkim postupcima, pri čemu se osigurava očuvanje njihovog prirodnog sastava bez kemijskih ili fizikalnih promjena (Uredba EU 1308 / 2013). Prema EU propisima, klasifikacija djevičanskih maslinovih ulja temelji se na kombinaciji kemijskih parametara i senzornih karakteristika koje procjenjuje ovlašteni panel stručnjaka. U okviru ove kategorizacije, ekstra djevičansko maslinovo ulje predstavlja najviši standard kakvoće. Status ekstra djevičanskog maslinova ulja (EDMU) dodjeljuje se isključivo onim uljima koja zadovoljavaju propisane kemijske kriterije, nemaju senzorne nedostatke i imaju medijan voćnosti veći od 0, odnosno pokazuju izraženu voćnost (Delegirana uredba Komisije EU 2022 / 2104). Organoleptička svojstva prehrambenih proizvoda, uključujući maslinovo ulje, definiraju se pomoću ljudskih osjetila te se ne mogu precizno kvantificirati instrumentalnim analitičkim metodama (Koprivnjak, 2006). Za neke voćne vrste, različiti autori procjenjuju organoleptička svojstva ploda isključivo na temelju njegovog kemijskog sastava. Tako Mimmo i sur. (2017) i Zahedi i sur. (2019a) za plodove jagode (*Fragaria ananassa*) i šipka (*Punica granatum L.*) temeljem kemijskih analiza šećera zaključuju kako je primjena Se pozitivno utjecala na njihova organoleptička svojstva, dok primjena Si nije utjecala na organoleptička svojstva ploda jagode (Valentinuzzi i sur., 2018). Za maslinu, zbog složenosti kemijskog sastava i senzorne ocjene maslinova ulja još nije razvijen pouzdan analitički ili statistički način detekcije senzornih svojstava i nedostataka (Calatayud i sur., 2024) iako istraživanja ukazuju na potencijal elektroničkog jezika kao alata za brzu analizu i karakterizaciju nekih drugih prehrambenih proizvoda (Major i sur., 2011)

Primjena folijarnih tretmana tijekom vegetacije nije dovela do statistički značajnih promjena u kakvoći ulja dobivenih od ploda masline tretirane Se, Si i Si+Se u usporedbi s kontrolnim tretmanom (Tablica 23) te sva analizirana maslinova ulja spadaju u kategoriju EDMU. Naime, svi praćeni parametri kakvoće ulja, što uključuje slobodne masne kiseline (SMK), peroksidni broj (PB) i koeficijente ekstinkcije (K232, K268, ΔK), bili su unutar propisanih zakonskih okvira za EDMU. Također, senzorna analiza dobivenih ulja pokazala je da ni jedno ulje, neovisno o tretmanu, nije imalo senzornih mana i da je kod svih primijenjenih tretmana utvrđen medijan voćnosti veći od 0 (Tablica 24). Ipak, utvrđene su promjene u senzornom profilu maslinova ulja.

Senzorne karakteristike mogu varirati čak i kada službeni pokazatelji kakvoće ostaju unutar propisanih granica (Pierguidi, 2024). Karakteristična senzorna svojstva ulja rezultat su interakcije hlapljivih organskih spojeva i fenolnih spojeva. Mono varijetetska maslinova ulja

odlikuju se jedinstvenim fenolnim sastavom koji oblikuje njihova prepoznatljiva okusna svojstva (Pierguidi, 2024) dok na sastav hlapljivih spojeva ulja utječe niz čimbenika, među kojima je najvažnija sorta, koja uvjetuje aktivnost enzima (Šarolić i sur., 2024).

Jedan od glavnih pozitivnih svojstava maslinova ulja je miris jabuke (Rallo i sur., 2018), koji je unatoč padu intenziteta pri primjeni tretmana Se+Si, u odnosu na kontrolni tretman (Tablica 24), još uvijek iznad literaturnih prosjeka za sortu 'Leccino' (Novoselić i sur., 2023, Vidović i sur., 2022). Najviše vrijednosti za okus gorčine ima tretman Se te za okus pikantnosti tretmani Se i Se+Si (Tablica 24), a budući da se smatraju pozitivnim senzornim svojstvima maslinova ulja (Koprivnjak, 2006; Rallo i sur., 2018), može se zaključiti da su ovi tretmani blago unaprijedili senzornu kakvoću ulja.

Iako u ovom istraživanju nema razlike u ukupnoj senzornoj ocjeni ulja, pojedinačna senzorna svojstva su ključna jer značajno utječu na prihvatanje proizvoda od strane potrošača (Latino i sur., 2024). Optimalna proizvodnja maslinova ulja bi trebala očuvati, a ako je moguće i poboljšati ona svojstva koja su poželjna potrošačima, bez istovremenog smanjenja priroda i randmana, što je postignuto u ovom istraživanju.

6. ZAKLJUČCI

Ovo istraživanje je nakon tri roka uzorkovanja mladog lista (UZ-I, UZ-II, UZ-III) i jednog roka uzorkovanja starog lista u fenofazi tehnološke zrelosti ploda (UZ-III) potvrdilo hipotezu da će folijarna primjena biostimulatora na osnovi selena (Se) i / ili silicija (Si) povećati koncentraciju Se i / ili Si i oleuropeina u listu masline, zaključivši da:

1. Istovremena folijarna primjena Se i Si značajno je povećala koncentraciju Se u svim rokovima uzorkovanja mladog i starog lista u odnosu na sve ostale primijenjene tretmane.
2. Istovremena folijarna primjena Se i Si, kao i pojedinačna primjena Si, također su značajno povećale koncentraciju Si u svim rokovima uzorkovanja mladog i starog lista u odnosu na sve ostale primijenjene tretmane.
3. Kod mladog lista, istovremena folijarna primjena Se i Si značajno je povećala koncentraciju oleuropeina u UZ-III, dok je pojedinačna primjena Si značajno povećala koncentraciju oleuropeina u UZ-II, u odnosu na kontrolu.
4. Kod starog lista (UZ-III) primjena biostimulatora na osnovi Se i / ili Si značajno je povećala koncentraciju oleuropeina u odnosu na kontrolu.

Također, ovo istraživanje potvrdilo je hipotezu da će folijarna primjena biostimulatora na osnovi selena (Se) i / ili silicija (Si) pozitivno utjecati na prirodni i randman ulja bez negativnog učinka na kategorizaciju djevičanskog maslinova ulja zaključivši da:

1. Primjena Si je značajno povećala i prirodni ploda i randman ulja u odnosu na sve ostale primijenjene tretmane.
2. Svi primijenjeni folijarni tretmani s biostimulatorima rezultirali su proizvodnjom ekstra djevičanskog maslinova ulja, pri čemu su uz osnovne kemijske parametre kakvoće zadovoljeni i uvjeti senzorne analize maslinova ulja što uključuje izostanak mana i ukupnu voćnost svakog pojedinog uzorka veću od 0.

Primjena odabranih biostimulatora, s ciljem modulacije skupina metabolita lista masline, može povećati njegovu vrijednost kao nusproizvoda maslinarske proizvodnje i sirovine za prehrambenu i farmaceutsku industriju. Primjenom Se ili Se+Si tretmana, bez gubitka priroda ili smanjenja randmana ulja, moguće je zadržati najvišu kategorizaciju maslinova ulja (EDMU) i postići pozitivne promjene u senzornim svojstvima maslinova ulja koje mogu biti snažan alat u prilagodbi ulja organoleptičkim preferencijama potrošača. Također, folijarni tretman Si rezultirao je značajnim povećanjem priroda i randmana maslinova ulja, bez negativnog utjecaja na kakvoću, što upućuje na opravdano uvođenje folijarnih tretmana sa Si u redovitu maslinarsku praksu.

7. POPIS LITERATURE

1. Abdi M.J., Ghanbari Jahromi, M., Mortazavi, S.N., Abbasi, K., Zarei, A. (2023). Foliar-applied silicon and selenium nanoparticles modulated salinity stress through modifying yield, biochemical attribute, and fatty acid profile of *Physalis alkekengi* L. *Environmental Science and Pollution Research* 30: 100513–100525. doi: 10.1007/s11356-023-29450-4
2. Abidi W., Akrimi R., Hajlaoui H., Rejeb H., Gogorcena Y. (2023). Foliar fertilization of potassium silicon improved postharvest fruit quality of peach and nectarine (*Prunus persica* (L.) Batsch) cultivars. *Agriculture* 13(1): 195. doi: 10.3390/agriculture13010195
3. Agati G., Azzarello E., Pollastri S., Tattini M. (2012). Flavonoids as antioxidants in plants: location and functional significance. *Plant Science* 196: 67-76. doi: 10.1016/j.plantsci.2012.07.014
4. Alagna, F., Mariotti, R., Panara, F., Caporali, S., Urbani, S., Veneziani, G., Esposto, S., Taticchi, A., Rosati, A., Rao, R., Perrotta, G. (2012). Olive phenolic compounds: metabolic and transcriptional profiling during fruit development. *BMC Plant Biology*, 12, 1-19. doi: 10.1186/1471-2229-12-162
5. Allam A., Moussa R., Najem W., Bocquillon C. (2020). Specific climate classification for Mediterranean hydrology and future evolution under Med-CORDEX regional climate model scenarios. *Hydrology and Earth System Sciences* 24(9): 4503-4521. doi: 10.5194/hess-24-4503-2020
6. Almutairi K.F., Górnik K., Awad R.M., Ayoub A., Abada H.S., Mosa W.F. (2023). Influence of selenium, titanium, and silicon nanoparticles on the growth, yield, and fruit quality of mango under drought conditions. *Horticulturae* 9(11): 1231. doi: 10.3390/horticulturae9111231
7. Ashraf M.A., Akbar A., Parveen A., Rasheed R., Hussain I., Iqbal M. (2018). Phenological application of selenium differentially improves growth, oxidative defense and ion homeostasis in *Zea mays* under salinity stress. *Plant Physiology and Biochemistry* 123: 268–280. doi: 10.1016/j.plaphy.2017.12.023
8. Aspila P. (2005). History of selenium supplemented fertilization in Finland. *Proceedings Twenty Years of Selenium Fertilization*, Merja Eurola (ed.), 19-24.
9. Babashpour-Asl M., Farajzadeh-Memari-Tabrizi E., Yousefpour-Dokhanieh A. (2022). Foliar-applied selenium nanoparticles alleviate cadmium stress through changes in physio-biochemical status and essential oil profile of coriander (*Coriandrum sativum* L.)

- leaves. *Environmental Science and Pollution Research* 29: 80021–80031. doi: 10.1007/s11356-022-19941-1
10. Badawy S.A., Zayed B.A., Bassiouni S.M., Mahdi A.H., Majrashi A., Ali E.F., Seleiman M.F. (2021). Influence of nano silicon and nano selenium on root characters, growth, ion selectivity, yield, and yield components of rice (*Oryza sativa* L.) under salinity conditions. *Plants* 10(8): 1657. doi: 10.3390/plants10081657
 11. Barbaro B., Toietta G., Maggio R., Arciello M., Tarocchi M., Galli A., Balsano C. (2014). Effects of the olive-derived polyphenol oleuropein on human health. *International Journal of Molecular Sciences* 15(10): 18508-18524. doi: 10.3390/ijms151018508
 12. Barker A.V., Pilbeam D.J. (Eds.). (2015). Handbook of Plant Nutrition (2nd ed.). CRC Press, London. doi: 10.1201/b18458
 13. Bekker T.F., Labuschagne N., Aveling T., Regnier T., Kaiser C. (2014). Effects of soil drenching of water-soluble potassium silicate on commercial avocado (*Persea americana* Mill.) orchard trees infected with *Phytophthora cinnamomi* Rands on root density, canopy health, induction and concentration of phenolic compounds. *South African Journal of Plant and Soil* 31(2): 101-107. doi: 10.1080/02571862.2014.912687
 14. Berzelius J.J. (2025). Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje. Leksikografski zavod Miroslav Krleža. Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/clanak/berzelius-jons-jakob>. Pristupljeno 21.2.2025.
 15. Beutel J., Uriu K., Lilleland O. (1983). Leaf analysis for California deciduous fruits. U: Reisenauer H.M. (ur.), Soil and plant tissue testing in California. University of California, Bulletin 1879, 15-17.
 16. Boldrin P.F., Faquin V., Ramos S.J., Boldrin K.V.F., Ávila F.W., Guilherme L.R.G. (2013). Soil and foliar application of selenium in rice biofortification. *Journal of Food Composition and Analysis* 31(2): 238-244. doi: 10.1016/j.jfca.2013.06.002
 17. Britannica. (2024). Silicon. Dostupno na: <https://www.britannica.com/science/silicon>. Pristupljeno 21.2.2025.
 18. Brito C., Dinis L.T., Moutinho-Pereira J., Correia C. (2019). Kaolin, an emerging tool to alleviate the effects of abiotic stresses on crop performance. *Scientia Horticulturae* 250: 310–316. doi: 10.1016/j.scienta.2019.02.070
 19. Cai K., Gao D., Chen J., Luo S. (2009). Probing the mechanisms of silicon-mediated pathogen resistance. *Plant Signaling & Behavior* 4(1): 1-3. doi: 10.4161/psb.4.1.7280
 20. Calatayud M.V., Li X., Dag A., Benjamin O., Tietel Z., Polari J.J., Zipori I., Wang S.C. (2024). Relationships Between Chemical Compounds and Sensory Properties of Virgin

- Olive Oil in the US and Israel: Development of a Prediction Model for Defects. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 72(45): 25391-25402. doi: 10.1021/acs.jafc.4c06012
21. Camposeo S., Vivaldi G.A., Montemurro C., Fanelli V., Cunill Canal M. (2021). Lecciana, a New Low-Vigour Olive Cultivar Suitable for Super High Density Orchards and for Nutraceutical EVOO Production. *Agronomy* 11(11): 2154. doi: 10.3390/agronomy11112154
 22. Cappa J.J., Pilon-Smits E.A. (2014). Evolutionary aspects of elemental hyperaccumulation. *Planta* 239(2): 267-275. doi: 10.1007/s00425-013-1983-0.
 23. Çatav Ş.S., Köşkeroğlu S., Tuna A.L. (2022). Selenium supplementation mitigates boron toxicity induced growth inhibition and oxidative damage in pepper plants. *South African Journal of Botany* 146: 375-382. doi: 10.1016/j.sajb.2021.11.013
 24. Chu J., Yao X., Zhang Z. (2010). Responses of wheat seedlings to exogenous selenium supply under cold stress. *Biological Trace Element Research* 136: 355-363. doi: 10.1007/s12011-009-8542-3 doi: 10.1007/s12011-009-8542-3
 25. Chung D., Kim S.Y., Ahn J.H. (2017). Production of three phenylethanoids, tyrosol, hydroxytyrosol, and salidroside, using plant genes expressing in *Escherichia coli*. *Scientific Reports* 7(1): 2578. doi: 10.1038/s41598-017-02042-2
 26. Connor D.J., Fereres E. (2005). The physiology of adaptation and yield expression in olive. *Horticultural Reviews* 31: 155-229. doi: 10.1002/9780470650882.ch4
 27. Cunha M.L.O., de Oliveira L.C.A., Mendes N.A.C., Silva, V.M., Vicente, E.F., dos Reis, A.R. (2023). Selenium Increases Photosynthetic Pigments, Flavonoid Biosynthesis, Nodulation, and Growth of Soybean Plants (*Glycine max* L.). *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 23: 1397–1407. doi: 10.1007/s42729-023-01131-8.
 28. D'Amato R., Proietti P., Nasini L., Del Buono D., Tedeschini E., Businelli D. (2014). Increase in the selenium content of extra virgin olive oil: quantitative and qualitative implications. *Grasas y Aceites* 65(2): e025. doi: 10.3989/gya.097313
 29. D'Amato R., Proietti P., Onofri A., Regni L., Esposto S., Servili M., Businelli D., Selvaggini R. (2017). Biofortification (Se): Does it increase the content of phenolic compounds in virgin olive oil (VOO)? *PLoS One* 12(4): e0176580. doi: 10.1371/journal.pone.0176580
 30. D'Amato R., De Feudis M., Hasuoka P.E., Regni L., Pacheco P.H., Onofri A., Businelli D., Proietti P. (2018a). The Selenium Supplementation Influences Olive Tree Production and Oil Stability Against Oxidation and Can Alleviate the Water Deficiency Effects. *Frontiers in Plant Science* 9: 1–8. doi: 10.3389/fpls.2018.01191

31. D'Amato R., Petrelli M., Proietti P., Onofri A., Regni L., Perugini D., Businelli D. (2018b). Determination of changes in the concentration and distribution of elements within olive drupes (cv. Leccino) from Se biofortified plants, using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 98(13): 4971–4977. doi: 10.1002/jsfa.9030
32. D'Amato R., Fontanella M.C., Falcinelli B., Beone G.M., Bravi E., Marconi O., Benincasa P., Businelli D. (2018c). Selenium Biofortification in Rice (*Oryza sativa* L.) Sprouting: Effects on Se Yield and Nutritional Traits with Focus on Phenolic Acid Profile. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61: 4082–4090. doi: 10.1021/acs.jafc.8b00127
33. D'Amato R., Regni L., Falcinelli B., Mattioli S., Benincasa P., Dal Bosco A., Pacheco P., Proietti P., Troni E., Santi C., Businelli D. (2020). Current knowledge on selenium biofortification to improve the nutraceutical profile of food: a comprehensive review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 68: 4075–4097. doi: 10.1021/acs.jafc.0c00172
34. Dabbaghi O., Tekaya M., Sevgi Ą., Willems T., Attia F., Hammami M., Prinsen E., Mechri B. (2018). Foliar application of bio-fertilizers influenced the endogenous concentrations of phytohormones and amino acids in leaves and roots of olive trees (*Olea europaea* L. cv. Chemlali). *African Journal of Agricultural Research* 13(34): 1777–1786. doi: 10.5897/AJAR2018.13339
35. Dag A., Kerem Z., Yogev N., Zipori I., Lavee S., Ben-David E. (2011). Influence of time of harvest and maturity index on olive oil yield and quality. *Scientia Horticulturae* 127(3): 358–366. doi: 10.1016/j.scienta.2010.11.008
36. Dann E.K., Le D.P. (2017). Effects of silicon amendment on soilborne and fruit diseases of avocado. *Plants* 6(4): 51. doi: 10.3390/plants6040051
37. Danso O.P., Asante-Badu B., Zhang Z., Song J., Wang Z., Yin X., Zhu R. (2023). Selenium Biofortification: Strategies, Progress and Challenges. *Agriculture* 13(2): 416. doi: 10.3390/agriculture13020416
38. De Brito Mateus M.P., Rimoldi Tavanti R.F., Tavanti T.R., Santos E.F., Jalal A., dos Reis A.R. (2021). Selenium biofortification enhances ROS scavenge system increasing yield of coffee plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 209: 111772. doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.111772
39. De Bruno A., Piscopo A., Cordopatri F., Poiana M., Mafrica R. (2020). Effect of Agronomical and Technological Treatments to Obtain Selenium-Fortified Table Olives. *Agriculture* 10: 284. doi: 10.3390/agriculture10070284

40. de Oliveira N.M., Lopes L., Chéu M.H., Soares E., Meireles D., Machado J. (2023). Updated Mineral Composition and Potential Therapeutic Properties of Different Varieties of Olive Leaves from *Olea europaea*. *Plants* 12(4): 916. doi: 10.3390/plants12040916
41. de Oliveira N.M., Machado J., Chéu M.H., Lopes L., Barroso M.F., Silva A., Sousa S., Domingues V.F., Grosso C. (2024). Potential Therapeutic Properties of *Olea europaea* Leaves from Selected Cultivars Based on Their Mineral and Organic Profiles. *Pharmaceuticals* 17(3): 274. doi: 10.3390/ph17030274
42. De Santis D., Frangipane M.T. (2015). Sensory perceptions of virgin olive oil: New panel evaluation method and the chemical compounds responsible. *Natural Science* 7(3): 132-142. doi: 10.4236/ns.2015.73015.
43. De Souza J.Z., De Mello Prado R., Silva S.L.D.O., Farias T.P., Neto J.G., Souza Junior J.P.D. (2019). Silicon leaf fertilization promotes biofortification and increases dry matter, ascorbate content, and decreases post-harvest leaf water loss of chard and kale. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 50(2): 164-172. doi: 10.1080/00103624.2018.1556288
44. Del Río J.A., Báidez A.G., Botía J.M., Ortuño A. (2003). Enhancement of phenolic compounds in olive plants (*Olea europaea* L.) and their influence on resistance against *Phytophthora* sp. *Food Chemistry* 83: 75-78. doi: 10.1016/S0308-8146(03)00051-7
45. Delegirana uredba Komisije EU 2022/2104 od 29. srpnja 2022. o dopuni Uredbe (EU) br. 1308/2013 Europskog parlamenta i Vijeća u pogledu tržišnih standarda za maslinovo ulje i o stavljanju izvan snage Uredbe Komisije (EEZ) br. 2568/91 i Provedbene uredbe Komisije (EU) br. 29/2012. (Preuzeto s: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=CELEX%3A32022R2104&qid=1735837320605>; 21.02.2025.).
46. Deng X.F., Zhao Z.Q., Han Z.Y., Huang L.Q., Lv C.H., Zhang Z.H., Zhang H.Q., Liu X.W. (2019). Selenium uptake and fruit quality of pear (*Pyrus communis* L.) treated with foliar Se application. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 182: 637–646. doi: 10.1002/jpln.201800295
47. DHMZ (2025), Državni hidrometeorološki zavod. Klimatski podaci za Zadar. Preuzeto 25. veljače 2025., s https://klima.hr/k1/k1_2/zadar.pdf
48. Di Ferdinando M., Brunetti C., Agati G., Tattini M. (2014). Multiple functions of polyphenols in plants inhabiting unfavorable Mediterranean areas. *Environmental and Experimental Botany* 103: 107-116. doi: 10.1016/j.envexpbot.2013.09.012
49. Djanaguiraman M., Prasad P.V., Seppanen M. (2010). Selenium protects sorghum leaves from oxidative damage under high temperature stress by enhancing antioxidant

- defense system. *Plant Physiology and Biochemistry* 48(12): 999-1007. doi: 10.1016/j.plaphy.2010.09.009
50. Dong J.Z., Wang Y., Wang S.H., Yin L.P., Xu G.J., Zheng C., Lei C., Zhang M.Z. (2013). Selenium Increases Chlorogenic Acid, Chlorophyll and Carotenoids of *Lycium chinense* Leaves. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 93: 310–315. doi: 10.1002/jsfa.5758
 51. Dong Q., Fang J., Huang F., Cai K. (2019). Silicon amendment reduces soil Cd availability and Cd uptake of two *Pennisetum* species. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 16(9): 1624. doi: 10.3390/ijerph16091624
 52. Državni zavod za statistiku (2024). Statistička izvješća 1727/2024. Dostupno na: <https://podaci.dzs.hr/media/pb2dl2w1/si-1727-poljoprivredna-proizvodnja-u-2023.pdf> Pristupljeno 10.10.2024.
 53. du Jardin P. (2015). Plant biostimulants: Definition, concept, main categories and regulation. *Scientia Horticulturae* 196: 3–14. doi: 10.1016/j.scienta.2015.09.021
 54. du Jardin P. (2025). *ISHS Hort Forum Episode 7: Plant biostimulants: (How) do they work?* International Society for Horticultural Science (ISHS). Dostupno na: <https://www.ishs.org/news/ishs-hort-forum-episode-7-plant-biostimulants-how-do-they-work> Pristupljeno 8.3.2025.
 55. Egner H., Riehm H., Domingo W.R. (1960). Untersuchungen über die chemische Bodenanalyse als Grundlage für die Beurteilung des Nährstoffzustandes der Boden. II. Chemische Extraktionsmethoden zur Phosphor-und Kaliumbestimmung. *Kungliga Lantbrukshogskolans Annaler* 26: 199-215.
 56. El-Kareem M.G., Aal A.A., Mohamed A.Y. (2014). The synergistic effects of using silicon and selenium on fruiting of Zaghloul date palm (*Phoenix dactylifera* L.). *International Journal of Agricultural and Biological Engineering* 8(3): 259–262.
 57. Elkelish A.A., Soliman M.H., Alhaithloul H.A., El-Esawi M.A. (2019). Selenium protects wheat seedlings against salt stress-mediated oxidative damage by up-regulating antioxidants and osmolytes metabolism. *Plant Physiology and Biochemistry* 137: 144–153. doi: 10.1016/j.plaphy.2019.02.004
 58. Epstein E. (1994). The anomaly of silicon in plant biology. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 91(1): 11-17. doi: 10.1073/pnas.91.1.11
 59. Erel R., Dag A., Ben-Gal A., Schwartz A., Yermiyahu U. (2008). Flowering and fruit set of olive trees in response to nitrogen, phosphorus, and potassium. *Journal of the American Society for Horticultural Science* 133(5): 639-647. doi: 10.21273/JASHS.133.5.639

60. Etesami H. (2024). Unveiling a Hidden Synergy: Empowering Biofertilizers for Enhanced Plant Growth with Silicon in Stressed Agriculture. *Plant, Cell & Environment*, 48(3): 2411-2433. doi: 10.1111/pce.15300
61. Eurostat (2025). Eurostat News – Agricultural Production 2019. Dostupno na: <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-/ddn-20190301-1?etrans=hr>. Pristupljeno 21.2.2025.
62. Fernández-Escobar, R., Guerreiro, M., Benlloch, M. and Benlloch-González, M. (2016). Symptoms of nutrient deficiencies in young olive trees and leaf nutrient concentration at which such symptoms appear. *Scientia Horticulturae*, 209, doi: 279-285. 10.1016/j.scienta.2016.07.002
63. Fernandez-Escobar R., Moreno R., Garcia-Creus M. (1999). Seasonal changes of mineral nutrients in olive leaves during the alternate-bearing cycle. *Scientia Horticulturae* 82(1-2): 25-45. doi: 10.1016/S0304-4238(99)00045-X
64. Fernández-Escobar R., Beltrán G., Sánchez-Zamora M.A., García-Novelo J., Aguilera M.P., Uceda M. (2006). Olive oil quality decreases with nitrogen over-fertilization. *HortScience* 41(1): 215-219. doi: 10.21273/HORTSCI.41.1.215
65. Fernández-Escobar R. (2018). Trends in olive nutrition (a review). *Acta Horticulturae* 1199: 215-223. doi: 10.17660/ActaHortic.2018.1199.35
66. Fernández-Escobar R. (2019). Olive nutritional status and tolerance to biotic and abiotic stresses. *Frontiers in Plant Science* 10: 1151. doi: 10.3389/fpls.2019.01151
67. Ferreira I.Q., Rodrigues M.Â., Arrobas M.P. (2019). Soil and foliar applied boron in olive: tree crop growth and yield, and boron remobilization within plant tissues. *Spanish Journal of Agricultural Research* 17(1): 17. doi: 10.5424/sjar/2019171-13796
68. Filek M., Keskinen R., Hartikainen H., Szarejko I., Janiak A., Miszalski Z., Golda A. (2008). The protective role of selenium in rape seedlings subjected to cadmium stress. *Journal of Plant Physiology* 165(8): 833-844. doi: 10.1016/j.jplph.2007.06.006
69. Franić M., Pasković I., Goreta Ban S., Marčelić Š., Lukić M., Rončević S., Nemet I., Kosić U., Soldo B., Polić Pasković M. (2024a). Cultivar-Dependent Effect of Silicon Foliar Application on Olive Fruit Yield, Morphology, and Olive Oil Quality Parameters. *Applied Sciences* 14(24): 11500. doi: 10.3390/app142411500
70. Franić M., Pasković I., Marčelić Š., Lukić I., Major N., Palčić I., Goreta Ban S., Polić Pasković M. (2024b). Discrimination of Farming Practices Through Olive Leaf Phenolic and Mineral Analysis. *Horticulturae* 10(12): 1334. doi: 10.3390/horticulturae10121334

71. Galet P. (1951). Le dosage du calcaire actif et l'appréciation du pouvoir chlorosant des sols. *Extrait du Progres Agricole et Viticole*. Montpellier, Francuska.
72. Gao M., Zhou J., Liu H., Zhang W., Hu Y., Liang J., Zhou J. (2018). Foliar spraying with silicon and selenium reduces cadmium uptake and mitigates cadmium toxicity in rice. *Science of the Total Environment* 631–632: 1100–1108. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.047
73. Gao S., Tuda M. (2024). Silica and Selenium Nanoparticles Attract or Repel Scale Insects by Altering Physicochemical Leaf Traits. *Plants* 13(7): 952. doi: 10.3390/plants13070952
74. Garcia Neto J., Prado R.D.M., de Souza Júnior J.P., Silva S.L.O., Farias T.P., de Souza J.Z. (2022). Silicon leaf spraying increases biofortification production, ascorbate content and decreases water loss post-harvest from land cress and chicory leaves. *Journal of Plant Nutrition* 45(8): 1283-1290. doi: 10.1080/01904167.2021.2003390
75. Germ M., Stibilj V., Osvald J.J., Kreft I. (2007). Effect of selenium foliar application on chicory (*Cichorium intybus* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55: 795–798. doi: 10.1021/jf0629888
76. Gholami S., Amini Dehaghi M., Rezazadeh A.R. (2021). Effect of different concentrations of selenium on germination characteristics and proline content of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) under drought stress. *Environmental Stresses in Crop Science* 14: 1029–1040. doi: 10.22077/escs.2020.3458.1863
77. Ghosh S., Chisti Y., Banerjee U.C. (2012). Production of shikimic acid. *Biotechnology Advances* 30(6): 1425-1431. doi: 10.1016/j.biotechadv.2012.03.001
78. Ghouri F., Ali Z., Naeem M., Ul-Allah S., Babar M., Baloch F.S., Shahid M.Q. (2021). Effects of silicon and selenium in alleviation of drought stress in rice. *Silicon* 13: 2715–2724. doi: 10.1007/s12633-021-01277-z
79. Golubkina N., Antoshkina M., Bondareva L., Sekara A., Campagna E., Caruso G. (2023). Effect of foliar application of sodium selenate on mineral relationships in *Brassicaceae* crops. *Horticulturae* 9(5): 535. doi: 10.3390/horticulturae9050535
80. Golubkina N., Kekina H., Caruso G. (2018). Yield, quality and antioxidant properties of Indian mustard (*Brassica juncea* L.) in response to foliar biofortification with selenium and iodine. *Plants* 7(4): 80. doi: 10.3390/plants7040080
81. Golubkina N., Logvinenko L., Konovalov D., Garsiya E., Fedotov M., Alpatov A., Shevchuk O., Skrypnik Lj., Sekara A., Caruso G. (2022). Foliar application of selenium under nano silicon on *Artemisia annua*: Effects on yield, antioxidant status, essential oil,

- artemisinin content and mineral composition. *Horticulturae* 8(7): 597. doi: 10.3390/horticulturae8070597
82. Gomes T.M., Mazon L.F., Panceri C.P., Machado B.D., Brighenti A., Burin V.M., Bordignon-Luiz M.T. (2020). Changes in vineyard productive attributes and phytochemical composition of sauvignon blanc grape and wine induced by the application of silicon and calcium. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 100(4): 1547-1557. doi: 10.1002/jsfa.10163
 83. González-García Y., Cárdenas-Álvarez C., Cadenas-Pliego G., Benavides-Mendoza A., Cabrera-De-La-Fuente M., Sandoval-Rangel A., Valdés-Reyna J., Juárez-Maldonado A. (2021). Effect of three nanoparticles (Se, Si and Cu) on the bioactive compounds of bell pepper fruits under saline stress. *Plants* 10(2): 217. doi: 10.3390/plants10020217
 84. González-García Y., Flores-Robles V., Cadenas-Pliego G., Benavides-Mendoza A., De La Fuente M.C., Sandoval-Rangel A., Juárez-Maldonado A. (2022). Application of two forms of silicon and their impact on the postharvest and the content of bioactive compounds in cucumber (*Cucumis sativus* L.) fruits. *Biocell* 46(11): 2497. doi: 10.32604/biocell.2022.021861
 85. Gou T., Yang L., Hu W., Chen X., Zhu Y., Guo J., Gong H. (2020). Silicon improves the growth of cucumber under excess nitrate stress by enhancing nitrogen assimilation and chlorophyll synthesis. *Plant Physiology and Biochemistry* 152: 53-61. doi: 10.1016/j.plaphy.2020.04.031
 86. Groth S., Budke C., Neugart S., Ackermann S., Kappenstein F.-S., Daum D., Rohn S. (2020). Influence of a selenium biofortification on antioxidant properties and phenolic compounds of apples (*Malus domestica*). *Antioxidants* 1: 187. doi: 10.3390/antiox9020187
 87. Guerriero G., Hausman J.F., Legay S. (2016). Silicon and the plant extracellular matrix. *Frontiers in Plant Science* 7: 463. doi: 10.3389/fpls.2016.00463
 88. Guinda Á., Castellano J.M., Santos-Lozano J.M., Delgado-Hervás T., Gutiérrez-Adán P., Rada M. (2015). Determination of major bioactive compounds from olive leaf. *LWT - Food Science and Technology* 64(1): 431-438. doi: 10.1016/j.lwt.2015.05.001
 89. Gupta M., Gupta S. (2017). An overview of selenium uptake, metabolism, and toxicity in plants. *Frontiers in Plant Science* 7: 2074. doi: 10.3389/fpls.2016.02074
 90. Hajiboland R., Moradtalab N., Eshaghi Z., Feizy J. (2018). Effect of silicon supplementation on growth and metabolism of strawberry plants at three developmental

- stages. *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science* 46(2): 144-161. doi: 10.1080/01140671.2017.1373680
91. Hanumanthaiah M.R., Kulapatihipparagi K., Vijendrakumar R.C., Renuka D.M., Kumar K.K., Santhosha K.V. (2015). Effect of soil and foliar application of silicon on fruit quality parameters of banana cv. Neypoovan under hill zone. *Plant Archives*, 15(1): 221-224.
 92. HAPIH (Hrvatska agencija za poljoprivredu i hranu) (2025). Sortne liste. Dostupno na: <https://www.hapih.hr/csr/sortne-liste/>. Pristupljeno 2.3.2025.
 93. Harris J., Schneberg K.A., Pilon-Smits E.A. (2014). Sulfur-selenium-molybdenum interactions distinguish selenium hyperaccumulator *Stanleya pinnata* from non-hyperaccumulator *Brassica juncea* (Brassicaceae). *Planta* 239: 479-491. doi: 10.1007/s00425-013-1996-8
 94. Hashem H., Almoselhy R.I., El-Waseif M., Magdy A. (2020). Rapid authentication of extra virgin olive oil using UV and FTIR spectroscopy. *Middle East Journal of Applied Sciences* 10(3): 521-531. doi: 10.36632/mejas/2020.10.2.25
 95. Hassan I.F., Ajaj R., Gaballah M.S., Ogbaga C.C., Kalaji H.M., Hatterman-Valenti H.M., Alam-Eldein S.M. (2022). Foliar application of nano-silicon improves the physiological and biochemical characteristics of 'Kalamata' olive subjected to deficit irrigation in a semi-arid climate. *Plants* 11(12): 1561. doi: 10.3390/plants11121561
 96. Heine G., Tikum G., Horst W.J. (2005). Silicon nutrition of tomato and bitter melon with special emphasis on silicon distribution in root fractions. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 168(4): 600-606. doi: 10.1002/jpln.200420508
 97. Herrmann K.M., Weaver L.M. (1999). The shikimate pathway. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 50(1), 473-503. doi: 10.1146/annurev.arplant.50.1.473
 98. HRN ISO 10390:2005, Hrvatski zavod za norme (2005). Kakvoća tla – Određivanje pH-vrijednosti (ISO 10390:2005). Zagreb, Hrvatska.
 99. HRN ISO 10693:2004, Hrvatski zavod za norme (2004). Kakvoća tla – Određivanje sadržaja karbonata - volumetrijska metoda (ISO 10693:1995). Zagreb, Hrvatska.
 100. HRN ISO 11261:2004, Hrvatski zavod za norme (2004). Kakvoća tla – Određivanje ukupnog dušika – Prilagođena Kjeldahlova metoda (ISO 11261:1995). Zagreb, Hrvatska.
 101. Hu W., Su Y., Zhou J., Zhu H., Guo J., Huo H., Gong H. (2022). Foliar application of silicon and selenium improves the growth, yield and quality characteristics of cucumber in field conditions. *Scientia Horticulturae* 294: 110776. doi: 10.1016/j.scienta.2021.110776

102. Hu W., Su Y., Yang R., Xie Z., Gong H. (2023). Effect of foliar application of silicon and selenium on the growth, yield and fruit quality of tomato in the field. *Horticulturae* 9(10): 1126. doi: 10.3390/horticulturae9101126
103. Huang H., Li M., Rizwan M., Dai Z., Yuan Y., Hossain M.M., Tu S. (2021). Synergistic effect of silicon and selenium on the alleviation of cadmium toxicity in rice plants. *Journal of Hazardous Materials* 401: 123369. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123393
104. Huang Q., Xu Y., Liu Y., Qin X., Huang R., Liang X. (2018). Selenium application alters soil cadmium bioavailability and reduces its accumulation in rice grown in Cd-contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research* 25: 31175-31182. doi: 10.1007/s11356-018-3068-x
105. Huang Y., Lei N., Xiong Y., Liu Y., Tong L., Wang F., Fan B., Maesen P., Blecker C. (2022). Influence of selenium biofortification of soybeans on speciation and transformation during seed germination and sprouts quality. *Foods* 11: 1200. Doi: 10.3390/foods11091200
106. Hussain B., Lin Q., Hamid Y., Sanaullah M., Di L., Khan M.B., He Z., Yang X. (2020). Foliage application of selenium and silicon nanoparticles alleviates Cd and Pb toxicity in rice (*Oryza sativa* L.). *Science of the Total Environment* 712: 136497. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136497
107. IOC (2017a), International Olive Council, Determination of Free Fatty Acids, Cold Method. COI/T.20/Doc. No 34. Madrid, Španjolska.
108. IOC (2017b), International Olive Council, Determination of Peroxide Value. COI/T.20/Doc. No 35. Madrid, Španjolska.
109. IOC (2018), International Olive Council, *Sensory Analysis of Olive Oil—Method for the Organoleptic Assessment of Virgin Olive Oil*; COI/T.20/Doc. No. 15; IOC: Madrid, Spain.
110. IOC (2019), International Olive Council, Spectrophotometric Investigation in the Ultraviolet. COI/T.20/Doc. No 19. Madrid, Španjolska.
111. IOC (2024), International Olive Council, Trade standard applying to olive oils and olive pomace oils. Dostupno na: https://www.internationaloliveoil.org/wp-content/uploads/2024/11/TRADE-STANDARD-REV-20_EN.pdf. Pristupljeno 21.2.2025.
112. IOC (2025), International Olive Council, About IOC – Welcome Message. Dostupno na: <https://www.internationaloliveoil.org/about-ioc/welcome-message/>. Pristupljeno 21.2.2025.
113. Ismael M.A., Elyamine A.M., Zhao Y.Y., Moussa M.G., Rana M.S., Afzal J., Imran M., Zhao X.H., Hu C.X. (2018). Can selenium and molybdenum restrain cadmium toxicity to

- pollen grains in *Brassica napus*?. *International Journal of Molecular Sciences* 19(8): 2163. doi: 10.3390/ijms19082163
114. ISO 14235:1998., International Organization for Standardization (1998). Soil Quality—Determination of Organic Carbon by Sulfochromic Oxidation. Ženeva, Švicarska.
 115. Ježek P., Hlušek J., Lošák T., Jůzl M., Elzner P., Kráčmar S., Buňka F., Martensson A. (2011). Effect of foliar application of selenium on the content of selected amino acids in potato tubers (*Solanum tuberosum* L.). *Plant, Soil and Environment* 57(7): 315-320. doi: 10.17221/57/2011-PSE
 116. Jiang C., Zu C., Lu D., Zheng Q., Shen J., Wang H., Li D. (2017). Effect of exogenous selenium supply on photosynthesis, Na⁺ accumulation and antioxidative capacity of *Zea mays* L. under salinity stress. *Scientific Reports* 7(1): 42039. doi: 10.1038/srep42039
 117. Jones G.D., Droz B., Greve P., Gottschalk P., Poffet D., McGrath S.P., Seneviratne S.I., Smith P., Winkel L.H. (2017). Selenium deficiency risk predicted to increase under future climate change. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114(11): 2848-2853. doi: 10.1073/pnas.1611576114
 118. Jukić Špika M., Kraljić K., Koprivnjak O., Škevin D., Anetić M., Katalinić M. (2015). Effect of agronomical factors and storage conditions on the tocopherol content of Oblica and Leccino virgin olive oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 92(9): 1293-1301. doi: 10.1007/s11746-015-2688-2
 119. Kapoor B., Kumar P., Gill N.S., Sharma R., Thakur N., Irfan M. (2023). Molecular mechanisms underpinning the silicon-selenium (Si-Se) interactome and cross-talk in stress-induced plant responses. *Plant and Soil* 486(1): 45-68. doi: 10.1007/s11104-022-05482-6
 120. Karagiannis E., Michailidis M., Skodra C., Molassiotis A., Tanou G. (2021). Silicon influenced ripening metabolism and improved fruit quality traits in apples. *Plant Physiology and Biochemistry* 166: 270-277. doi: 10.1016/j.plaphy.2021.05.037
 121. Khan A., Khan A.L., Imran M., Asaf S., Kim Y.H., Bilal S., Numan M., Al-Harrasi A., Al-Rawahi A., Lee I.J. (2020). Silicon-induced thermotolerance in *Solanum lycopersicum* L. via activation of antioxidant system, heat shock proteins, and endogenous phytohormones. *BMC Plant Biology* 20: 1-18. doi: 10.1186/s12870-020-02456-7
 122. Kirkby E.A. (2023). Introduction, definition and classification of nutrients. U: *Marschner's Mineral Nutrition of Plants* (ur. Rengel Z., Cakmak I., White P.J.), Elsevier-Academic Press, London, str. 3-9. doi: 10.1016/B978-0-12-819773-8.00016-2

123. Klapac T., Mandić M.L., Grgić J., Primorac L., Ikić M., Lovrić T., Grgić Z., Herceg Z. (1998). Daily dietary intake of selenium in eastern Croatia. *Science of the Total Environment* 217(1-2): 127-136. doi: 10.1016/S0048-9697(98)00171-5
124. Klapac T., Mandić M.L., Grgić J., Primorac L., Perl A., Krstanović V. (2004). Selenium in selected foods grown or purchased in eastern Croatia. *Food Chemistry* 85(3): 445-452. doi: 10.1016/j.foodchem.2003.07.031
125. Koudounas K., Banilas G., Michaelidis C., Demoliou C., Rigas S., Hatzopoulos P. (2015). A defence-related *Olea europaea* β -glucosidase hydrolyses and activates oleuropein into a potent protein cross-linking agent. *Journal of Experimental Botany* 66(7): 2093-2106. doi: 10.1093/jxb/erv002
126. Lalithya K.A., Bhagya H.P., Choudhary R. (2014). Response of silicon and micro nutrients on fruit character and nutrient content in leaf of sapota. *Biolife* 2(2): 593-598.
127. Lara T.S., de Lima Lessa J.H., de Souza K.R.D., Corguinha A.P.B., Martins F.A.D., Lopes G., Guilherme L.R.G. (2019). Selenium biofortification of wheat grain via foliar application and its effect on plant metabolism. *Journal of Food Composition and Analysis* 81: 10-18. doi: 10.1016/j.jfca.2019.05.002
128. Lasram M., Tnani M.T. (1992). Olive. U: *IFA World Fertilizer Use Manual* (ur. Halliday D.J., Trenkel M.E., Wichmann W.), International Fertilizer Industry Association, Paris, 229-233.
129. Latino M.E., De Devitiis B., Corallo A., Viscecchia R., Bimbo F. (2022). Consumer acceptance and preference for olive oil attributes—a review. *Foods* 11(23): 3805. doi: 10.3390/foods11233805
130. Lazovic B., Miranovic K., Gasic O., Popovic M. (1997). Olive protein content and amino acid composition. U: III International Symposium on Olive Growing 474, 465-468. doi: 10.17660/ActaHortic.1999.474.95
131. Lechhab T., Lechhab W., Cacciola F. et al. (2022). Sets of internal and external factors influencing olive oil (*Olea europaea* L.) composition: a review. *European Food Research and Technology* 248: 1069–1088. doi: 10.1007/s00217-021-03947-z
132. Lee J., Finley J.W., Harnly J.M. (2005). Effect of selenium fertilizer on free amino acid composition of broccoli (*Brassica oleracea* cv. Majestic) determined by gas chromatography with flame ionization and mass selective detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53(23): 9105-9111. doi: 10.1021/jf051221x
133. Li D., Liu H., Gao M., Zhou J., Zhou J. (2022b). Effects of soil amendments, foliar sprayings of silicon and selenium and their combinations on the reduction of cadmium

- accumulation in rice. *Pedosphere* 32(4): 649–659. doi: 10.1016/S1002-0160(21)60052-8
134. Li D., Zhou C., Wu Y., An Q., Zhang J., Fang Y., Li J.Q., Pan C. (2022a). Nanoselenium integrates soil-pepper plant homeostasis by recruiting rhizosphere-beneficial microbiomes and allocating signaling molecule levels under Cd stress. *Journal of Hazardous Materials* 432: 128763. doi: 10.1016/j.jhazmat.2022.128763
 135. Li N., Feng A., Liu N., Jiang Z., Wei S. (2020). Silicon application improved the yield and nutritional quality while reduced cadmium concentration in rice. *Environmental Science and Pollution Research* 27(16): 20370-20379. doi: 10.1007/s11356-020-08357-4
 136. Li Q., Xian L., Yuan L., Lin Z., Chen X., Wang J., Li T. (2023). The use of selenium for controlling plant fungal diseases and insect pests. *Frontiers in Plant Science* 14: 1102594. doi: 10.3389/fpls.2023.1102594
 137. Lidon F.C., Oliveira K., Ribeiro M.M., Pelica J., Pataco I., Ramalho J.C., Leitao A.E., Almeida A.S., Campos P.S., Ribeiro-Barros A.I., Rodrigues, M.Á., Leite, P. (2018). Selenium biofortification of rice grains and implications on macronutrients quality. *Journal of Cereal Science* 81: 22–29. doi: 10.1016/j.jcs.2018.03.010
 138. Lima L.W., Checchio M.V., dos Reis A.R., de Cássia Alves R., Tezzoto T., Gratão P.L. (2019). Selenium restricts cadmium uptake and improves micronutrients and proline concentration in tomato fruits. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* 18: 101057. doi: 10.1016/j.bcab.2019.101057
 139. Liu D., Li H., Wang Y., Ying Z., Bian Z., Zhu W., Liu W., Yang L., Jiang D. (2017). How exogenous selenium affects anthocyanin accumulation and biosynthesis-related gene expression in purple lettuce. *Polish Journal of Environmental Studies* 26: 717–722. doi: 10.15244/pjoes/66707
 140. Liu H., Xiao C., Qiu T., Deng J., Cheng H., Cong X., Cheng S., Rao S., Zhang Y. (2022). Selenium regulates antioxidant, photosynthesis, and cell permeability in plants under various abiotic stresses: a review. *Plants* 12(1): 44. doi: 10.3390/plants12010044
 141. Liu J., Zhang H., Zhang Y., Chai T. (2013a). Silicon attenuates cadmium toxicity in *Solanum nigrum* L. by reducing cadmium uptake and oxidative stress. *Plant Physiology and Biochemistry* 68: 1-7. doi: 10.1016/j.plaphy.2013.03.018
 142. Liu J., Ma J., He C., Li X., Zhang W., Xu F., Lin Y., Wang L. (2013b). Inhibition of cadmium ion uptake in rice (*Oryza sativa*) cells by a wall-bound form of silicon. *New Phytologist* 200(3): 691-699. doi: 10.1111/nph.12494

143. Liu X., Huang Z., Li Y., Xie W., Li W., Tang X., Ashraf U., Kong L., Wu L., Wang S., Mo Z. (2020). Selenium-silicon (Se-Si) induced modulations in physio-biochemical responses, grain yield, quality, aroma formation and lodging in fragrant rice. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 196: 110525. doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110525
144. Longchamp M., Castrec-Rouelle M., Biron P., Bariac T. (2015). Variations in the accumulation, localization and rate of metabolization of selenium in mature Zea mays plants supplied with selenite or selenate. *Food Chemistry* 182: 128-135. doi: 10.1016/j.foodchem.2015.02.137
145. López-Yerena A., Lozano-Castellón J., Olmo-Cunillera A., Tresserra-Rimbau A., Quifer-Rada P., Jiménez B., Pérez M., Vallverdú-Queralt A. (2019). Effects of organic and conventional growing systems on the phenolic profile of extra-virgin olive oil. *Molecules* 24(10): 1986. doi: 10.3390/molecules24101986
146. Lu Y.M., Mu M., Wang L.A., Huang R.H. (2024). Effect of foliar application of selenite on organic Se and antioxidant activity in kiwifruit. *Applied Fruit Science* 66(5): 1777-1785. doi: 10.1007/s10341-024-01167-9
147. Lukić I., Žanetić M., Špika M.J., Lukić M., Koprivnjak O., Bubola K.B. (2017). Complex interactive effects of ripening degree, malaxation duration and temperature on Oblica cv. virgin olive oil phenols, volatiles and sensory quality. *Food Chemistry* 232: 610-620. doi: 10.1016/j.foodchem.2017.04.047
148. Lukić I., Pasković I., Žurga P., Majetić Germek V., Brkljača M., Marcelić Š., Ban D., Grozić K., Lukić M., Užila Z., Goreta Ban S. (2020). Determination of the variability of biophenols and mineral nutrients in olive leaves with respect to cultivar, collection period and geographical location for their targeted and well-timed exploitation. *Plants*, 9(12), 1667. doi: 10.3390/plants9121667
149. Luo Y., Wei Y., Sun S., Wang J., Wang W., Han D., Shao H., Jia H., Fu Y. (2019). Selenium modulates the level of auxin to alleviate the toxicity of cadmium in tobacco. *International Journal of Molecular Sciences* 20(15): 3772. doi: 10.3390/ijms20153772
150. Ma J.F., Zhao F.J., Rengel Z., Cakmak I. (2023). Beneficial elements. U: Marschner's Mineral Nutrition of Plants (ur. Rengel Z.), Academic Press, 387-418. doi: 10.1016/B978-0-12-819773-8.00012-5
151. MacLeod J.A., Gupta U.C., Milburn P., Sanderson J.B. (1998). Selenium concentration in plant material, drainage and surface water as influenced by Se applied to barley foliage in a barley – red clover – potato rotation. *Canadian Journal of Soil Science* 78(4): 685-688. doi: 10.4141/S97-069

152. Maeda H., Dudareva N. (2012). The shikimate pathway and aromatic amino acid biosynthesis in plants. *Annual Review of Plant Biology*, 63(1), 73-105. doi: 10.1146/annurev-arplant-042811-105439
153. Mahdavi Ardakani K.A., Kamali Ali Abad K., Sodaei Zadeh D., Dehghani M. (2021). The effect of foliar spraying of selenium and silicon on some physiological and yield traits of the medicinal plant *Origanum vulgare* L. under drought stress conditions. *Desert Management* 9(3): 33–48. doi: 10.22034/jdmal.2021.537458.1346
154. Majetić Germek V., Žurga P., Koprivnjak O., Grozić K., Previšić I., Marcelić Š., Goreta Ban S., Pasković I. (2021). Phenolic composition of Croatian olive leaves and their infusions obtained by hot and cold preparation. *Czech Journal of Food Sciences* 39(5): 393-341. doi:10.17221/185/2020-CJFS
155. Major N., Marković K., Krpan M., Šarić G., Hruškar M., Vahčić N. (2011). Rapid honey characterization and botanical classification by an electronic tongue. *Talanta* 85(1): 569-574. doi: 10.1016/j.talanta.2011.04.025
156. Manach C., Scalbert A., Morand C., Rémésy C., Jiménez L. (2004). Polyphenols: food sources and bioavailability. *The American Journal of Clinical Nutrition* 79(5): 727-747. doi: 10.1093/ajcn/79.5.727
157. Manzoor M., Abdalla M.A., Hussain M.A., Mühling K.H. (2023). Silicon-selenium interplay imparts cadmium resistance in wheat through an up-regulating antioxidant system. *International Journal of Molecular Sciences* 25(1): 387. doi: 10.3390/ijms25010387
158. Marcelić Š., Vidović N., Pasković I., Lukić M., Špika M.J., Palčić I., Lukić I., Petek M., Pecina M., Herak Ćustić M., Ban D., Grozić K., Polić Pasković M., Cukrov M., Pongrac P., Goreta Ban S. (2022). Combined sulfur and nitrogen foliar application increases extra virgin olive oil quantity without affecting its nutritional quality. *Horticulturae* 8: 203. doi: 10.3390/horticulturae8030203
159. Mark J., Fantke P., Soheilifard F., Alcon F., Contreras J., Abrantes N., Campos, I., Baldi, I., Bureau, M., Alaoui, A., Christ, F., Mandrioli, D., Sgargi, D., Pasković, I., Polić Pasković, M., Glavan, M., Hofman, J., Harkes, P., Huerta Lwanga, E., Norgaard, T., Tamm, L., Payraudeau, S., Laurent, A., Verones, F., Weckenbrock, J., Antón, A., Juraske, R., Margni, M., Jolliet, O. (2024). Selected farm-level crop protection practices in Europe and Argentina: Opportunities for moving toward sustainable use of pesticides. *Journal of Cleaner Production* 477: 143577. doi: 10.1016/j.jclepro.2024.143577
160. Marschner, P. (2023). *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*, 4th edn, Academic Press, London.

161. Martens I.B., Cardoso B.R., Hare D.J., Niedzwiecki M.M., Lajolo F.M., Martens A., Cozzolino S.M. (2015). Selenium status in preschool children receiving a Brazil nut-enriched diet. *Nutrition* 31(11-12): 1339-1343. doi: 10.1016/j.nut.2015.05.005
162. Martos-García I., Fernandez-Escobar R., Benlloch-González M. (2024). Silicon is a non-essential element but promotes growth in olive plants. *Scientia Horticulturae* 323: 112541. doi: 10.1016/j.scienta.2023.112541.
163. Martos-García I., Fernandez-Escobar R., Benlloch-González M. (2025). Silicon affects growth and nitrogen uptake of young olive plants. *HortScience* 60(1): 1-4. doi: 10.21273/HORTSCI18259-24
164. Matichenkov V. (1999). Silicon fertilizers for citrus in Florida. *Proceedings of the Florida State Horticultural Society* 112: 5-8.
165. Mattioli S., Dal Bosco A., Duarte J.M.M., D'Amato R., Castellini C., Beone G.M., Fontanella M.C., Beghelli D., Regni L., Businelli D., Trabalza-Marinucci M., Proietti, P. (2019). Use of selenium-enriched olive leaves in the feed of growing rabbits: Effect on oxidative status, mineral profile and selenium speciation of *Longissimus dorsi* meat. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 51: 98-105. doi: 10.1016/j.jtemb.2018.10.004
166. Mechri B., Tekaya M., Hammami M., Chehab H. (2020). Effects of drought stress on phenolic accumulation in greenhouse-grown olive trees (*Olea europaea*). *Biochemical Systematics and Ecology* 92. doi: 10.1016/j.bse.2020.104112
167. Mehrabanjoubani P., Abdolzadeh A., Sadeghipour H.R., Aghdasi M. (2015). Impacts of silicon nutrition on growth and nutrient status of rice plants grown under varying zinc regimes. *Theoretical and Experimental Plant Physiology* 27: 19-29. doi: 10.1007/s40626-014-0028-9
168. Meucci A., Shiriaev A., Rosellini I., Malorgio F., Pezzarossa B. (2021). Se-enrichment pattern, composition, and aroma profile of ripe tomatoes after sodium selenate foliar spraying performed at different plant developmental stages. *Plants* 10(6): 1050. doi: 10.3390/plants10061050
169. Mimmo T., Tiziani R., Valentinuzzi F., Lucini L., Nicoletto C., Sambo P., Scampicchio M., Pii Y., Cesco S. (2017). Selenium biofortification in *Fragaria* × *ananassa*: implications on strawberry fruits quality, content of bioactive health beneficial compounds and metabolomic profile. *Frontiers in Plant Science* 8: 1887. doi: 10.3389/fpls.2017.01887
170. Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i ribarstva. (2021). *Maslinarstvo u Republici Hrvatskoj*. Ministarstvo poljoprivrede. Dostupno na:

- <https://poljoprivreda.gov.hr/maslinarstvo/194>. Pristupljeno 8.3.2024.
171. Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i ribarstva (2023). *Izvešće o stanju poljoprivrede 2022*. Zagreb. Dostupno na:
https://poljoprivreda.gov.hr/UserDocsImages/dokumenti/poljoprivredna_politika/zeleno_i_zvjesce/2023_11_16%20Zeleno%20izvje%C5%A1%C4%87e%202022%20web.pdf
Pristupljeno 20.2.2025.
172. Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i ribarstva (2024). *Godišnje izvješće o stanju u poljoprivredi 2023. Uprava za poljoprivrednu politiku, EU i međunarodnu suradnju*. Zagreb. Dostupno na:
https://poljoprivreda.gov.hr/UserDocsImages/dokumenti/poljoprivredna_politika/zeleno_i_zvjesce/2024_08_21%20Zeleno%20izvje%C5%A1%C4%87e%202023_3.pdf
Pristupljeno 20.2.2025.
173. Mitani N., Yamaji N., Ma J.F. (2009). Identification of maize silicon influx transporters. *Plant and Cell Physiology* 50(1): 5-12. doi: 10.1093/pcp/pcn110
174. Morales-Espinoza M.C., Cadenas-Pliego G., Pérez-Alvarez M., Hernández-Fuentes A.D., Cabrera de la Fuente M., Benavides-Mendoza A., Valdés-Reyna J., Juárez-Maldonado A. (2019). Se nanoparticles induce changes in the growth, antioxidant responses, and fruit quality of tomato developed under NaCl stress. *Molecules* 24: 3030. doi: 10.3390/molecules24173030
175. Morikawa C., Saigusa M. (2004). Mineral composition and accumulation of silicon in tissues of blueberry (*Vaccinium corymbosum* cv. Bluecrop) cuttings. *Plant and Soil* 258: 1-8. doi: 10.1023/B:PLSO.0000016489.69114.55
176. Mozafariyan M., Shekari L., Hawrylak-Nowak B., Kamelmanesh M.M. (2014). Protective role of selenium on pepper exposed to cadmium stress during reproductive stage. *Biological Trace Element Research* 160: 97-107. doi: 10.1007/s12011-014-0028-2
177. Nascimento-Silva K., Roca-Castillo L., Benlloch-González M., Fernández-Escobar R. (2019). Silicon reduces the incidence of *Venturia oleaginea* (Castagne) Rossman & Crous in potted olive plants. *HortScience* 54(11): 1962-1966. doi: 10.21273/HORTSCI14293-19
178. Nemat Alla M.M., Badran E.G., Mohammed F.A., Hassan N.M., Abdelhamid M.A. (2020). Overexpression of Na⁺-manipulating genes in wheat by selenium is associated with antioxidant enforcement for enhancement of salinity tolerance. *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali* 31: 177-187. doi: 10.1007/s12210-019-00868-8

179. Ngigi P.B., Lachat C., Masinde P.W., Du Laing G. (2019). Agronomic biofortification of maize and beans in Kenya through selenium fertilization. *Environmental Geochemistry and Health* 3(1): 2577-2591. doi: 10.1007/s10653-019-00309-3
180. Novoselić A., Gallina Tosci T., Klisović D., Tura M., Brkić Bubola K. (2023). Compositional changes during storage of industrially produced olive oils co-milled with olive leaves. *Foods* 13(1): 73. doi: 10.3390/foods13010073
181. Obied H.K., Prenzler P.D., Ryan D., Servili M., Taticchi A., Esposto S., Robards K. (2008). Biosynthesis and biotransformations of phenol-conjugated oleosidic secoiridoids from *Olea europaea* L. *Natural Product Reports* 25(6): 1167-1179. doi: 10.1039/b719736e
182. Olmo-Cunillera A., Pérez M., López-Yerena A., Abuhabib M.M., Ninot A., Romero-Aroca A., Vallverdú-Queralt A., Lamuela-Raventós R.M. (2023). Oleacein and oleocanthal: Key metabolites in the stability of extra virgin olive oil. *Antioxidants* 12(9): 1776. doi: 10.3390/antiox12091776
183. Orlova I., Nagegowda D.A., Kish C.M., Gutensohn M., Maeda H., Varbanova M., Fridman E., Yamaguchi S., Hanada A., Kamiya Y., Krichevsky A., Citovsky V., Pichersky E., Dudareva N. (2009). The small subunit of snapdragon geranyl diphosphate synthase modifies the chain length specificity of tobacco geranylgeranyl diphosphate synthase in planta. *Plant Cell* 21(12): 4002-4017. doi: 10.1105/tpc.109.071282
184. Ottaway J.M., Chance Carter J., Adams K.L., Camancho J., Lavine B.K., Booksh K.S. (2021). Comparison of spectroscopic techniques for determining the peroxide value of 19 classes of naturally aged, plant-based edible oils. *Applied Spectroscopy* 75(7): 781-794. doi: 10.1177/00037028219945
185. Pannico A., El-Nakhel C., Graziani G., Kyriacou M.C., Giordano M., Soteriou G.A., Zarrelli A., Ritieni A., De Pascale S., Rouphael Y., (2020). Selenium biofortification impacts the nutritive value, polyphenolic content, and bioactive constitution of variable microgreens genotypes. *Antioxidants*, 9(4), 272. doi: 10.3390/antiox9040272
186. Pasković I., Pecina M., Bronić J., Perica S., Ban D., Ban S.G., Pošćić F., Palčić I., Herak Ćustić M. (2018). Synthetic zeolite A as zinc and manganese fertilizer in calcareous soil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 49(9): 1072-1082. doi: 10.1080/00103624.2018.1448415
187. Pasković I., Soldo B., Talhaoui N., Palcic I., Brkljaca M., Koprivnjak O., Majetic Germek V., Ban D., Klanjac J., Franic M., Zurga P., Grozic K., Lukic I., Goreta Ban S. (2019). Boron foliar application enhances oleuropein level and modulates volatile compound

- composition in olive leaves. *Scientia Horticulturae* 257: 108688. doi: 10.1016/j.scienta.2019.108688
188. Pasković I., Lukić I., Žurga P., Majetić Germek V., Brkljača M., Koprivnjak O., Major N., Grozić K., Franić M., Ban D., Marčelić Š., Goreta Ban, S. (2020). Temporal variation of phenolic and mineral composition in olive leaves is cultivar dependent. *Plants* 9(9): 1099. doi: 10.3390/plants9091099
 189. Pasković I., Franić M., Polić Pasković M., Talhaoui N., Marčelić Š., Lukić I., Fredotović Ž., Žurga P., Major N., Goreta Ban S., Vidović N., Rončević S., Nemet I., Džafić N., Soldo B. (2024). Silicon foliar fertilisation ameliorates olive leaves polyphenolic compounds levels and elevates its potential towards different cancer cells. *Applied Sciences* 14(11): 4669. doi: 10.3390/app14114669
 190. Passarelli S. et al. (2024). Global estimation of dietary micronutrient inadequacies: a modelling analysis. *The Lancet Global Health* 12(10): e1590-e1599.
 191. Patnaik G.P., Monisha, V., Thavaprakash, N., Djanaguiraman, M., Sachin, S., Vikram, K., Girwani, T., Jeeva, M., Monicaa, M., Patnaik, L., Behera, B., Mrunalini, K., Srinivasan, G., Naik, A.M., Varshini, S.V., Sapthagiri, S. (2023). Selenium application improves drought tolerance during reproductive phase of rice. *Sustainability* 15(3): 2730. doi: 10.3390/su15032730
 192. Pavlović J., Kostic, L., Bosnic, P., Kirkby, E.A., Nikolic, M. (2021). Interactions of silicon with essential and beneficial elements in plants. *Frontiers in Plant Science*, 12, p.697592. doi: 10.3389/fpls.2021.697592
 193. Petruccelli R., Beghè D., Ganino T., Bartolini G., Ciaccheri L., Bernardi R., Durante M. (2020). Evaluation of intra-cultivar variability in *Olea europaea* L. cv. Leccino using morphological, biochemical and molecular markers. *Australian Journal of Crop Science* 14(4), 625-631. doi: 10.21475/ajcs.20.14.04p2014
 194. Pezzarossa B., Remorini D., Piccotino D., Malagoli M., Massai R. (2009). Effects of selenate addition on selenium accumulation and plant growth of two *Prunus* rootstock genotypes. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 172(2): 261-269. doi: 10.1002/jpln.200800014
 195. Pezzarossa B., Remorini D., Gentile M.L., Massai R. (2012). Effects of foliar and fruit addition of sodium selenate on selenium accumulation and fruit quality. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 92: 781-786. doi: 10.1002/jsfa.4644
 196. Poblaciones M.J., Rodrigo S., Santamaria O., Chen Y., McGrath S.P. (2014). Selenium accumulation and speciation in biofortified chickpea (*Cicer arietinum* L.) under

- Mediterranean conditions. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 94(6): 1101-1106. doi: 10.1002/jsfa.6372
197. Poldma P., Tonutare T., Viitak A., Luik A., Moor U. (2011). Effect of selenium treatment on mineral nutrition, bulb size, and antioxidant properties of garlic (*Allium sativum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59(10): 5498-5503. doi: 10.1021/jf200226p
 198. Poldma P., Moor U., Tonutare T., Herodes K., Rebane R. (2013). Selenium treatment under field conditions affects mineral nutrition, yield and antioxidant properties of bulb onion (*Allium cepa* L.). *Acta Scientiarum Polonorum-Hortorum Cultus* 12(1):3-16.
 199. Polić Pasković M., Vidović N., Lukić I., Žurga P., Majetić Germek V., Goreta Ban S., Kos T., Čoga L., Tomljanović T., Simonić-Kocijan S., Ban D., Godena S., Pasković I. (2023). Phenolic Potential of Olive Leaves from Different Istrian Cultivars in Croatia. *Horticulturae* 9(5): 594. doi: 10.3390/horticulturae9050594
 200. Pongrac P., Kelemen M., Vogel-Mikuš K., Vavpetič P., Pelicon P., Žurga P., Vidović N., Polić Pasković M., Goreta Ban S., Lukić I., Pasković I. (2023). Tissue-specific calcium and magnesium allocation to explain differences in bulk concentration in leaves of one-year-old seedlings of two olive (*Olea europaea* L.) cultivars. *Plant Physiology and Biochemistry* 194: 619-626. doi: 10.1016/j.plaphy.2022.11.040
 201. Pošćić F., Runjić M., Jukić Špika M., Mikac N., Rengel Z., Romić M., Urlić B., Bačić, N., Lučić, M., Fiket, Ž., Strikić, F., Klepo, T., Perica, S. (2018). Nutrient deficiencies in olives grown on typical Mediterranean soils (*Terra rossa*, *Rendzina*, *Lithosol*). *Archives of Agronomy and Soil Science* 64(13): 1777-1790. doi: 10.1080/03650340.2018.1457785
 202. Pošćić F., Žanetić M., Fiket Ž., Furdek Turk M., Mikac N., Bačić N., Lučić M., Bakic H., Jukić Špika M., Urlić B., Runjić M., Vuletin Selak G., Vitanović E., Klepo T., Rošin J., Rengel Z., Perica S. (2020). Accumulation and partitioning of rare earth elements in olive trees and extra virgin olive oil from Adriatic coastal region. *Plant and Soil* 448: 133-151. doi: 10.1007/s11104-019-04418-x
 203. Proietti P., Nasini L., Del Buono D., D'Amato R., Tedeschini E., Businelli D. (2013). Selenium protects olive (*Olea europaea* L.) from drought stress. *Scientia Horticulturae* 164: 165-171. doi: 10.1016/j.scienta.2013.09.034
 204. Provedbena uredba Komisije EU 2022/2105 od 29. srpnja 2022. o utvrđivanju pravila o provjerama sukladnosti u pogledu tržišnih standarda za maslinovo ulje i metodama analize svojstava maslinova ulja. Dostupno na: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/ALL/?uri=CELEX%3A32022R2105>. Pristupljeno 21.2.2025.

205. Puccinelli M., Malorgio F., Pezzarossa B. (2017). Selenium enrichment of horticultural crops. *Molecules* 22(6): 933. doi: 10.3390/molecules22060933
206. Radhi M., Alkarawia H.H. (2021). Impact of foliar application of silicon on salinity tolerance of two olive (*Olea europaea* L.) cultivars. *Agricultural Research Journal* 58(2):176-184. doi: 10.5958/2395-146X.2021.00036.3
207. Rallo L., Díez C.M., Morales-Sillero A., Miho H., Priego-Capote F., Rallo P. (2018). Quality of olives: A focus on agricultural preharvest factors. *Scientia Horticulturae* 233: 491-509. doi: 10.1016/j.scienta.2017.12.034
208. Ran M., Wu T., Jiao Y., Wu J., Li J. (2024). Selenium bio-nanocomposite based on extracellular polymeric substances (EPS): Synthesis, characterization and application in alleviating cadmium toxicity in rice (*Oryza sativa* L.). *International Journal of Biological Macromolecules* 258: 129089. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2023.129089
209. Regni L., Palmerini C.A., Del Pino A.M., Businelli D., D'Amato R., Mairech H., Marmottini F., Micheli M., Pacheco P.H., Proietti P. (2021). Effects of selenium supplementation on olive under salt stress conditions. *Scientia Horticulturae* 278: 109866. doi: 10.1016/j.scienta.2020.109866
210. Rengel Z., Batten G.D., Crowley D.D. (1999). Agronomic approaches for improving the micronutrient density in edible portions of field crops. *Field Crops Research* 60(1-2): 27-40. doi: 10.1016/S0378-4290(98)00131-2
211. Reshi Z.A., Ahmad W., Lukatkin A.S., Javed, S.B. (2023). From nature to lab: A review of secondary metabolite biosynthetic pathways, environmental influences, and in vitro approaches. *Metabolites*, 13(8), p.895. doi: 10.3390/metabo13080895
212. Riaz M., Kamran M., Rizwan M., Ali S., Wang X. (2022). Foliar application of silica sol alleviates boron toxicity in rice (*Oryza sativa*) seedlings. *Journal of Hazardous Materials* 423: 127175. doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127175
213. Rios J.J., Blasco B., Rosales M.A., Sanchez-Rodriguez E., Leyva R., Cervilla L.M., Romero L., Ruiz J.M. (2010). Response of nitrogen metabolism in lettuce plants subjected to different doses and forms of selenium. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 90(11): 1914-1919. doi: 10.1002/jsfa.4032
214. Rosato A., Tenori L., Cascante M., De Atauri Carulla P.R., Martins dos Santos V.A.P., Saccenti E. (2018). From correlation to causation: analysis of metabolomics data using systems biology approaches. *Metabolomics* 14: 37. doi: 10.1007/s11306-018-1335-y

215. Rostami M., Abbaspour H., Safpour A., Taheri G. (2022). Effect of selenium on growth and some physiological traits of basil under arsenic stress conditions. *Journal of Plant Research* 35(7): 703-715. doi: 20.1001.1.23832592.1401.35.4.9.9
216. Rotondi A., Bertazza G., Faccini B., Ferretti G., Morrone L. (2022). Effect of different foliar particle films (kaolin and zeolite) on chemical and sensory properties of olive oil. *Agronomy* 12: 3088. doi: 10.3390/agronomy12123088
217. Ryan, D., Antolovich, M., Prenzler, P., Robards, K., Lavee, S. (2002). Biotransformations of phenolic compounds in *Olea europaea* L. *Scientia Horticulturae*, 92(2), 147-176. doi: 10.1016/S0304-4238(01)00287-4
218. Saleem M.F., Kamal M.A., Shahid M., Awais M., Saleem A., Raza M.A.S., Ma B.L. (2021). Studying the foliar selenium-modulated dynamics in phenology and quality of terminal heat-stressed cotton (*Gossypium hirsutum* L.) in association with yield. *Plant Biosystems* 155: 668-678. doi: 10.1080/11263504.2020.1779835
219. Salim B.B.M., El-Yazied A.A., Salama Y.A.M., Raza A., Osman H.S. (2021). Impact of silicon foliar application in enhancing antioxidants, growth, flowering and yield of squash plants under deficit irrigation condition. *Annals of Agricultural Sciences* 66: 176-183. doi: 10.1016/j.aoas.2021.12.003
220. Sánchez-Matiz, J.J., Lozano-Puentes, H.S., Villamarín-Raad, D.A., Díaz-Gallo, S.A., Díaz-Ariza, L.A. (2023). Dynamic of phenolic compounds in *Guadua angustifolia* Kunth under chemical, organic, and biological fertilization. *Agronomy*, 13(11), 2782. doi: 10.3390/agronomy13112782
221. Šarolić M., Gugić M., Tuberose C.I.G., Jerković I., Šuste M., Marijanović Z., Kuš P.M. (2014). Volatile profile, phytochemicals and antioxidant activity of virgin olive oils from Croatian autochthonous varieties Mašnjača and Krvavica in comparison with Italian variety Leccino. *Molecules* 19(1): 881-895. doi:10.3390/molecules19010881
222. Šarolić M., Pitarević A., Marijanović Z., Knezović Z. (2024). Utjecaj vremena skladištenja na aromatični profil djevičanskih maslinovih ulja~ Influence of storage time on the aroma profile of virgin olive oils. *Glasilo Future* 7(1): 13-27.
223. Sattar A., Cheema M.A., Abbas T., Sher A., Ijaz M., Hussain M. (2017). Separate and combined effects of silicon and selenium on salt tolerance of wheat plants. *Russian Journal of Plant Physiology* 64(3): 341-348. doi:10.1134/S1021443717030141
224. Sattar A., Cheema M.A., Sher A., Ijaz M., Ul-Allah S., Nawaz A., Abbas T., Ali Q. (2019). Physiological and biochemical attributes of bread wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings

- are influenced by foliar application of silicon and selenium under water deficit. *Acta Physiologiae Plantarum* 41: 1-11. doi: 10.1007/s11738-019-2938-2
225. Schiavon M., Berto C., Malagoli M., Trentin A., Sambo P., Dall'Acqua S., Pilon-Smits E.A.H. (2016). Selenium biofortification in radish enhances nutritional quality via accumulation of methyl-selenocysteine and promotion of transcripts and metabolites related to glucosinolates, phenolics, and amino acids. *Frontiers in Plant Science* 7: 1371. doi: 10.3389/fpls.2016.01371
 226. Schiavon M., Dall'Acqua S., Mietto A., Pilon-Smits E., Sambo P., Masi A., Malagoli M. (2013). Selenium fertilization alters the chemical composition and antioxidant constituents of tomato (*Solanum lycopersicum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61: 10542-10554. doi: 10.1016/j.aquatox
 227. Schiavon M., Moro I., Pilon-Smits E.A.H., Matozzo V., Malagoli M., Vecchia F.D. (2012). Accumulation of selenium in *Ulva* sp. and effects on morphology, ultrastructure and antioxidant enzymes and metabolites. *Aquatic Toxicology* 122-123: 222-231. doi: 10.1016/j.aquatox.2012.06.014
 228. Šegota T., Filipčić A. (2003). Köppenova podjela klima i hrvatsko nazivlje. *Geoadria* 8(1): 17-37.
 229. Semida W.M., Abd El-Mageed T.A., Abdelkhalik A., Hemida K.A., Abdurrahman H.A., Howladar S.M., Leilah A.A.A., Rady M.O.A. (2021). Selenium modulates antioxidant activity, osmoprotectants, and photosynthetic efficiency of onion under saline soil conditions. *Agronomy* 11(5): 855. doi: 10.3390/agronomy11050855
 230. Serrano-Sandoval S.N., Guardado-Félix D., Gutiérrez-Urbe J.A. (2022). Deglycosylation of isoflavones in selenized germinated chickpea flours due to convection drying. *LWT* 153: 112417. doi: 10.1016/j.lwt.2021.112417
 231. Servili M., Montedoro G. (2002). Contribution of phenolic compounds to virgin olive oil quality. *European Journal of Lipid Science and Technology* 104: 602-613. doi: 10.1002/1438-9312(200210)104:9/10<602::AID-EJLT602>3.0.CO;2-X
 232. Shafiq S., Adeel M., Raza H., Iqbal R., Ahmad Z., Naeem M., Sheraz M., Ahmed U., Azmi U.R. (2019). Effects of foliar application of selenium in *Zea mays* L. under cadmium toxicity. *Biological Forum-An International Journal* 11(2): 27-37.
 233. Sharma V.K., McDonald T.J., Sohn M., Anquandah G.A.K., Pettine M., Zboril R. (2015). Biogeochemistry of selenium: a review. *Environmental Chemistry Letters* 13: 49-58. doi: 10.1007/s10311-014-0487-x

234. Shetty R., Fretté X., Jensen B., Shetty N.P., Jensen J.D., Jørgensen H.J.L., Newman M.A., Christensen L.P. (2011). Silicon-induced changes in antifungal phenolic acids, flavonoids, and key phenylpropanoid pathway genes during the interaction between miniature roses and the biotrophic pathogen *Podosphaera pannosa*. *Plant Physiology* 157(4): 2194-2205. doi: 10.1104/pp.111.185215
235. Shi M.T., Zhang T.J., Fang Y., Pan C.P., Fu H.Y., Gao S.J., Wang J. (2023). Nano-selenium enhances sugarcane resistance to *Xanthomonas albilineans* infection and improvement of juice quality. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 254: 114759. doi: 10.1016/j.ecoenv.2023.114759
236. Silva V.M., Tavanti R.F.R., Gratão P.L., Alcock T.D., Dos Reis A.R. (2020). Selenate and selenite affect photosynthetic pigments and ROS scavenging through distinct mechanisms in cowpea (*Vigna unguiculata* (L.) Walp) plants. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 201: 110777. doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110777
237. Silva, M.A., Sousa, G.F.D., Van Opbergen, G.A.Z., Van Opbergen, G.G.A.Z., Corguinha, A.P.B., Bueno, J.M.M., Brunetto, G., Leite, J.M., Santos, A.A.D., Lopes, G. and Guilherme, L.R.G. (2023). Foliar application of selenium associated with a multi-nutrient fertilizer in soybean: yield, grain quality, and critical Se threshold. *Plants*, 12(10), p.2028. doi: 10.3390/plants12102028
238. Sita K., Sehgal A., Kumar S., Nayyar H. (2022). Individual and combined effects of selenium and silica on enhancing the heat tolerance of lentil (*Lens culinaris* Medik.) genotypes. *Plant Physiology Reports* 27(3): 481-497. doi: 10.1007/s40502-022-00669-6
239. Škevin D., Rade D., Štrucelj D., Mokrovšak Ž., Neđeral 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. doi: 10.1002/ejlt.200300782
240. Skrypnik L., Novikova A., Tokupova E. (2019). Improvement of phenolic compounds, essential oil content and antioxidant properties of sweet basil (*Ocimum basilicum* L.) depending on type and concentration of selenium application. *Plants* 8(11). doi: 10.3390/plants8110458
241. Skrypnik L., Styran T., Savina T., Golubkina N. (2021). Effect of selenium application and growth stage at harvest on hydrophilic and lipophilic antioxidants in lamb's lettuce (*Valerianella locusta* L.). *Plants* 10(12): 2733. doi: 10.3390/plants10122733
242. Skrypnik L., Feduraev P., Golubkina N., Maslennikov P., Antipina M., Katserov D., Murariu O.C., Tallarita A.V., Caruso G. (2024a). Foliar spraying of selenium in inorganic and

- organic forms stimulates plant growth and secondary metabolism of sage (*Salvia officinalis* L.) through alterations in photosynthesis and primary metabolism. *Scientia Horticulturae* 338: 113633. doi: 10.1016/j.scienta.2024.113633
243. Skrypnik L., Feduraev P., Golubkina N., Maslennikov P., Antipina M., Katserov D., Nebreeva S., Murariu O.C., Tallarita A.V., Caruso G. (2024b). Selenium improves the nutritional and antioxidant properties of oregano (*Origanum vulgare* L.) grown in hydroponics. *Horticulturae* 10(12): 1320. doi: 10.3390/horticulturae10121320
 244. Solano, C., Artola, A., Barrena, R., Ballardo, C., Sánchez, A. (2023). Effect of the exogenous application of different concentrations of indole-3-acetic acid as a growth regulator on onion (*Allium cepa* L.) cultivation. *Agronomy*, 13(9), 2204. doi: 10.3390/agronomy13092204
 245. Sotiropoulos S., Chatzissavvidis C., Papadakis I., Kavvadias V., Paschalidis C., Antonopoulou C., Koriki A. (2023). Inorganic and organic foliar fertilization in olives. *Horticultural Science (Prague)* 50(1): 1-11. doi: 10.17221/69/2022-HORTSCI
 246. Strikić F., Liber Z., Bandelj Mavsar D., Čmelik Z., Perica S., Radunić M., Javornik B., Šatović Z. (2011). Intra-cultivar diversity in the Croatian olive cultivar 'Lastovka'. *The Journal of Horticultural Science and Biotechnology* 86(3): 305-311. doi: 10.1080/14620316.2011.11512765
 247. Sun H., Wang X., Wang Y., Wei Y., Wang G. (2016). Alleviation of cadmium toxicity in cucumber (*Cucumis sativus*) seedlings by the application of selenium. *Spanish Journal of Agricultural Research* 14(4): 25. doi: 10.5424/sjar/2016144-10008
 248. Świerczyński S., Zydlik Z., Kleiber T. (2022). The influence of foliar nutrition of apple trees with silicon on growth and yield as well as mineral content in leaves and fruits. *Agronomy* 12(7): 1680. doi: 10.3390/agronomy12071680
 249. Taha R.S., Seleiman M.F., Shami A., Alhammad B.A., Mahdi A.H. (2021). Integrated application of selenium and silicon enhances growth and anatomical structure, antioxidant defense system and yield of wheat grown in salt-stressed soil. *Plants* 10(6): 1040. doi: 10.3390/plants10061040
 250. Taha N.A., Hamden S., Bayoumi Y.A., Elsakhawy T., El-Ramady H., Solberg S.Ø. (2023). Nanofungicides with selenium and silicon can boost the growth and yield of common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) and control *Alternaria* leaf spot disease. *Microorganisms* 11(3): 728. doi: 10.3390/microorganisms11030728

251. Talhaoui N. (2016). Analytical, agronomic, and biological evaluation of phenolic compounds in *Olea europaea* products and by-products. Doktorska disertacija, University of Granada, Granada, Španjolska.
252. Talhaoui N., Taamalli A., Gómez-Caravaca A.M., Fernández-Gutiérrez A., Segura-Carretero A. (2015). Phenolic compounds in olive leaves: Analytical determination, biotic and abiotic influence, and health benefits. *Food Research International* 77: 92-108. doi: 10.1016/j.foodres.2015.09.011
253. Tang H., Liu Y., Gong X., Zeng G., Zheng B., Wang D., Zeng X. (2015). Effects of selenium and silicon on enhancing antioxidative capacity in ramie (*Boehmeria nivea* L.) under cadmium stress. *Environmental Science and Pollution Research* 22(13): 9999-10008. doi: 10.1007/s11356-015-4187-2
254. Tang J., Wang J., Gong P., Zhang H., Zhang M., Qi C., Chen G., Wang C., Chen W. (2024). Biosynthesis and biotechnological synthesis of hydroxytyrosol. *Foods* 13(11): 1694. doi: 10.3390/foods13111694
255. Tangjaidee P., Swedlund P., Xiang J., Yin H., Quek S.Y. (2023). Selenium-enriched plant foods: Selenium accumulation, speciation, and health functionality. *Frontiers in Nutrition* 9: 962312. doi: 10.3389/fnut.2022.962312
256. Tarchoune I., Sgherri C., Eddouzi J., Zinnai A., Quartacci M.F., Zarrouk M. (2019). Olive leaf addition increases olive oil nutraceutical properties. *Molecules* 24(3): 545. doi: 10.3390/molecules24030545
257. Tedeschini E., Proietti P., Timorato V., D'Amato R., Nasini L., Dei Buono D., Businelli D., Frenguelli G. (2015). Selenium as stressor and antioxidant affects pollen performance in *Olea europaea*. *Flora-Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants* 215: 16-22. doi: 10.1016/j.flora.2015.05.009
258. Tekaya M., Mechri B., Bchir A., Attia F., Cheheb H., Daassa M., Hammami M. (2013). Effect of nutrient-based fertilisers of olive trees on olive oil quality. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 93(8): 2045-2052. doi: 10.1002/jsfa.6015
259. Termentzi A., Halabalaki M., Skaltsounis A.L. (2015). From drupes to olive oil: An exploration of olive key metabolites. *Olive and Olive Oil Bioactive Constituents*, 147-177. doi: 10.1016/B978-1-63067-041-2.50012-4
260. Therios I.N. (2009). Olives. CAB International, Oxfordshire, 179-211.
261. Thomson C. (2004). Assessment of requirements for selenium and adequacy of selenium status: a review. *European Journal of Clinical Nutrition* 58: 391–402. doi: 10.1038/sj.ejcn.1601800

262. Thuc L.V., Sakagami J.I., Hung L.T., Huu T.N., Khuong N.Q., Vu Vi L.L. (2021). Foliar selenium application for improving drought tolerance of sesame (*Sesamum indicum* L.). *Open Agriculture* 6(1): 93-101. doi: 10.1515/opag-2021-0222
263. Trejo-Téllez L.I., García-Jiménez A., Escobar-Sepúlveda H.F., Ramírez-Olvera S.M., Bello-Bello J.J., Gómez-Merino F.C. (2020). Silicon induces hormetic dose-response effects on growth and concentrations of chlorophylls, amino acids and sugars in pepper plants during the early developmental stage. *PeerJ* 8: e9224. doi: 10.7717/peerj.9224
264. Trejo-Téllez L.I., Gómez-Merino F.C. (2023). Beneficial elements: novel players in plant biology for innovative crop production, volume II. *Frontiers in Plant Science* 14: 1303462. doi: 10.3389/fpls.2023.1303462
265. Treutter D. (2010). Managing phenol contents in crop plants by phytochemical farming and breeding—visions and constraints. *International Journal of Molecular Sciences* 11(3): 807-857. doi: 10.3390/ijms11030807
266. Tripoli E., Giammanco M., Tabacchi G., Di Majo D., Giammanco S., La Guardia M. (2005). The phenolic compounds of olive oil: structure, biological activity and beneficial effects on human health. *Nutrition Research Reviews* 18(1): 98-112. doi: 10.1079/NRR200495
267. Troncoso, A., Garcia, J.L., Lavee, S. (2008). Evaluation of the present information on the mechanisms leading to flower bud induction, evocation and differentiation in *Olea europaea*. In *VI International Symposium on Olive Growing*, 949, 93-98. doi: 10.17660/ActaHortic.2012.949.12
268. Turakainen M., Hartikainen H., Seppänen M.M. (2004). Effects of selenium treatments on potato (*Solanum tuberosum* L.) growth and concentrations of soluble sugars and starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52(17): 5378-5382. doi: 10.1021/jf040077x
269. Uredba EU 1308/2013 Europskog parlamenta i Vijeća od 17. prosinca 2013. o uspostavljanju zajedničke organizacije tržišta poljoprivrednih proizvoda i stavljanju izvan snage uredbi Vijeća (EEZ) br. 922/72, (EEZ) br. 234/79, (EZ) br. 1037/2001 i (EZ) br. 1234/2007. Dostupno na:
<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/?uri=CELEX%3A32013R1308>.
 Pristupljeno 21.2.2025.
270. Valentinuzzi F., Cologna K., Pii Y., Mimmo T., Cesco S. (2017). Assessment of silicon biofortification and its effect on the content of bioactive compounds in strawberry

- (*Fragaria × ananassa* 'Elsanta'). *VIII International Symposium on Mineral Nutrition of Fruit Crops* 1217: 307-312. doi: 10.17660/ActaHortic.2018.1217.38
271. Vasilj Đ. (2000). *Biometrika i eksperimentiranje u bilinogojstvu*. Hrvatsko agronomsko društvo, Zagreb.
 272. Vermerris W., Nicholson R. (2007). *Phenolic compound biochemistry*. Springer Science & Business Media.
 273. Vidović, N., Pasković, I., Marcelić, Š., Lukić, I., Brkić Bubola, K., Klisović, D., Novoselić, A., Palčić, I., Polić Pasković, M., Herak Ćustić, M., Petek, M., Jukić Špika, M., Pecina, M., Pongrac, P., Goreta ban, S. (2022). Effect of combined sulfur and nitrogen foliar supply on olive oil volatile compounds and sensory attributes. *Horticulturae*, 8(10), 912. doi: 10.3390/horticulturae8100912
 274. Visioli F., Poli A., Gall C. (2002). Antioxidant and other biological activities of phenols from olives and olive oil. *Medicinal Research Reviews* 22(1): 65-75. doi: 10.1002/med.1028
 275. Vuletin Selak G., Perica S., Goreta Ban S., Radunić M., Poljak M. (2011). Reproductive success after self-pollination and cross-pollination of olive cultivars in Croatia. *HortScience* 46(2): 186-191. doi: 10.21273/HORTSCI.46.2.186
 276. Wang C., Rong H., Zhang X., Shi W., Hong X., Liu W., Cao T., Yu X., Yu Q. (2020). Effects and mechanisms of foliar application of silicon and selenium composite sols on diminishing cadmium and lead translocation and affiliated physiological and biochemical responses in hybrid rice (*Oryza sativa* L.). *Chemosphere* 251: 126347. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.126347
 277. Wang J., Wang Z., Mao H., Zhao H., Huang D. (2013a). Increasing Se concentration in maize grain with soil- or foliar-applied selenite on the Loess Plateau in China. *Field Crops Research* 150: 83-90. doi: 10.1016/j.fcr.2013.06.010
 278. Wang L., Shah G.A., Jing T., Zang X., Eissa M.A., El-Nwehy S.S., Afify R.R.M., Yun T., Ding Z., Liu Y., He Y. (2024). Bio-fortification with selenium (Se) improves quality and nutrient profile in citrus fruit. *Journal of Food Composition and Analysis* 136: 106822. doi: 10.3390/agriculture13020416
 279. Wang Y.D., Wang X., Wong Y.S. (2013b). Generation of selenium-enriched rice with enhanced grain yield, selenium content and bioavailability through fertilisation with selenite. *Food Chemistry* 141(3): 2385-2393. doi: 10.1016/j.foodchem.2013.05.095
 280. Weeks M.E. (1932). The discovery of the elements. *Journal of Chemical Education* 9(3): 474-1386.

281. Weerahewa D., Somapala K. (2016). Role of silicon on enhancing disease resistance in tropical fruits and vegetables: a review. *OUSL Journal*, 11:135-162. doi: 10.4038/ouslj.v11i0.7347
282. White P.J., Broadley M.R. (2009). Biofortification of crops with seven mineral elements often lacking in human diets—iron, zinc, copper, calcium, magnesium, selenium and iodine. *New Phytologist* 182(1): 49-84. doi: 10.1111/j.1469-8137.2008.02738.x
283. Wiese H., Nikolic M., Römheld V. (2007). Silicon in plant nutrition. In: Sattelmacher B., Horst W.J. (ur.) *The Apoplast of Higher Plants: Compartment of Storage, Transport and Reactions*. Springer, Dordrecht. doi: 10.1007/978-1-4020-5843-1_3
284. Wójcik P., Skorupińska A., Gubbuk H. (2016). Impacts of pre-and postbloom sprays of tryptophan on calcium distribution within 'Red Jonaprince' apple trees and on fruit quality. *HortScience* 51(12): 1511-1516. doi: 10.21273/HORTSCI11216-16
285. Wójcik P., Filipczak J., Wójcik M. (2024). Impact of selenium fertilisation of 'Red Jonaprince' apple trees on selenium nutrition and fruit quality and storability. *Scientia Horticulturae* 327: 112871. doi: 10.1016/j.scienta.2024.112871
286. Wu T., Zhou J., Zhou J. (2024). Comparison of soil addition, foliar spraying, seed soaking, and seed dressing of selenium and silicon nanoparticles effects on cadmium reduction in wheat (*Triticum turgidum* L.). *Chemosphere* 362: 142681. doi: 10.1016/j.chemosphere.2024.142681
287. Wu Z., Liu S., Zhao J., Wang F., Du Y., Zou S., Li H., Wen D., Huang Y. (2017). Comparative responses to silicon and selenium in relation to antioxidant enzyme system and the glutathione-ascorbate cycle in flowering Chinese cabbage (*Brassica campestris* L. ssp. *chinensis* var. *utilis*) under cadmium stress. *Environmental and Experimental Botany* 133: 1-11. doi: 10.1016/j.envexpbot.2016.09.005
288. Xia Q., Yang Z., Shui Y., Liu X., Chen J., Khan S., Wang J., Gao Z. (2020). Methods of selenium application differentially modulate plant growth, selenium accumulation and speciation, protein, anthocyanins and concentrations of mineral elements in purple-grained wheat. *Frontiers in Plant Science* 11: 1114. doi: 10.3389/fpls.2020.01114
289. Xu L., Wang F., Liu Y., Wang M., Chen X., Wang E., Yan J. (2024). Beneficial elements silicon and calcium can be used as supplements to improve the yield and quality of the *Mentha spicata* L. essential oils. *Industrial Crops and Products* 214: 118506. doi: 10.1016/j.indcrop.2024.118506

290. Xu S., Zhao N., Qin D., Liu S., Jiang S., Xu L., Hu A. (2021). The synergistic effects of silicon and selenium on enhancing salt tolerance of maize plants. *Environmental and Experimental Botany* 187: 104482. doi: 10.1016/j.envexpbot.2021.104482
291. Yang, H., Yang, X., Ning, Z., Kwon, S.Y., Li, M.L., Tack, F.M., Kwon, E.E., Rinklebe, J., Yin, R. (2022) The beneficial and hazardous effects of selenium on the health of the soil-plant-human system: An overview. *Journal of Hazardous Materials*, 422, 126876. doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126876
292. Yao X., Chu J., Ba C. (2010). Antioxidant responses of wheat seedlings to exogenous selenium supply under enhanced ultraviolet-B. *Biological Trace Element Research* 136: 96-105. doi: 10.1007/s12011-009-8520-9
293. Yu H., Miao P., Li D., Wu Y., Zhou C., Pan C. (2023). Improving red pitaya fruit quality by nano-selenium biofortification to enhance phenylpropanoid and betalain biosynthesis. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 267: 115653. doi: 10.1016/j.ecoenv.2023.115653
294. Zahedi S.M., Abdelrahman M., Hosseini M.S., Hoveizeh N.F., Tran L.S.P. (2019a). Alleviation of the effect of salinity on growth and yield of strawberry by foliar spray of selenium-nanoparticles. *Environmental Pollution* 253: 246-258. doi: 10.1016/j.envpol.2019.04.078
295. Zahedi S.M., Hosseini M.S., Meybodi N.D.H., da Silva J.A.T. (2019b). Foliar application of selenium and nano-selenium affects pomegranate (*Punica granatum* cv. Malase Saveh) fruit yield and quality. *South African Journal of Botany* 124: 350-358. doi: 10.1016/j.sajb.2019.05.019
296. Zahedi S.M., Moharrami F., Sarikhani S., Padervand M. (2020). Selenium and silica nanostructure-based recovery of strawberry plants subjected to drought stress. *Scientific Reports* 10(1): 17672. Doi: 10.1038/s41598-020-74273-9
297. Zhang M., Hu C., Zhao X., Tan Q., Sun X., Li N. (2012). Impact of molybdenum on Chinese cabbage response to selenium in solution culture. *Soil Science and Plant Nutrition* 58(5): 595-603. doi: 10.1080/00380768.2012.723603
298. Zhang M., Tang S., Huang X., Zhang F., Pang Y., Huang Q., Yi Q. (2014). Selenium uptake, dynamic changes in selenium content and its influence on photosynthesis and chlorophyll fluorescence in rice (*Oryza sativa* L.). *Environmental and Experimental Botany* 107: 39-45. doi: 10.1016/j.envexpbot.2014.05.005.
299. Zhang Y., Zhang C., Xu C., Deng Y., Wen B., Xie P., Huang L. (2022). Effect of geographical location and soil fertility on main phenolic compounds and fatty acids

- compositions of virgin olive oil from *Leccino* cultivar in China. *Food Research International* 157: 111207. doi: 10.1016/j.foodres.2022.111207
300. Zhou P., Dang J., Jiang Z., Dai S., Qu C., Wu Q. (2024). Transcriptome and metabolome analysis revealed the dynamic change of bioactive compounds of *Fructus Ligustri Lucidi*. *BMC Plant Biology* 24: 489. doi: 10.1186/s12870-024-05096-3
 301. Zhu S., Liang Y., Gao D., An X., Kong F. (2017b). Spraying foliar selenium fertilizer on quality of table *Vitis vinifera* L. from different source varieties. *Scientia Horticulturae* 218: 87–94. doi: 10.1016/j.scienta.2017.02.025
 302. Zhu Y., Jiang X., Zhang J., He Y., Zhu X., Zhou X., Gong H., Yin J., Liu Y. (2020). Silicon confers cucumber resistance to salinity stress through regulation of proline and cytokinins. *Plant Physiology and Biochemistry* 156: 209-220. doi: 10.1016/j.plaphy.2020.09.014
 303. Zhu Z., Chen Y., Shi G., Zhang X. (2017a). Selenium delays tomato fruit ripening by inhibiting ethylene biosynthesis and enhancing the antioxidant defense system. *Food Chemistry* 219: 179–184. doi: 10.1016/j.foodchem.2016.09.138

8. ŽIVOTOPIS AUTORA

Marija Polić Pasković dipl. ing. agr., rođena je 1983. godine u Rijeci, udana je i majka četvero djece.

Diplomirala je 2010. godine na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, smjer Zaštita bilja, obranom diplomskog rada naslova "Entomofauna mrkve" pod mentorstvom prof. dr. sc. Renate Bažok. Također je na Filozofskom fakultetu Sveučilišta u Rijeci 2019. godine završila studij Dopunskog pedagoško psihološkog obrazovanja za nastavnike. Nakon više od deset godina iskustva rada na voditeljskim poslovima u privatnom sektoru, od 2021. godine zaposlena je kao asistentica na Institutu za poljoprivredu i turizam u Poreču te iste godine upisuje doktorski studij Poljoprivredne znanosti na Agronomskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Tijekom karijere sudjelovala je kao suradnik na nekoliko znanstveno-istraživačkih projekata:

- 2021-2023; HRZZ-UIP-2017-05-8464 „Bilinogojstvom do sekundarnih biljnih metabolita: primjena mineralnih hraniva i elicitora za povećanje koncentracije fenola u listu masline - PhytoFarmOL”
- 2021-danas; HORIZON 2020: „Sustainable plant protection transition: a global health approach – SPRINT“
- 2023-danas; WEAVE HRVATSKA-SLOVENIJA IP-2022-10-8305 „Proteinski hidrolizati kao prirodni preparati u održivom maslinarstvu - PROGRESS”

Trenutno je član Radne skupine Voće, Podskupine Mediteransko voće na Institutu za poljoprivredu i turizam a u okviru Nacionalnog programa očuvanja i održive upotrebe biljnih genetskih izvora za hranu i poljoprivredu u Republici Hrvatskoj (2024. – danas). Uz navedeno, Marija Polić Pasković imenovana je CroRIS Koordinatorom na Institutu za poljoprivredu i turizam (2023. – danas). Tijekom 2025. godine u sklopu proslave 150. godišnjice Instituta za poljoprivredu i turizam, kao tajnica skupa sudjeluje u organizaciji Znanstvenog skupa naziva „Znanošću do inovacija za održivi razvoj poljoprivrede i turizma“. Članica je PLANTMETALS Society.

Dodatno se usavršavala na inozemnim institucijama:

- 1.3.2006.-1.6.2006. Ceepus CII-HU-003-02-0607, "Agriculture and Environment in 21st Century", Szent Istvan Egyetem, Godollo, Mađarska, pod mentorstvom prof. dr.sc. Jozsef Kiss
- 17.9.2024.-19.3.2025. „Program mobilnosti – odlazna mobilnost asistenata “HRZZ-MOBDOK-2023-3103, Biotehnički fakultet Sveučilišta u Ljubljani, Slovenija, pod mentorstvom doc. dr. sc. Paule Pongrac

Objavila je ukupno 20 a1 (19 Q1 i 1 Q2) radova, od čega je na 4 (Q1) glavni autor.

Popis objavljenih radova:

1. Abrantes, Nelson; Pereira, Joana Luísa; González, Ana-Belén Muñiz; Campos, Isabel; Navarro, Irene; de la Torre, Adrián; Martínez, María Ángeles...**Polić Pasković, Marija** i sur. Towards a comprehensive methodology for ecotoxicological assessment: Prioritizing plant protection products for mixture testing in edge-of-field surface waterbodies // Science of the total environment, 956 (2024), 177322-177322. doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.177322

2. Pasković, Igor; Franić, Mario; **Polić Pasković, Marija**; Talhaoui, Nassima; Marčelić, Šime; Lukić, Igor; Fredotović, Željana; Žurga, Paula; Major, Nikola; Goreta Ban, Smiljana i sur. Silicon Foliar Fertilisation Ameliorates Olive Leaves Polyphenolic Compounds Levels and Elevates Its Potential towards Different Cancer Cells // *Applied sciences (Basel)*, 14 (2024), 11; 4669, 17. doi: 10.3390/app14114669
3. **Polić Pasković, Marija**; Herak Ćustić, Mirjana; Lukić, Igor; Marčelić, Šime; Žurga, Paula; Vidović, Nikolina; Major, Nikola; Goreta Ban, Smiljana; Pecina, Marija; Ražov, Josip i sur. Foliar Nutrition Strategies for Enhancing Phenolic and Amino Acid Content in Olive Leaves // *Plants*, 13 (2024), 24; 3514, 27. doi: 10.3390/plants13243514
4. Khurshid, Chow; Silva, Vera; Gai, Lingtong; Osman, Rima; Mol, Hans; Alaoui, Abdallah; Christ, Florian; Schlünssen, Vivi; Vested, Anne...**Polić Pasković, Marija** i sur. Pesticide residues in European sediments: A significant concern for the aquatic systems? // *Environmental research*, 261 (2024), -; 119754--. doi: 10.1016/j.envres.2024.119754
5. Knuth, Dennis; Gai, Lingtong; Silva, Vera; Harkes, Paula; Hofman, Jakub; Šudoma, Marek; Bílková, Zuzana; Alaoui, Abdallah; Mandrioli, Daniele...**Polić Pasković, Marija** i sur. Pesticide Residues in Organic and Conventional Agricultural Soils across Europe: Measured and Predicted Concentrations // *Environmental science & technology*, 58 (2024), 15; 6744-6752. doi: 10.1021/acs.est.3c09059
6. Alaoui, Abdallah; Christ, Florian; Silva, Vera; Vested, Anne; Schlünssen, Vivi; González, Neus; Gai, Lingtong; Abrantes, Nelson; Baldi, Isabelle...**Polić Pasković, Marija** i sur. Identifying pesticides of high concern for ecosystem, plant, animal, and human health: A comprehensive field study across Europe and Argentina // *Science of the total environment*, 948 (2024), -; 174671--. doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.174671
7. Franić, Mario; Pasković, Igor; Marčelić, Šime; Lukić, Igor; Major, Nikola; Palčić, Igor; Goreta Ban, Smiljana; **Polić Pasković, Marija** Discrimination of Farming Practices Through Olive Leaf Phenolic and Mineral Analysis // *Horticulturae*, 10 (2024), 12; 1334, 22. doi: 10.3390/horticulturae10121334
8. Navarro, Irene; de la Torre, Adrian; Sanz, Paloma; Abrantes, Nelson; Campos, Isabel; Alaoui, Abdallah; Christ, Florian; Alcon, Francisco...**Polić Pasković, Marija** i sur. Assessing pesticide residues occurrence and risks in water systems: A Pan-European and Argentina perspective // *Water research*, 254 (2024), -; 121419, 11. doi: doi.org/10.1016/j.watres.2024.121419
9. Mark, Jennifer; Fantke, Peter; Soheilifard, Farshad; Alcon, Francisco; Contreras, Josefa; Abrantes, Nelson; Campos, Isabel; Baldi, Isabelle...**Polić Pasković, Marija** i sur. Selected farm-level crop protection practices in Europe and Argentina: Opportunities for moving toward sustainable use of pesticides // *Journal of cleaner production*, - (2024), -; 143577--. doi: 10.1016/j.jclepro.2024.143577
10. Soldo, Barbara; Jukić Špika, Maja; Pasković, Igor; Vuko, Elma; **Polić Pasković, Marija**; Ljubenkov, Ivica The Composition of Volatiles and the Role of Non-Traditional LOX on Target Metabolites in Virgin Olive Oil from Autochthonous Dalmatian Cultivars // *Molecules*, 29 (2024), 8; 1696, 19. doi: 10.3390/molecules29081696
11. Alaoui, Abdallah; Christ, Florian; Abrantes, Nelson; Silva, Vera; González, Neus; Gai, Lingtong; Harkes, Paula; Navarro, Irene; Torre, Adrián de la...**Polić Pasković, Marija** i sur. Assessing pesticide residue occurrence and risks in the environment across Europe and

Argentina // Environmental pollution, 363 (2024), 125056-125056. doi: 10.1016/j.envpol.2024.125056

12. Franić, Mario; Pasković, Igor; Goreta Ban, Smiljana; Marcelić, Šime; Lukić, Marina; Rončević, Sanda; Nemet, Ivan; Kosić, Urška; Soldo, Barbara; **Polić Pasković, Marija** Cultivar-Dependent Effect of Silicon Foliar Application on Olive Fruit Yield, Morphology, and Olive Oil Quality Parameters // Applied sciences (Basel), 14 (2024), 24; 11500-11500. doi: 10.3390/app142411500

13. **Polić Pasković, Marija**; Vidović, Nikolina; Pasković, Igor; Lukić, Igor; Žurga, Paula; Majetić Germek, Valerija; Goreta Ban, Smiljana; Kos, Tomislav; Čoga, Lepomir i sur. Phenolic Potential of Olive Leaves from Different Istrian Cultivars in Croatia // Horticulturae, 9 (2023), 5; 594, 17. doi: 10.3390/horticulturae9050594

14. Silva, Vera; Gai, Lingtong; Harkes, Paula; Tan, Gaowei; Ritsema, Coen J.; Alcon, Francisco; Contreras, Josefa; Abrantes, Nelson...**Polić Pasković, Marija** i sur. Pesticide residues with hazard classifications relevant to non-target species including humans are omnipresent in the environment and farmer residences // Environment international, 181 (2023), -; 108280, 21. doi: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.108280>

15. Navarro, Irene; de la Torre, Adrian; Sanz, Paloma; Baldi, Isabelle; Harkes, Paula; Huerta Lwanga, Esperanza; Norgaard, Trine; Glavan, Matjaž...**Polić Pasković, Marija** i sur. Occurrence of pesticide residues in indoor dust of farmworker households across Europe and Argentina // Science of the total environment, 905 (2023), -; 167797, 10. doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.167797

16. Zakraoui, Mariem; Hannachi, Hédia; Pasković, Igor; Vidović, Nikolina; **Polić Pasković, Marija**; Palčić, Igor; Major, Nikola; Goreta Ban, Smiljana; Hamrouni, Lamia Effect of Geographical Location on the Phenolic and Mineral Composition of Chetoui Olive Leaves // Foods, 12 (2023), 2565, 15. doi: 10.3390/foods12132565

17. Pongrac, Paula ; Kelemen, Mitja ; Vogel-Mikuš, Katarina ; Vavpetič, Primož ; Pelicon, Primož ; Žurga, Paula ; Vidović, Nikolina ; **Polić Pasković, Marija** ; Smiljana, Goreta Ban ; Lukić, Igor i sur. Tissue-specific calcium and magnesium allocation to explain differences in bulk concentration in leaves of one-year-old seedlings of two olive (*Olea europaea* L.) cultivars // Plant physiology and biochemistry, 194 (2023), 619-626. doi: 10.1016/j.plaphy.2022.11.040

18. Vidović, Nikolina ; Pasković, Igor ; Marcelić, Šime ; Lukić, Igor ; Brkić Bubola, Karolina ; Klisović, Dora ; Novoselić, Anja ; Palčić, Igor ; **Polić Pasković, Marija** i sur. Effect of Combined Sulfur and Nitrogen Foliar Supply on Olive Oil Volatile Compounds and Sensory Attributes // Horticulturae, 8 (2022), 10; 912, 21. doi: 10.3390/horticulturae8100912

19. Marcelić, Šime ; Vidović, Nikolina ; Pasković, Igor ; Lukić, Marina ; Jukić Špika, Maja ; Palčić, Igor ; Lukić, Igor ; Petek, Marko ; Pecina, Marija ...**Polić Pasković, Marija** i sur. Combined Sulfur and Nitrogen Foliar Application Increases Extra Virgin Olive Oil Quantity without Affecting Its Nutritional Quality // Horticulturae, 8 (2022), 3; 203, 19. doi: 10.3390/horticulturae8030203

20. Pasković, Igor; Popović, Ljiljana; Pongrac, Paula; **Polić Pasković, Marija**; Kos, Tomislav; Jovanov, Pavle; Franić, Mario Protein Hydrolysates Production, Effects on Plant Metabolism, and Use in Agriculture // Horticulturae, 10 (2024), 10; 1041-1041. doi: 10.3390/horticulturae10101041