



UNIVERSITATEA
LUCIAN BLAGA
— DIN SIBIU —



Școala doctorală de Științe Inginerești și
Matematică

Domeniul de doctorat: Inginerie Industrială

TEZĂ DE DOCTORAT

DEZVOLTAREA CAPACITĂȚII DE CERTIFICARE A CALITĂȚII VINURILOR PRIN UTILIZAREA TEHNICILOR AVANSATE DE AMPRENTARE PRIVIND AUTENTICITATEA ACESTORA

Doctorand:

Ing. Petronela Anca ILAȘCU (căs. ONACHE)

Conducător de doctorat:
Prof. Univ. Dr. ing. Ovidiu Tița

REZUMAT



CUPRINS (SELECTIV)

SUMAR.....	2
INTRODUCERE	4
CAPITOLUL I - STADIUL ACTUAL PRIVIND CERCETĂRILE ASUPRA METODELOR DE CERTIFICARE CALITATIVĂ A VINURILOR	6

CONTRIBUȚII PERSONALE

CAPITOLUL 2. SCOPUL ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRILOR. MATERIALUL ȘI METODE DE CERCETARE.....	7
--	---

CAPITOLUL 3. REZULTATE PROPRII PRIVIND AUTENTICITATEA ȘI TIPICITATEA VINURILOR OBȚINUTE PRIN ANALIZA MARKERILOR CALITATIVI AI ACESTORA ÎN FUNCȚIE DE ORIGINEA GEOGRAFICĂ	10
--	----

3.1.1. Rezultate proprii privind evaluarea autenticității vinurilor pe baza compoziției elementare a vinurilor	10
---	----

3.1.2. Corelații, analiza statistică și discuții privind compoziția fizico-chimică a vinurilor din zonele geografice studiate studiat	12
--	----

3.2. Rezultate proprii privind investigarea profilului mineral al vinurilor.....	15
--	----

3.3.1. Investigarea mineral din soluri profilului.....	15
--	----

3.3.2. Investigarea profilului mineral din vinuri.	17
---	----

3.3. Rezultate proprii privind investigarea profilului polifenolic al vinurilor.....	19
--	----

3.3.1. Rezultate proprii privind evaluarea autenticității vinurilor în funcție de compușii polifenolici totali din vin	19
---	----

3.3.2. Analiza statistică și discuții privind compoziția polifenolică a vinurilor din zonele geografice studiate studiat	21
---	----

3.4.1. Rezultate proprii privind investigarea ADN-ului din vin	24
--	----

3.4.2. Analiza statistică privind investigarea ADN-ului din vin	24
---	----

CAPITOLUL 4. CONCLUZII	25
------------------------------	----

CAPITOLUL 5. ORIGINALITATEA ȘI CONTRIBUȚII INOVATOARE ALE TEZEI, DIRECȚII ULTERIOARE DE URMAT ÎN CERCETARE	29
---	----

REFERINȚE (SELECTIV)	30
----------------------------	----

Numerotarea tabelelor, figurilor și a trimiterilor bibliografice este cea din teza de doctorat.

SUMAR

Cercetările întreprinse în acest studiu fac legătura dintre publicațiile științifice suport consultate și propriile cercetări în cadrul Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Biotehnologii în Horticultură – Ștefănești, Argeș.

Teza de față cuprinde descrierea agro-pedo-climatică a opt zone geografice: dealurile Moldovei, cu podgoria Cotnari și centrul viticol din Iași, Dealurile Târnavelor cu centrul viticol din Blaj, dealurile Munteniei cu centrul viticol Ștefănești, dealurile Vrancei cu podgoria Focșani, dealurile Banatului cu podgoria Silagiu, dealurile Olteniei cu podgoria Drăgășani și dealurile Dobrogei cu podgoria Babadag.

Cercetările tezei de doctorat au început cu un studiu al solului din punct de vedere mineral și al metalelor grele, în cadrul a patru mari centre viti-vinicole și podgorii (centrul viticol Iași, centrul viticol Ștefănești, Centrul viticol Blaj și podgoria Babadag). Cu ajutorul datelor obținute s-au realizat și corelații între mineralele existente în sol și mineralele din vinurile fiecărei zone geografice studiate.

Cercetările din cadrul tezei, întreprinse între anii 2019-2021, au avut ca scop certificarea calității vinului, prin determinarea compoziției elementară a vinului, al profilului mineral și metalic al acestora, dar și din punct de vedere al profilului polifenolic. Cercetările s-au întreprins atât pentru vinurile albe, cât și pentru vinurile roșii. Aceste determinări s-au făcut prin metode analitice avansate (Analizor Midray BA200, ICP-MS Varian MS820, spectrometria de absorbție atomică, tehnica în flacără FAAS, UHPLC-ESI/HRMS, Real Time PCR și interpretarea statistică a datelor obținute cu ajutorul PCA, ANOVA, AHC, DUNCAN).

În vederea autentificării vinurilor s-a mai utilizat, în cadrul acestui tezei de doctorat, determinările moleculare, de amprentarea și cuantificarea ADN-ului din mustul și vinul acestuia, pe 11 soiuri din Ștefănești, pentru a sublinia markerii fiabili, care pot certifica autenticitatea și tipicitatea vinului.

Principalele obiective urmărite în acest studiu au fost:

- Evaluarea din punct de vedere pedoclimatic și oenologic a opt zone geografice din România supuse studiului.
- Certificarea tipicității și autenticității vinurilor din cele opt zone geografice ale României studiate pe baza markerilor calitativi.
- Determinarea micro-, macromineraleselor și metalelor grele din vin.
- Determinarea micro-, macromineraleselor și metalelor grele, din probele de sol și interpretarea acestora în raport cu valorile obținute în vin.
- Determinarea autenticității vinurilor din cele opt zone geografice ale României cu ajutorul profilului polifenolic.
- Utilizare tehnicilor moleculare de "amprentarea vinurilor" în vederea certificării tipicității și autenticității acestora
- Realizarea corelației dintre activitățile menționate mai sus și utilizarea compușilor identificați prin analiza statistică: PCA, ANOVA, AHC, DUNCAN.

Teza de doctorat cu titlul: "Dezvoltare capacității de certificare a calității vinurilor prin utilizarea tehnicilor avansate de amprentare privind autenticitatea acestora" este structurată pe cinci capitole.

În partea I "Stadiul actual al cunoașterii" este cuprins sumarul tezei și capitolul I. În partea a doua, cu denumirea "Contribuții proprii și direcții ulterioare de urmat în cercetare" sunt cuprinse capitolele II, III, IV, V, Anexele, "Lista cu publicații", "Lista cu conferințele", "Lista de contracte de cercetare încheiate" și Bibliografia.

În capitolul I intitulat "Stadiul actual privind cercetările asupra metodelor de certificare calitativă a vinurilor", cuprinde 2 subcapitole denumite "Calitatea vinului" și "Tehnici și metodologii moderne de certificare a autenticității și tipicității vinului". Cel

de-al doilea subcapitol este format din patru părți și prezintă tehnici avansate de certificare a calității vinului existente în literatură.

Unul din capitolele importante ale tezei de doctorat începe cu capitolul 2, intitulat "Scopul și obiectivele cercetărilor. Materialul și metodele de cercetare". Așa cum este intitulat capitolul, se împarte în trei subcapitole, unde sunt descrise: scopul și obiectivele studiului, materialul de cercetare și metoda de lucru. În cadrul subcapitolului "material de cercetare" sunt incluse studiul vinurilor monovarietale din opt zone geografice, ale celor mai importante centre viticole și podgorii din România. În cadrul acestui subcapitol s-au realizat studii cu privire la condițiile pedo-climatiche din fiecare podgorie și centru viticol studiat. Tot în cadrul capitolului doi, au fost prezentate metodele avansate de certificare a calității vinului utilizate în cadrul cercetărilor noastre și aparatura folosită în determinări.

În partea a II-a, capitolul 3 intitulat "Rezultate proprii privind autenticitatea și tipicitatea vinurilor prin analiza markerilor calitativi al acestora, în funcție de originea geografică". Acest capitol se împarte în patru subcapitole, în care sunt prezentate cercetările, pe patru mari direcții de certificare a calității vinurilor.

În subcapitolul 4.1, denumit "Rezultate proprii privind investigarea profilului elementar al vinurilor, în vederea determinării autenticității și tipicității acestora în funcție de soi și regiunea geografică". S-au luat ca material de cercetare, probe de vin monovarietal din producția anului 2019 și 2021. Probele de vin au fost în număr de: 35 de soiuri de vin alb și 35 soiuri de vin roșu, din 11 podgorii și centre viticole. Probele de vin au fost ridicate din: zona geografică Transilvania, de la stațiunea de cercetare viti-vinicolă Blaj și podgoria Târnave; zona geografică Dobrogea din podgoria Babadag; zona geografică a Banatului din podgoria Silagiu; zona geografică Moldova din podgoria Cotnari, din centrul viticol Iași și podgoria Focșani din Crama Gârboiu; zona geografică Oltenia din podgoria Drăgășani; zona geografică Muntenia din centrul viticol Ștefănești și podgoria Dealul Mare. În cadrul acestui subcapitol după o investigare statistică a datelor prezentate, s-au tras concluzii privind soiurile de vin aparținând zonelor geografice studiate.

În subcapitolul 4.2 denumit "Rezultate proprii privind investigarea profilului mineral al vinurilor, în vederea determinării autenticității și tipicității acestora în funcție de soi și regiunea geografică" au fost folosite ca material de cercetare atât solul din patru zone geografice, cât și vinurile monovarietale din zonele studiate. În cadrul acestui subcapitol, s-au realizat atât o corelație între mineralele din sol și vin, dar și o investigație statistică.

În capitolul 4.3 denumit "Rezultate proprii privind investigarea profilului polifenolic al vinurilor și al compușilor bioactivi, în vederea determinării autenticității și tipicității acestora în funcție de soi și regiunea geografică" s-a luat ca material de cercetare vinuri monovarietale: 25 soiuri albe (Fetească Regală, Riesling Italian, Riesling de Rihn, Sauvignon Blanc, Muscat Ottonel, Tămâioasă Românească, Chardonnay, Aligote, Fetească Albă, Crâmpoșie Selecționată, Grasă de Cotnari, Traminer Roz, Pinot Gris, Muscat de Măderat, Busuioacă de Bohotin) și 25 soiuri roșii (Merlot, Burgund Mare, Cabernet Sauvignon, Fetească Neagră, Pinot Noir, Petit Verdot, Cabernet Franc, Baluerzweigelt, Syrah, Negru de Drăgășani), din doi ani de producție 2019 și 2021. Tot în cadrul acestui subcapitol, s-au făcut corelații statistice între parametrii polifenolici, soiurile de vin, zonele geografice studiate și anii de producție, rezultând unele concluzii.

În subcapitolul 4.4. intitulat "Rezultate proprii privind investigarea ADN-ului din vin" s-a folosit ca material de cercetare must și vin monovarietal vechi de un an. Vinurile au fost din anul de producție 2020. Au fost selectate pentru a fi analizate probe de must și vin obținute de la cinci soiuri de vin alb (Sauvignon Blanc, Riesling Italian, Fetească

Regală, Chardonnay și Muscat Ottonel) și șase soiuri vin roșu (Blauer Zweigelt, Burgund, Fetească Neagră, Merlot, Cabernet Sauvignon și Pinot Noir) din podgoria Ștefănești. S-a realizat o identificare și cuantificare de ADN, după care s-a făcut o interpretare statistică a metodelor de analiză, în funcție de soi și cantitatea de ADN rezultată.

În capitolul 5 "Originalitatea și contribuții inovatoare ale tezei de doctorat, direcții ulterioare de urmat în cercetare", sunt prezentate concluziile generale, împreună cu contribuțiile proprii, rezultate în urma cercetărilor făcute în cadrul acestei teze de doctorat, precum și direcții ulterioare de urmat.

Teza conține 172 de pagini, 39 de tabele și 105 figuri. Teza mai are atașat 15 anexe, conține 393 de referințe bibliografice, are atașată o listă de publicații în domeniul tezei de doctorat, o listă a participărilor la conferințe în domeniul tezei de doctorat și o listă a contractelor de cercetare încheiate în perioada realizării tezei de doctorat.

Prin intermediul acestei teze îmi adresez gratitudinea mea, domnului prof. univ.dr. Ovidiu Tița, pentru contribuția sa în elaborarea planului, materialelor documentare asigurate, îndrumarea și coordonarea tezei de doctorat, multiplele sugestii și ajutorul acordat pe tot parcursul tezei de doctorat.

În același timp doresc să aduc sincere mulțumiri comisiei de îndrumare doamnei prof. univ. dr. ing. Simona Oancea, conf. univ.dr. ing. Ion Mironescu, Șef lucrări dr. ing. Ecaterina Lengyel.

Doresc să mulțumesc în mod deosebit directorului general al Institutului Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Biotehnologii în Horticultură – Ștefănești Argeș, cercetător principal gr.I prof. univ. dr. ing. Dorin Ioan Sumedrea, pentru sprijinul material și profesional acordat în realizarea tezei de doctorat. Respectoase mulțumiri aduc și directorul științific al Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Criogenice și Izotopice Ramnicu Valcea, cercetător principal gr.I dr. ing. Roxana Ionete și cercetătorului principal gr. I dr. ing. Elisabeta Irina Geană din cadrul Laboratorului cromatografie de lichide – investigare compuși organici în alimente și probe de mediu, pentru sprijinul material și profesional acordat în realizarea tezei de doctorat.

Mulțumesc din suflet colegilor din cadrul Institutului Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Biotehnologii în Horticultură – Ștefănești Argeș, în special dnei cercetătorului principal gr. I dr. Popescu Carmen Florentina, cercetătorului principal gr. II dr. Alina Florea și colectivului laboratorului de Oenologie.

Colegilor din cadrul Stațiunii de Cercetare-Dezvoltare pentru Viticultură și Vinificație Iași și Blaj, le adresez mulțumiri pentru sprijinul și colaborarea de care am beneficiat din partea dumnealor.

Mulțumesc din suflet familiei care mi-a fost alături și le dedic această teză de doctorat.

INTRODUCERE

Vinul este un produs alimentar extrem de folosit, dar și ușor de falsificat, din această cauză studiul elementelor minerale, organice (Geană, 2014; Huang, 2017), compoziția polifenolică și compoziția elementară (Avar, 2007; Di Paola-Naranjo, 2011; Geană, 2011; Dumitrov, 2018; Jakabová, 2021) sunt instrumentele des folosite în autentificare și clasificarea vinurilor. Analizele moleculare și de determinarea ADN – ului din vin ar putea fi un instrument util pentru autentificarea, determinarea originii și anului de producție al acestora (This, 2006; Raimondi, 2020; Galstyan, 2021; Onache, 2021). Studiul compoziției fenolice a vinului poate permite stabilirea unuia sau a mai multor biomarkeri specifici pentru un anumit tip soi (Garrido, 2013; Geană, 2014).

Analiza vinului este o muncă laborioasă și costisitoare (Giosanu, 2011). Întrucât rezultatele analitice ar trebui să fie utile, acestea trebuie să exprime parametri fizico-chimici ai compoziției vinului, pe baza stabilirii calității vinului (Țârdea, 2007; Giosanu, 2011). Tipicitatea și autenticitatea vinului sunt atribute de bază care generează calitatea vinului (Lopez, 2018; Palade, 2018). Criteriile pentru verificarea autenticității vinurilor roșii sunt: profilul de antociani, amprenta aminoacizilor, alcoolul vinului și compoziția izotopică a apei (Giosanu, 2011). Controlul și dovada autenticității se realizează, în general, prin utilizarea diferitelor metode analitice (Schlesier, 2009) și statistice (Smeyers-Verbeke, 2009; Römisch, 2009), care se bazează pe diferențierea originii geografice, a soiului de struguri, a vârstei vinului și a tehnologiei de producție (Palade, 2014).

CAPITOLUL I

Teza este împărțită în două mari componente, și anume: *Capitolul I – Stadiul actual al cunoașterii*, în care sunt actualizate datele din literatură cu privire la calitatea vinului în condițiile climatice actuale, cu privire la producția la nivel global și nu în ultimul rând metodologia actuală folosită în certificarea calității vinurilor.

Compoziția chimică și caracteristicile senzoriale ale vinului sunt puternic influențate de originea geografică și condițiile climatice (Mira de Orduna, 2010; Dal Santo, 2013; Bora, 2016), sol, suprafața de producție, expunerea la soare, gradul de maturare a strugurilor (Robinson, 2014), impactul măsurilor agrotehnice (Bureau, 2000; Dumitrov, 2018), de tehnologia de vinificație (Marini, 2006; Sen, 2014; Geană, 2014), soiul de struguri și contribuția genetică a soiului de viță-de-vie (Prins, 2009; Ișci, 2009 și 2014; Catalano, 2016; Pereira, 2018; Raimondi, 2020; Purwidyantri, 2023), capacitatea sa de a acumula compuși cu un puternic efect aromatic în bobul de strugure și de a îl transfera în vin (Abrashva, 2008; Gonzalez-Barreiro, 2013; Dimitrov, 2018).

Mineralele din vin, provin din capacitatea de producție a viței-de-vie pentru a lua elemente din sol (regiune geografică), factorii climatici cum ar fi ploile abundente, condițiile de mediu cum ar fi poluarea și aplicațiile agricole, cum ar fi îngrășămintele și pesticide. Conținutul de minerale al vinurilor roșii și albe, din aceeași regiune, poate diferi datorită procesului de vinificare (cum ar fi macerarea) și cu impact asupra compoziției elementare (Coetzee, 2005; Sen, 2014). Mineralele permit diferențierea în funcție de zona geografică origine datorită unei relații directe cu compoziția solului.

Vinul beneficiază de o legislație riguroasă și bine pusă la punct, atât în ceea ce privește tehnologiile de producere, cât și la normele de calitate. Toate țările viticole dispun de o legislație națională în domeniul producției viti-vinicole, care este armonizată cu rezoluțiile Organizației Internaționale a Viei și Vinului (OIV) și cu reglementările Uniunii Europene (nr 1493/1990).

Pentru a determina tipicitatea și autenticitatea vinurilor, unii cercetători au îmbinat toți parametri fizico-chimici ai vinului, cum ar fi acizii organici (Arvanitoyannis, 1999; Makris, 2006), aminoacizi (Hernandez-Orte, 2002; Râpeanu, 2009) și compuși volatili (Ivanova, 2013; Geană, 2014). Profilul elementar și polifenolic este o altă metodă de a autentifica vinurile după origine (Avar, 2007; Di Paola-Naranjo, 2011; Geană, 2011; Geană, 2013; Geană, 2014).

Compoziția vinului a fost supus autenticării prin diverse metode de analiză (Moret, 1994; Arvanitoyannis, 1999; Onache, 2020), cum ar fi cromatografia lichidă de înaltă presiune – HPLC (Etievant, 1988; Soufleros, 1998; Ranca, 2011; Geană, 2014; Tița, 2025), cromatografia în gaz –GS (Forcen, 1992), spectroscopia de absorbție atomică – AAS (A. B. Tawali, 1997; Muranyi, 1998; Dutre, 2011; Geană, 2014) și cromatografia în gaz capilar – CGC (Garcia-Jares, 1995), și spectrometria de masă - MS (Baxter, 1997; Galani-Nikokaki, 2002). Mineralele sunt folosite pentru recunoașterea originii geografice (Arhurst, 1996) și pot fi determinate micromineralele vinului cu ajutorul unui spectrometru de masă cu plasmă cuplat inductiv ICP-MS și spectrometru de emisie optică cu plasmă cuplat inductiv ICP-OES (Geană, 2012; Vaudour, 2015; Pořízka, 2018; Onache, 2022). Macromineralele din vin, pot fi identificate cu ajutorul unui spectrofotometru de absorbție atomică cu tehnica în flacără având un cuptor de grafit, comparativ cu macromineralele din solul aceleiași podgorii, prin analiză directă a probei solide cu ajutorul HR-CS-AAS (Stafilev, 2009; Geană, 2014; Onache, 2022).

În partea a doua sunt prezentate *Contribuțiile Personale* aduse în cadrul tezei, care se referă la datele personale și originale, prezentate pe parcursul a patru capitole.

CAPITOLUL II - CONTRIBUȚII PERSONALE

În *Capitolul II* sunt prezentate *Scopul și Obiectivele Cercetării*. **Scopul** acestor cercetări este de a certifica calitatea vinului prin determinări al compoziției elementare, al profilului polifenolic, al profilul mineral și metalic pentru vinurile roșii și albe din cel opt regiuni vinicole românești importante. Certificarea calitativă a vinului a fost bine reprezentată, prin amprentarea și cuantificarea ADN-ului din must și vinul monovarietal, pentru a evidenția markeri fiabili pentru determinarea autenticității și tipicității vinului.

OBIECTIVE:

- Evaluarea din punct de vedere pedoclimatic și oenologic cele 8 zone geografice din România supuse studiului
 - Certificarea tipicității și autenticității vinurilor din cele 8 zone geografice ale României studiate pe baza markerilor calitativi
 - Determinarea micro-, macromineralelor și metalelor grele din vin (utilizând spectrometru de masă cu plasmă cuplată inductiv ICP-MS).
 - Determinarea micro-, macromineralelor și metalelor grele în forme totale, din probele de sol (utilizând spectrometria de absorbție atomică, tehnica în flacără FAAS) și interpretarea acestora în raport cu valorile obținute în vin.
 - Determinarea autenticității vinurilor din zone geografice atudiate ale României cu ajutorul profilului polifenolic (utilizând UHPLC-ESI/HRMS - spectrometrie de masă cu ionizare în tandem cu cromatografie lichidă de înaltă performanță).
 - Utilizare tehnicilor moleculare de "Amprentarea vinurilor" în vederea certificării tipicității și autenticității acestora (Real Time PCR).
 - Realizarea corelației dintre activitățile menționate mai sus și utilizarea compușilor identificați prin analiza statistică: PCA, ANOVA, AHC, DUNCAN.
- Tot în cadrul acestui capitol sunt prezentate materialul folosit și metoda de lucru.

Materialul de cercetare pentru stabilirea autenticității și tipicității vinului, a fost utilizat 70 de soiuri de vin, provenite din 8 zone geografice principale de producere a vinului din România: din stațiuni de cercetare viti-vinicolă Blaj, Miniș și Iași, Institutul de Cercetare Dezvoltare pentru Biotehnologii în Horticultură Ștefănești, Argeș, producători români: Crama Cotnari – Dealurile Moldovei, Crama Gârboiu – podgoria Focșani, Crama Agricola Stirbey- podgoria Drăgășani, din podgoriile Târnavelor, Babadag –Dealurile Dobrogei și Dealurile Banatului – Silagiu. Vinurile au fost produse în anul 2019 și 2021.

Soiurile de vin supuse cercetărilor au fost: din Babadag – Aligote, Pinot Gris, Chardonnay, Merlot, Burgund Mare; Pinot Noir; din podgoria Silagiu – Fetească Albă, Muscat Ottonel, Burgund Mare și Cabernet Franc; din Crama Cotnari – Grasă de Cotnari și Fetească Neagră, Crama Gârboiu din Focșani – Sauvignon Blanc și Fetească Neagră, din Miniș: Mustoasă de Măderat și Cadarcă de Miniș; din podgoria Târnavelor: Fetească Regală și Pinot Noir; podgorii Drăgășani: Chardonnay, Crâmpoșie Selecționată, Fetească Regală, Tămâioasă Românească, Cabernet Sauvignon, Merlot, Negru de Drăgășani; din Ștefănești – Riesling, Fetească Regală, Fetească Albă, Sauvignon Blanc, Muscat Ottonel, Tămâioasă Românească, Burgund Mare, Merlot, Cabernet Sauvignon, Pinot Noir, Fetească Neagră.

În ceea ce privesc analizele, au fost efectuate determinări chemometrice, s-au realizat profile metalice și minerale ale vinurilor, au fost realizate profile polifenolice și de bioactivitate ale vinurilor, s-a făcut extracția și cuantificarea ADN-ului din must și vin, materialul biologic utilizat în experiență a fost format din unsprezece soiuri de musturi și vinurile monovarietale, vinificate la scară de laborator (după Reglementările Europene 2729/2000, reactualizate Reglementările Europene 2030/2006), provenite de la Institutului de Cercetare – Dezvoltare pentru Biotehnologii în Horticultură-Ștefănești, Argeș.

Descrierea pedologică și climatică a zonelor geografice studiate

- Podgoria Iași – Copou, se localizează geografic la intersecția paralelei de 47°10' latitudine nordică, cu meridianul de 27°35' longitudine estică. Caracteristica pedologică a podgoriei sunt soluri cernoziomurile cambice și argice (Toti, 2017).
- Podgoria Cotnari se află pe dealul Cătălina, iar acum 2.500 de ani exista o cetate traco-getică pe 5 ha, s-a ajuns la concluzia că se cultiva viță-de-vie la Cotnari de pe vremea lui Burebista (82-44 î.Hr). Se plasează la coordonatele geografice de 47°21'25"N latitudine nordică, E 26°55'10", cu o altitudine de 312,2 m și expoziție estică, cu soluri cernoziomuri proxicalcaric, cernoziomuri tipice, carbonatice și textura fiind nisipo- argilos, textura are o culoare brun cenușiu și este un lut mediu, brun gălbui (Cotea, 2000; Toti, 2017).
- Podgoria Babadag se află în partea estică a Dobrogei, la sud de Delta Dunării, între dealurile Tulcei și Dealurile Niculițelului N și NV, Podișul Babadagului la S și SE (Cotea, 2000). Solurile sunt de tipul bălan 70%, cernoziom tipic 20%, gleizat 10% (Toti, 2017). Stația meteo este amplasată la latitudinea 44°53'36"N și longitudinea la 28°42'43"E, având o altitudine de 36 m (www.freemeteo.ro).
- Centrul viticol Blaj se află la 7 km de Blaj, situată în centrul uneia dintre cele mai vechi podgorii "Podgoria Târnavelor". Tipul solului este din clasa argiluvisolurilor, soluri brune, brune-mezobazice, brune-podzolitice și alocuri soluri podzolite (Cotea, 2000; Toti, 2017). stația meteo este amplasată la coordonatele geografice latitudine 46°10'51,2"N și longitudinea 23°55'40,5" cu expunere E, având o altitudine de 330 m.
- Podgoria Silagiu se află la stânga defileului Dunării și la sud de M-ții Banatului (Cotea, 2000). Tipul solurilor sunt formate din depozite deluvio-proluvionale cuaternare de glacisuri piemontane, nisipo-pietroase (Cotea, 2000; Toti, 2017).

Stația meteo este amplasată la 46°14'51"N latitudine și longitudinea la 21°39'52" expunere E, având o altitudine de 176 m (www.freemeteo.ro).

- Podgoria Focșani aflată la curbură Carpaților lângă platoul Moldovei, are o altitudine 300-400 m la contactul cu subcarpații și spre contactul cu câmpia Română (Cotea, 2000). Tipul solurilor este cernoziomice levigate tipic 35%, de culoare cenușiu cu 25% aluviuni și 30% aluviale (Toti, 2017).
- Podgoria Drăgășani are condiții favorabile pentru cultura de viță-de-vie, având o expunere de NNW-SSE (Cotea, 2000). Podgoria Drăgășani are stația meteo amplasată la coordonatele geografice 44°39'36,81"N și 24°14'05,86"E, cu altitudinea 201 m. (www.freemeteo.ro). Tipul solurilor este brun eumezobazic erodat cu brun eumezobazic, erodat puternic, cu sol brun podzolit pseudogleizat (Toti, 2017).
- Podgoria Ștefănești se află pe terasele din stânga al râului Argeș, pe direcția NV-SE, la intersecția râului Doamnei și pârâul Glâmbocel (Cotea, 2000). Tipul solurilor este unul de pseudogleic podzolit, regosol, sol aluvial molic (Toti, 2017). Stația meteo este amplasată în Stația Pilot Goleasca, la latitudinea 44°51' N și longitudinea 24°57' expunere E, având o altitudine de 250 m.

Metode de cercetare:

Analizele fizico-chimice la vin au fost realizate Legea Viei și Vinului Lg 164/2015 și normele metodologice Hg 512/2016 ale legii Viei și Vinului. Caracteristicile vinului s-au determinat după Compendium of International Methods of Wine and Must Analysis, OIV – 2022. Concentrația alcoolică s-a determina prin *metoda cu balanța hidrostatică*, (OIV-MA-AS312-02; Resolution Oeno 24/2003 - 377/2009). Determinarea conținutului total de zahăr, exprimată ca zahăr nereducător (g/l) s-a realizează prin defecare, utilizând metoda Schoorl (Schoorl, 1929; OIV-MA-AS311, Oeno 11/2006 revised by 377/2009). Determinarea acidității totale, exprimată în g/l acid tartric, s-a realizat prin analiza titrimetrică (OIV-MA-AS313-01, revised by 551/2015). Aciditatea volatilă, exprimată în g/l acid acetic, s-a determinat prin distilare (OIV-MA-AS313-02, revised by 549/2015). Determinarea extractului uscat total (g/l), s-a realizat prin metoda densimetrică (OIV-MA-AS2-03B, revizuit 465//2012). Determinarea conținutului de SO₂ (mg/l) liber și total folosind metoda iodometrică (OIV-MA-AS323-04B, A17 revizuit 377/2009; OIV-MA-AS323-04B, A17 revizuit 377/2009). Determinarea pH din vin, s-a realizat prin conductivitate, cu ajutorul unui pHmetru (OIV-MA-F1-06). Acizii organici (acidul malic, acidul lactic, acidul tartric) din vin s-a determinat prin metoda enzimatică (OIV-MA-AS313-07, OIV-MA-AS313-09, OIV-MA-AS313-11) cu ajutorul unui analizor oenologic. Determinarea substanțele azotoase din vin (azotul amoniacal și azotul aminic) s-a realizat tot prin metoda enzimatică cu ajutorul analizorului oenologic automat.

1. Aparatura utilizată în determinările elementare ale vinurilor

- ✓ Tăria alcoolică se realizează prin distilare, cu un distilator oenologic digital SUPER DEE în conformitate cu OIV-AS-312-01-TALVOL.
- ✓ Determinarea extractului în vin a fost utilizată balanța hidrostatică Densimat&Alcomat 2 (OIV-AS-2-03-EXTSEC).
- ✓ Determinarea acidității volatile s-a realizat prin distilare și captarea acizilor volatili cu ajutorul distilator oenologic (OIV - AS-313-02-ACIVOL).
- ✓ Analiza pH-ului cu un pH metru Mettler Toledo Seven Easy (OIV - AS-313-15-PH).
- ✓ Determinarea acidității totale după metoda OIV - AS-313-01-ACITOT.
- ✓ Determinarea acizilor organici (tartric, malic, lactic, citric și substanțelor azotoase – prin metoda enzimatică) cu ajutorul analizorului oenologic automat Shenzhen Midray BS 200.

2. Aparatura utilizată în determinările micro-, macro- mineralelor și metalelor grele din vin și sol

- ✓ Analiza micromineralelor s-a realizat cu un spectrometru de masă cu plasmă cuplată inductiv ICP-MS Varian 820 MS (OIV-MA-AS323-01A).
- ✓ Analiza macromineralelor s-a realizat cu un Spectrofotometru de absorbție atomică – tehnica în flacără, cu cuptor de grafit și analiză directă pentru probele solide HR-CS-AAS. Determinarea analitice K, Na, Ca (OIV-MA-AS322-04), Fe (OIV-MA-AS322-05A), Cu (OIV-MA-AS322-07), Mg (OIV-MA-AS322-07), Zn (OIV-MA-AS322-08), Ag (OIV-MA-AS322-09), Cd (OIV-MA-AS322-10), Pb (OIV-MA-AS322-11), As (OIV-MA-AS322-13), Br (OIV-MA-AS323-03), Hg (OIV-MA-AS323-06).
- ✓ Probele de sol au fost preparate prin digestie cu microunde, cu un sistem CEM – Mars 6 și analizate direct HR-CS-AAS (High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometer)- ContrAA 700

3. Aparatura utilizată în determinările polifenolice ale vinurilor

- ✓ Determinarea compușilor polifenolici totali, antocianilor totali, catechine totale, taninuri totale și a activității antioxidante se folosește spectrofotometru UV-VIS.
- ✓ Determinarea profilului polifenolic pentru fenolii individuali (acizi fenolici, flavonoide și stilbeni) a fost efectuată de UHPLC-ESI/HRMS (spectrometrie de masă cu ionizare în tandem cu cromatografie lichidă de înaltă performanță)

4. Aparatura utilizată în determinările moleculare ale ADN-ului din vin

- ✓ La extracția ADN-ului se folosește o centrifugă cu viteza de rotație 14000 rpm.
- ✓ Amplificabilitatea ADN-ului extras s-a folosit un PCR Real Time.
- ✓ Detectarea ADN-ului este electroforetică și s-a realizat cu ajutorul unei camere de filmat, urmat de vizualizarea ADN-ului într-un transluminator UV.
- ✓ Purity ADN-ului, exprimată prin raportul absorbanțelor A260/A280 se citește la spectrofotometru.
- ✓

CAPITOLUL III- REZULTATE PROPRII PRIVIND AUTENTICITATEA ȘI TIPICITATEA VINURILOR OBȚINUTE PRIN ANALIZA MARKERILOR CALITATIVI AI ACESTORA ÎN FUNCȚIE DE ORIGINEA GEOGRAFICĂ

3.1.1. Rezultate proprii privind investigarea profilului elementar al vinurilor

Probele de vin sunt monovarietale și s-au ridicat direct de la producător, din cele 8 regiuni viticole importante din România, reprezentând 11 podgorii și centre viticole. Probele de vin sunt din producția anului 2019 și 2021, în număr de 35 de probe de vin alb și 35 probe de vin roșu.

Tabel 11. Soiul, aria geografică și regiunea din România cu anul de recoltare pentru probele de vin alb.

Soiul	Simbol	Regiunea	Centrul viticol/ Podgorie	Anul de producție
Riesling Italian	RI19/21_Șt	Muntenia	Ștefănești	2019, 2021
	RI19_Bj	Transilvania	Blaj	2019
Fetească Regală	FR19/21_Șt	Muntenia	Ștefănești	2019, 2021
	FR19_DM	Muntenia	Dealul Mare	2019
	FR19/21_D	Oltenia	Drăgășani	2019, 2021
Sauvignon Blanc	SB19/21_Șt	Muntenia	Ștefănești	2019, 2021
	SB19/21_D	Oltenia	Drăgășani	2019, 2021

	SB19_Iș	Moldova de Nord	Iași	2019
	SB19_Foc	Moldova de Sud	Focșani	2019
Pinot Gris	PG19/21_Bab	Dobrogea	Babadag	2019, 2021
Muscat Ottonel	MO19/21_Șt	Muntenia	Ștefănești	2019, 2021
	MO19_Bj	Transilvania	Blaj	2019
	MO19_Sil	Banat	Silagiu	2019
Riesling de Rihn	RR19/21_D	Oltenia	Drăgășani	2019, 2021
Crâmpoșie Selecționată	CrS19/21_D	Oltenia	Drăgășani	2019, 2021
Fetească Albă	FA19/21_Șt	Muntenia	Ștefănești	2019, 2021
	FA19_Iș	Moldova de Nord	Iași	2019
	FA19_Sil	Banat	Silagiu	2019
Tămâioasă Românească	TR19/21_Șt	Muntenia	Ștefănești	2019, 2021
	TR19_D	Oltenia	Drăgășani	2019
Aligote	Al19/21_Bab	Dobrogea	Babadag	2019, 2021
Chardonnay	CH19/21_Bab	Dobrogea	Babadag	2019, 2021
	CH19_Șt	Muntenia	Ștefănești	2019
Traminer Roz	TR R19_Bj	Transilvania	Blaj	2019
Busuioacă de Bohotin	BB19_DM	Muntenia	Dealul Mare	2019
Muscat de Moderat	MM19_M	Banat	Miniș	2019
Grasă de Cotnari	GC19_Cot	Moldova de Nord	Cotnari	2019

În tabelul de mai jos sunt incluse soiurile de vin roșu, cu anii de producție și zonele geografice.

Tabel 12. Soiul, aria geografică și regiunea din România cu anul de recoltare pentru probele de vin roșu.

Soiul	Simbol	Regiunea	Centrul viticol/ Podgorie	Anul de producție
Burgund Mare	BM19/21_Șt	Muntenia	Ștefănești	2019, 2021
	BM19_Bj	Transilvania	Blaj	2019
	BM19_Sil	Banat	Silagiu	2019
Cabernet Sauvignon	CS19/21_Șt	Muntenia	Ștefănești	2019, 2021
	CS19_D	Oltenia	Drăgășani	2019, 2021
	CS19_Iș	Moldova de Nord	Iași	2019
Fetească Neagră	FN19/21_Șt	Muntenia	Ștefănești	2019, 2021
	FN19_Cot	Moldova de Nord	Cotnari	2019
	FN19_D	Oltenia	Drăgășani	2019
	FN19_Bab	Dobrogea	Babadag	2019
Merlot	M19/21_Șt	Muntenia	Ștefănești	2019, 2021
	M19_Iș	Moldova de Nord	Iași	2019
	M19_Foc	Moldova de Sud	Focșani	2019
	M19/21_Bab	Dobrogea	Babadag	2019, 2021
Pinot Noir	PN19/21_Șt	Muntenia	Ștefănești	2019, 2021
	PN19/21_Bab	Dobrogea	Babadag	2019, 2021
Baluerzweigelt	Bl19_Șt	Muntenia	Ștefănești	2019
Negru de Drăgășani	ND19/21_D	Oltenia	Drăgășani	2019, 2021
Syrah	Sy19/21_D	Oltenia	Drăgășani	2019, 2021
Cabernet Franc	CF19/21_Șt	Oltenia	Drăgășani	2019, 2021
	CF19_Bj	Transilvania	Blaj	2019

	CF19_Sil	Banat	Silagiu	2019
Petit Verdot	PV19/21_D	Oltenia	Drăgășani	2019, 2021
Cadarcă	CD19_M	Banat	Miniș	2019

Concentrațiile alcoolice cele mai ridicate la vinurile albe în podgoria Silagiu, Muscat Ottonel ($16,33 \pm 0,01\%$ vol) și Feteasca Albă ($15,11 \pm 0,01\%$ vol) din producția 2019, dar și în Ștefănești la soiul Feteasca Albă ($15,35 \pm 0,05$) și Riesling Italian ($14,55 \pm 0,03\%$ vol) din producția 2019. Concentrațiile alcoolice cele mai scăzute se observă în podgoria Drăgășani la soiul Riesling de Rhin care depinde de tehnologia de producere a vinului dulce ($9,68 \pm 0,02\%$ vol producția 2021 și $11,07 \pm 0,02\%$ vol din producția 2019) și centrul viticol Iași la soiul Feteasca Albă producția 2019 ($10,24 \pm 0,01\%$ vol). La celelalte zone geografice studiate concentrația alcoolică la vinurile albe se menține între valorile 12,0 și 13,5% vol.

La vinurile roșii se regăsesc concentrații alcoolice ridicate la unele soiuri din centrul viticol Ștefănești (Pinot Noir – $15,7 \pm 0,01\%$ vol), podgoria Babadag (Merlot producția 2019 – $15,6 \pm 0,03\%$ vol, Feteasca Neagră producția 2019 - $15,5 \pm 0,02\%$ vol) și podgoria Drăgășani (Cabernet Franc - $15,5 \pm 0,01\%$ vol) și podgoria Silagiu cu soiul Burgund Mare ($16,53 \pm 0,01\%$ vol.).

Extractele vinurilor este dat de tehnicile de vinificare și soiul din care se obține vinul. Cele mai ridicate extracte se regăsesc la vinurile roșii. Aciditatea totală este dată de soiul din care este obținut vinul și solul în care are loc producția de vin. Cel mai elocvent exemplu la aciditate totală este soiul Riesling de Rhin cu o aciditate totală de 9,25 g/l acid tartric. Cele mai ridicate acidități la vinul roșu se regăsesc la Merlot din Ștefănești la producția din 2021 ($8,09 \pm 0,02$ g/l acid tartric), Negru de Drăgășani la producția din 2021 ($7,6 \pm 0,02$ g/l AT) și din podgoria Silagiu anul de producție 2019 soiul Burgund Mare ($7,11 \pm 0,12$). Cele mai mici acidități totale se regăsesc la soiurile roșii la Pinot Noir din Ștefănești la producția 2019 ($5,09 \pm 0,02$ g/l AT), Pinot Verdot producția 2019 din podgoria Drăgășani ($5,07 \pm 0,02$ g/l AT) și Feteasca Neagră din podgoria Babadag din producția 2019 ($4,5 \pm 23,15$ g/l AT).

La vinurile roșii aciditatea totală depinde de suma tuturor acizilor organici (acid tartric, acid malic, acid lactic, etc). Un exemplu din tabelul 14, Feteasca Neagră Ștefănești producția 2019, pH = $3,57 \pm 0,03$, aciditate totală = $5,21 \pm 0,02$ g/l AT, iar acizii organici au valorile: acid malic = $0,34 \pm 0,01$, acid lactic = $1,89 \pm 0,12$ g/l și acid tartric = $2,55 \pm 0,06$ g/l.

Conținutul de SO₂-liber, SO₂-total, azot total și azot amoniacal depinde de tehnologia de vinificare, pe când conținutul de microminerale K, Fe, Cu și Ca depinde de zona geografică.

3.1.2. Corelații, analiza statistică și discuții privind compoziția fizico-chimică a vinurilor din zonele geografice studiate

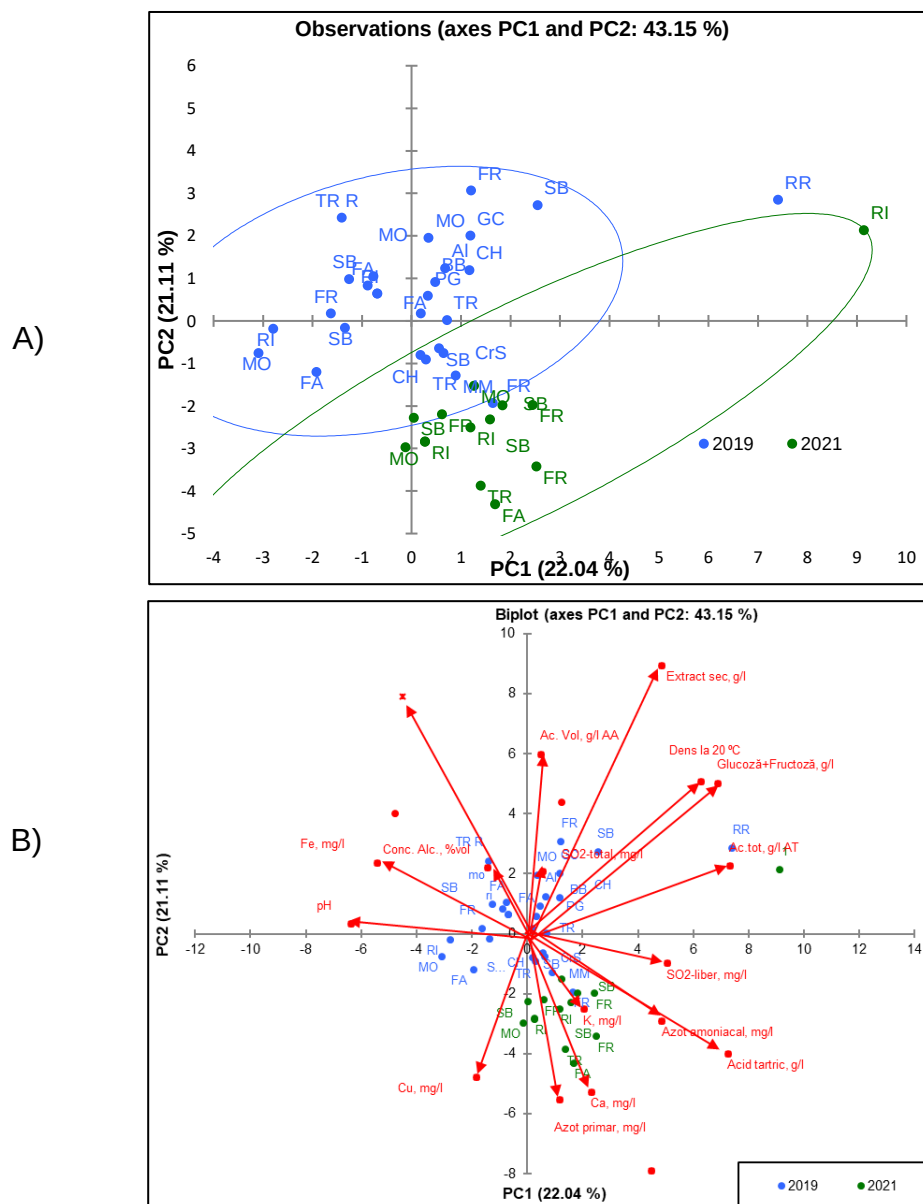


Fig.21 Analiza discriminatorie a soiurilor de vin alb (A) pe cei doi ani (B) de studiu

În figura 21 a) sunt prezentate pe ani soiurile de vin alb, cu ajutorul validării parametrilor fizico-chimice ale vinurilor, un exemplu clar este soiul de Riesling de Rijn care se află în afara zonelor de intersecție, a tehnicii de validare încrucișată, ceea ce demonstrează că soiul este important în diferențierea vinurilor albe după parametrii fizico-chimici. În fig 21 b) sunt prezentate corelațiile liniare între determinările soiurile de vin alb pe cei doi ani de studiu, cu un scor acceptabil de 43,15% (22,04% PC1 și 21,11% PC2).

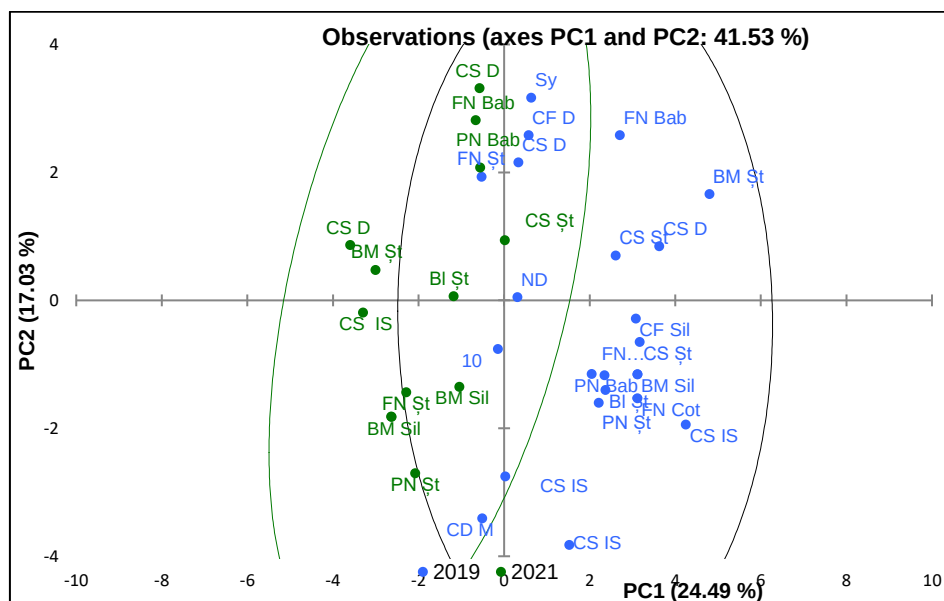


Fig.29 Analiza discriminatorie a soiurilor de vin rosu (A) pe anii (B) de studiu

În analiza discriminatorie pe cei doi ani de studiu (figurile 29 și 30) se întrepătrund zonele de producție Babadag și Drăgășani cu puține soiuri din Ștefănești pe două zone de discriminare.

Cele mai aglomerate soiuri sunt din 2019 și zonele viticole Cotnari, Silagiu, Iași și câteva soiuri din Ștefănești. În figura 30, sunt foarte bine conturate soiurile pe anii de producție, în cadranele I și IV, ceea ce se presupune că anul 2019 a fost un an mai bun pentru vin decât anul 2021, având ocupat cadranele II și III.

Cele mai aglomerate soiuri sunt din 2019 și zonele viticole Cotnari, Silagiu, Iași și câteva soiuri din Ștefănești. În figura 30, sunt foarte bine conturate soiurile pe anii de producție, în cadranele I și IV, ceea ce se presupune că anul 2019 a fost un an mai bun pentru vin decât anul 2021, având ocupat cadranele II și III.

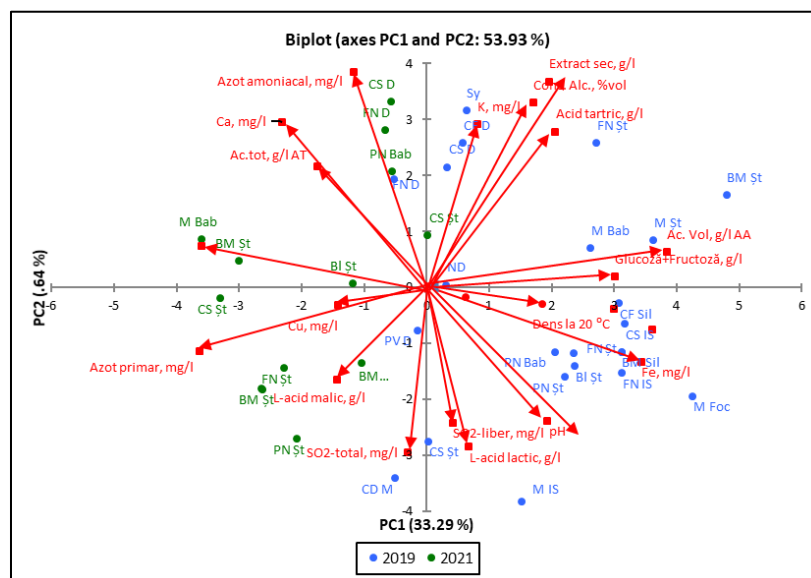


Fig.30 Biplot în analiza discriminatorie cu ajutorul parametrilor analitici pe anii de studiu (A) a soiurilor de vin roșu (B)

În anul 2021 soiurile de vin roșu sunt răsfirate pe o zonă discriminatorie destul de largă, cele din anul 2019 sunt mai grupate. Pe o zonă discriminatorie se regăsesc soiuri din Silagiu, Iasi, Focsani, câteva din Stefănești și din Babadag. Alte soiuri din

Ștefănești se regăsesc în zona de discriminare cu cele din Drăgășani dar mai răsfirate (figura 30).

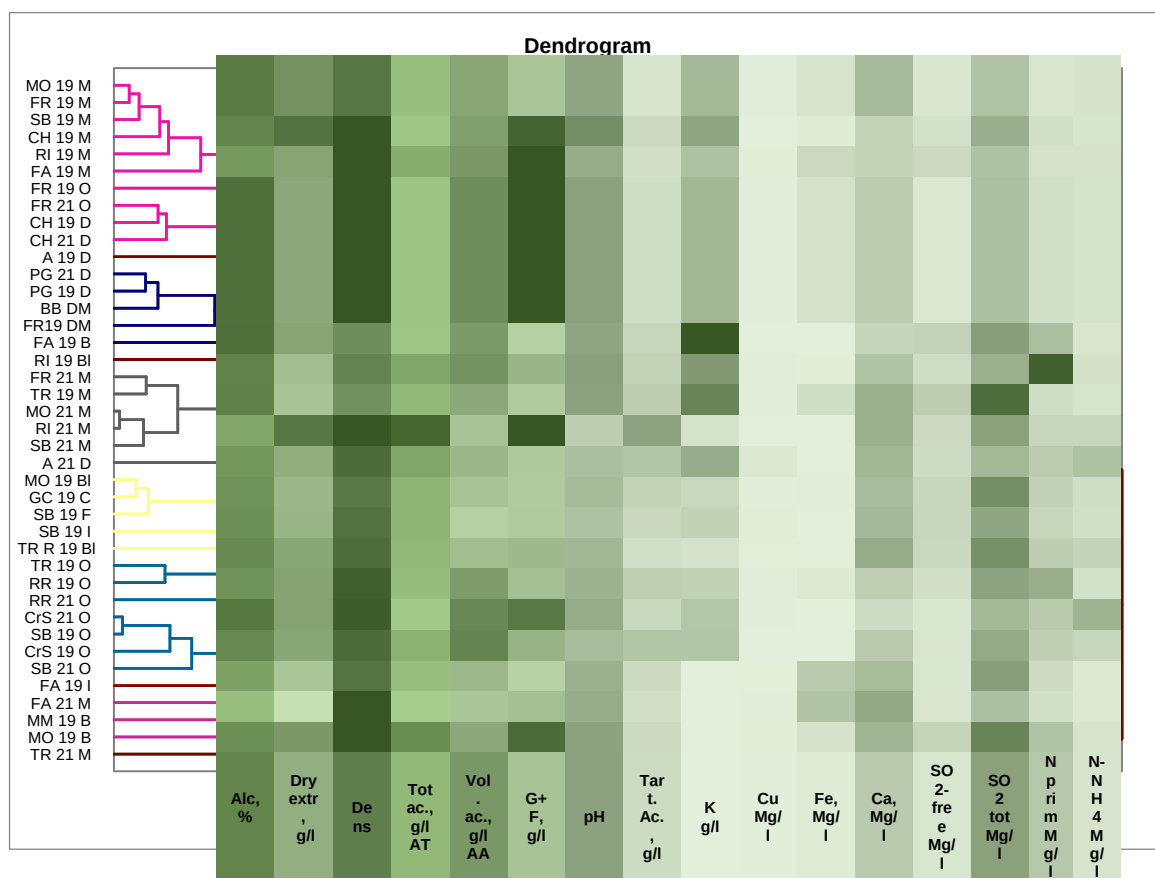


Fig.31 Heat map și dendrograma reprezintă analiza clusterului corespunzător celor 40 de vinuri albe monovarietale. Conținutul relativ al fiecărui compus este ilustrat printr-o scală cromatică (de la verde deschis, minim, la verde închis, maxim). De asemenea, a fost inclusă și dendrograma pentru rezultatele HCA (analiza ierarhică a clusterelor).

În figura 31 prezintă dendrograma ierarhică pentru gruparea celor 35 de probe de vin. Se poate concluziona că cele două modele specifice de descriptori de interes determină calitatea probelor de vin. Două modele de similitudine ar putea fi ușor distinse— cluster inferior 1 include eșantioane 24-35 și cluster superior 2-eșantioane 1-23.

Ambele grupuri sunt bine separate și reprezintă două tipuri diferite de calitate a vinului. Această separare este rezonabilă dacă datele de intrare sunt verificate cu atenție. Probele de vin de la 1 la 35 sunt vinuri albe, dominante din tipurile de struguri Riesling, Feteasca Regală, Sauvignon Blanc și Muscat Ottonel sunt în număr mare în ceea ce privește varietatea, deoarece celelalte 23 (1-23) au o concentrație alcoolică destul de ridicată de peste 13,5% vol.

În figura 32 prezintă dendrograma ierarhică pentru gruparea celor 35 de probe de vin roșu. Se poate concluziona că trei modele specifice de descriptori de interes determină calitatea probelor de vin. Există trei cluster diferite, două similare cu 2 soiuri de vin și una cu cele mai omogene soiuri de vin în parametrii studiați. Trei modele ar putea fi distinse cu ușurință— clusterul inferior include două mostre de vin, clusterul superior 2-eșantioane, clusterul 2 conține majoritatea soiurilor de vin 32-3, iar clusterul final 3 – două probe de vin. Ambele grupuri sunt bine separate și reprezintă două tipuri diferite de calitate a vinului. Probele de vin de la 1 la 35 sunt vinuri roșii, dominante

din tipurile de struguri Burgund Mare, Cabernet Sauvignon, Feteasca Neagră, Merlot, Pinot Noir. În al 2-lea cluster soiurile de vin sunt în număr mare în ceea ce privește cantitatea în funcție de tăria alcoolică.

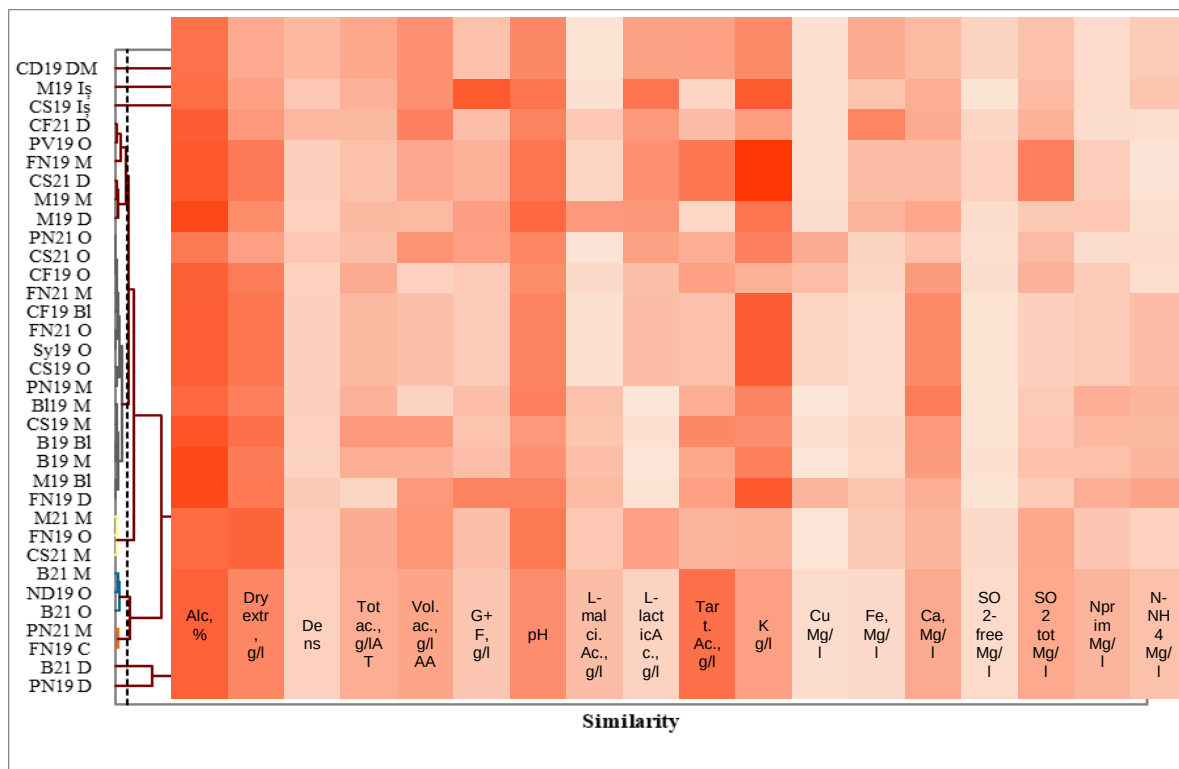


Fig. 32 Heat map și dendrograma reprezintă analiza clusterului corespunzătoare celor 34 de vinuri roșii monovarietale. Conținutul relativ al fiecărui compus este ilustrat printr-o scală cromatică (de la roz deschis, minim, la portocaliu-roșu închis, maxim). De asemenea, a fost inclusă și Dendrogram pentru rezultatele HCA (analiza ierarhică a clusterelor).

3.2. Rezultate proprii privind investigarea profilului mineral al vinurilor

3.2.1. Investigarea profilului mineral din soluri

În cadrul tezei s-au cercetat solurile din 4 zone geografice importante: centrul viticol Ștefănești (Muntenia), centrul viticol Iași (Moldova), centrul viticol Blaj (Transilvania) și podgoria Babadag (Dobrogea). Evaluarea gradului de contaminare /poluare a sistemului de sol, rezultatele obținute au fost comparate cu valorile de referință prevăzute de Ordinul Ministrului Apelor nr. 756/1997, Păduri și Protecția Mediului, în cazul solului, iar valorile obținute în cazul analizei vinului au fost raportate la Legea Viei și Vinului dar și la reglementările stipulate în O.I.V.

Tabel 16. Concentrația de macrominerale din solurile centrelor viticole/podgorii studiate și deviația lor standard

Denumire proba	Sol Stefanesti	Sol Babadag	Sol Blaj	Sol Iasi	Mean	Std.Dv.
Cr mg/kg	48.343	0.148	14.447	34.002	24.235	21.234
Co mg/kg	1.165	0.031	1.356	1.201	0.938	0.610
Ni mg/kg	3.561	0.046	3.565	3.286	2.615	1.717
Cu mg/kg	5.428	0.120	3.578	135.455	36.145	66.243
As mg/kg	0.888	0.028	0.608	0.453	0.494	0.359
Cd mg/kg	0.138	0.009	0.430	0.167	0.186	0.176
Pb mg/kg	4.655	4.367	19.760	5.073	8.464	7.536

Hg mg/kg	0.045	0.043	0.052	0.046	0.046	0.004
Li mg/kg	14.375	19.190	12.175	14.872	15.153	2.935
Be mg/kg	0.154	0.002	0.110	0.173	0.109	0.077
V mg/kg	53.491	0.178	18.816	37.509	27.499	23.077
Se mg/kg	42.248	0.566	0.661	0.826	11.075	20.782
Mo mg/kg	1.313	0.013	0.252	0.375	0.488	0.570
Ag mg/kg	0.030	0.027	0.055	0.070	0.046	0.020
Sr mg/kg	34.636	0.089	15.276	30.627	20.157	15.767
Mn mg/kg	546.814	489.525	407.533	450.671	473.636	59.173
Zn mg/kg	397.480	333.637	299.852	305.754	334.181	44.698
Fe mg/kg	3.968	13.918	14.552	13.605	11.511	5.044
Al mg/kg	13487.159	15307.121	7738.072	11602.419	12033.692	3238.634
Mg mg/kg	327.042	280.565	184.171	225.283	254.266	62.560
Na mg/kg	177.949	184.487	115.739	127.003	151.295	34.959
Ca mg/kg	978.886	650.460	472.114	541.789	660.812	224.389
K mg/kg	502.500	493.046	513.354	554.129	515.757	26.893

În fig 63 și 64 sunt prezentate conținutul de macrominerale în toate cele 4 podgorii.

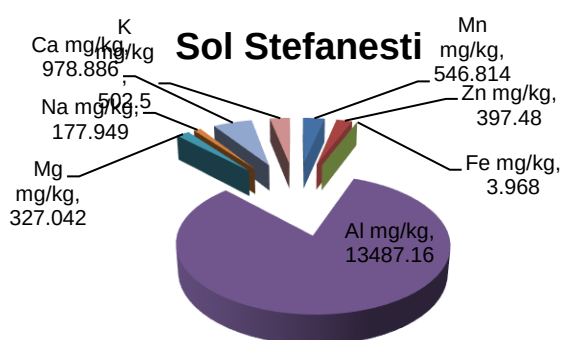


Fig. 63 Conținutul de macromineralee din sol în Podgoria Babadag

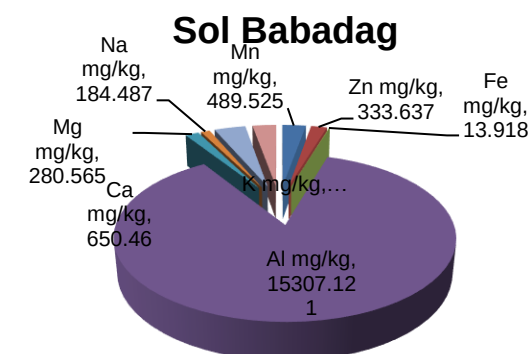


Fig. 64 Conținutul de macrominerale din sol în centrul viticol Ștefănești

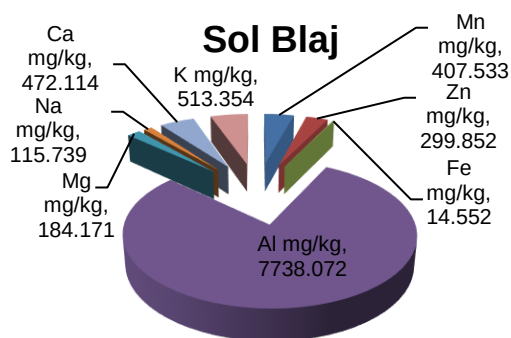


Fig. 65 Conținutul de macrominerale din sol în centrul viticol Blaj

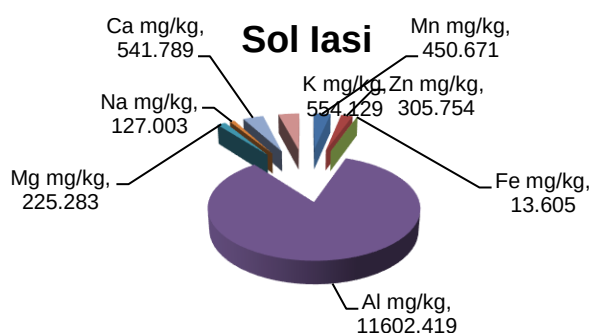


Fig. 66 Conținutul de macrominerale din sol în centrul viticol Iași

În regiunea Munteniei - centrul viticol Ștefănești se observă cel mai mare conținut de Sr (34,634 mg/kg- fig 67) din cele 4 regiuni studiate și cel mai scăzut în regiunea Dobrogei – podgoria Babadag (0,089mg/kg). Următorul conținut de Sr se regăsește în regiunea Blajului (15,276mg/kg) și urmat de centrul viticol Iași (regiunea Moldovei, figura 70) cu un conținut de Sr de 30,627mg/kg. Cea mai ridicată concentrație de Li dintre toate regiunile studiate, se regăsește în podgoria Babadag (19,190mg/kg), figura

68, iar cea mai scăzută la Blaj (12,175mg/kg- figura 69). Cea mai mare concentrație de Se se observă în regiunea Ștefănești (42,248 mg/kg, fig. 67) și cea mai scăzută în podgoria Babadag (0,566 mg/l, fig. 68), valoare mai mare față de media determinate de către Lăcătușu și colab. în 2013 (143μg/kg).

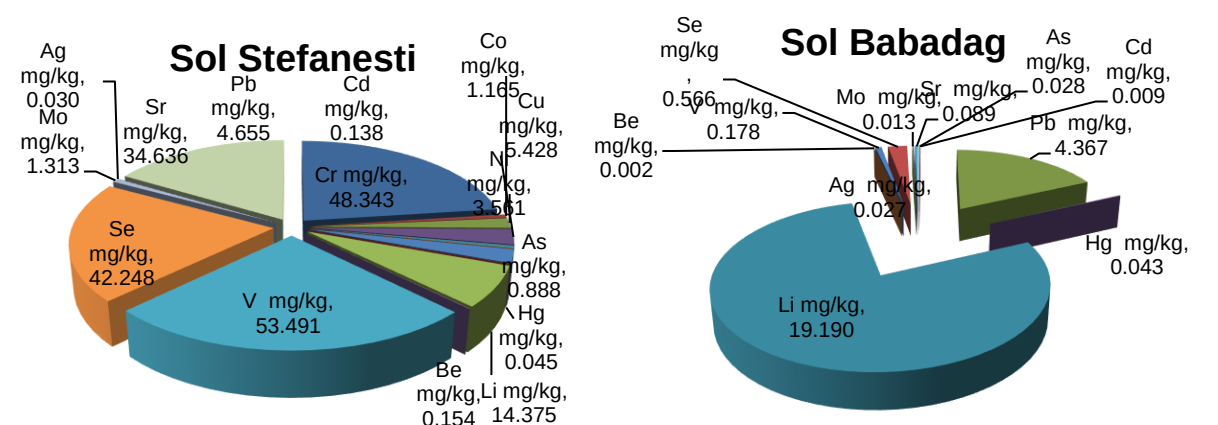


Fig. 67 Conținutul de microminerale din sol în centrul viticol Ștefănești

Fig.68 Conținutul de microminerale din sol în Podgoria Babadag

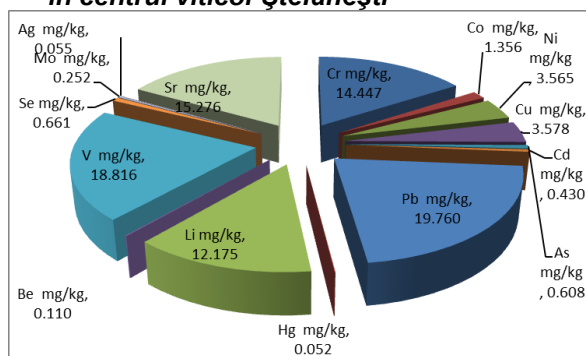


Fig.74 Conținutul de microminerale în sol în centrul viticol Blaj

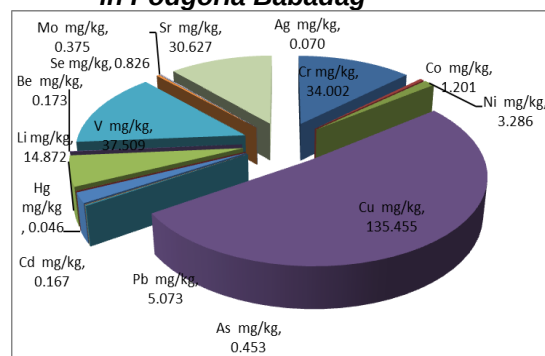


Fig.75 Conținutul de microminerale în sol în centrul viticol Iași

În figurile 73 B și 74, se observă o cantitate foarte ridicată de Pb (19,760mg/kg) în centrul viticol Blaj, datorită apropierii de autostrada A7, dar și a zonei industriale, față de celelalte zone în la care conținutul de Pb se încadrează între valorile 4,367mg/kg (podgoria Babadag) și 5,073mg/kg centrul viticol Iași.

3.2.2. Investigarea profilului mineral din vinuri

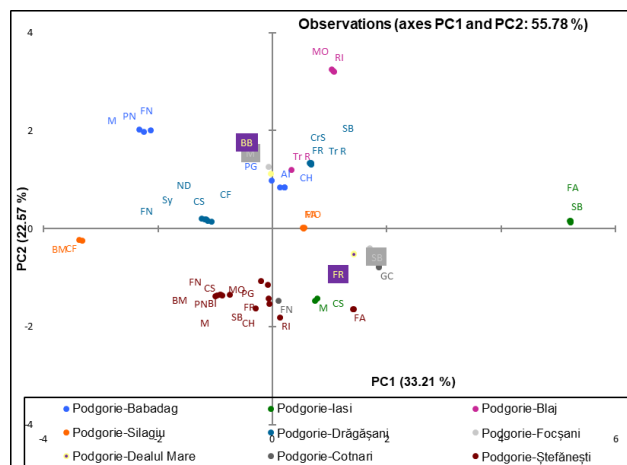


Fig. 78 Analiza discriminatorie cu ajutorul macromineralelor din soiurile de vin (A) pe zonele geografice (B)

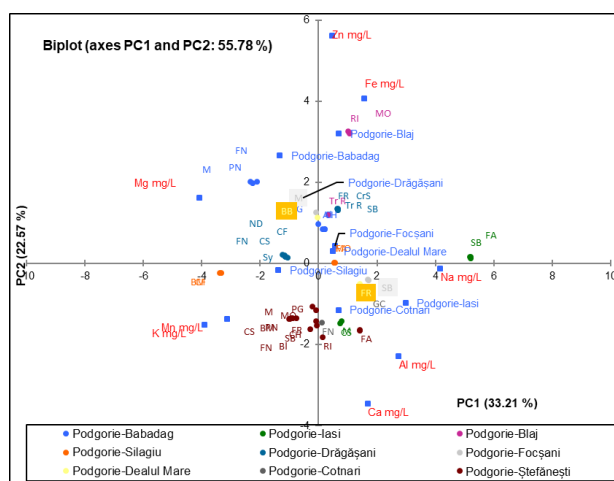


Fig.79 Biplot în analiza discriminatorie cu ajutorul macromineralelor din soiurile de vin roșu (A) pe zonele geografice (B)

În fig.78 și 79 sunt expuse soiurile de vin atât albe, cât și roșii, după macromineralele și metalele determinate din soiurile de vin și pe zonele geografice, corelația zonelor are un scor destul de mare de 55,78%, de remarcat sunt tot soiurile de vin albe din centrul viticol Blaj (Riesling Italian și Muscat Ottonel), de remarcat și diferența semnificativă a soiurilor albe din centrul viticol Iași (Sauvignon Blanc și Fetească Albă).

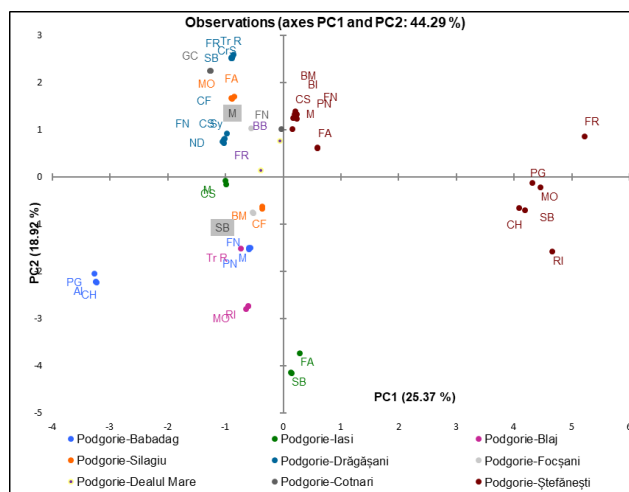


Fig. 80 Analiza discriminatorie după micromineral și metale a soiurilor de vin roșu (A) pe zonele geografice (B)

În figura 80 sunt expuse soiurile de vin atât albe, cât și roșii, după micromineralele determinate din soiurile de vin și pe zonele geografice, corelația zonelor are un scor acceptabil de 44,29%, de remarcat sunt faptul că majoritatea soiurilor din zonele geografice sunt grupate, albe într-un anumit domeniu și soiurile roșii în domeniul opus acestora. Soiurile de vin roșu sunt cel mai bine delimitate în podgoria Drăgășani (Negru de Drăgășani, Syrah, Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc), sunt grupate și soiurile roșii din centrul viticol Ștefănești (Burgund Mare, Fetească Neagră, Cabernet Sauvignon, Pinot Noir) din de remarcat și diferența semnificativă a soiurilor albe din centrul viticol Iași (Sauvignon Blanc și Fetească Albă).

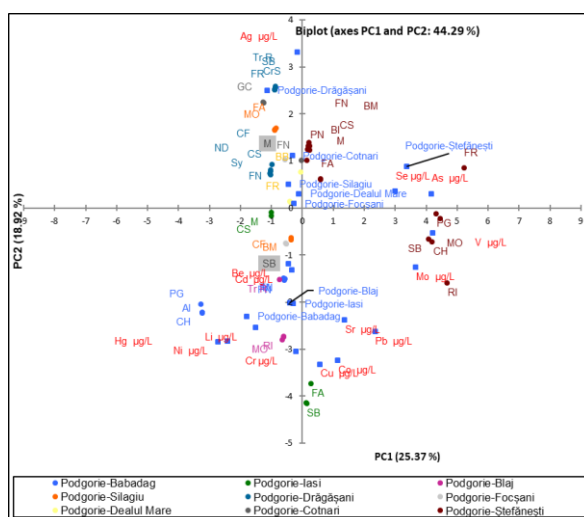


Fig.81 Biplot în analiza discriminatorie cu ajutorul micromineralelor din soiurile de vin (A) pe zonele geografice (B)

În figura 81 sunt prezentate corelațiile liniare între soiurile de vin din zonele geografice studiate și parametrii analizați (microminerale).

3.3. Rezultate proprii privind investigarea profilului polifenolic al vinurilor

În tabelul 26 sunt prezentați compușii polifenolici totali la 35 de probe de vin alb în paralel cu concentrația de catechine, taninuri și activitatea antioxidantă. Conform rezultatelor obținute, toate soiurile de vin alb au prezentat activități antioxidante puternice, cel mai scăzut se regăsește la Sauvignon Blanc de la Ștefănești din anul de producție 2019 ($24,678 \pm 0,235$ mg GAE/l) și cel mai ridicat la Muscat Ottonel de la Ștefănești din anul de producție 2021 ($73,88 \pm 0,778$ mg GAE/l). Media polifenolilor totali este de 602,984 mg GAE/l, al catechinelor de 0,5856 mg/l, taninurile de 1,08346 mg/l și activitatea antioxidantă la vinurile albe are o medie de 64,3672 mg GAE/l.

3.3.1. Rezultate proprii privind evaluarea autenticității vinurilor în funcție de compușii polifenolici totali din vin

Tab 26 Compușii polifenolici din vinurile alb

Soi vin	PFT mgGAE/l	Catechine, mg/l	Taninuri, mg/l	A. A., mg GAE/l
Al B 21	330,22±1,414	0,0552±0,0014	7,324±0,063	54,837±0,283
Al B 19	240,22±6,364	0,2153±0,004	6,4365±0,0064	65,705±0,877
CH B 19	834,29±0,827	0,2882±0,002	8,6065±0,003	71,986±0,162
CH B 21	397,89±2,351	0,1696±0,0011	15,1819±0,349	70,47±0,389
PG B 19	734,07±0,735	0,3524±0,0055	8,8862±0,066	53,93±0,354
PG B 21	1349,44±19,17	0,8937±0,024	9,0982±0,081	56,34±0,827
FA Sil 19	871±0,707	1,2541±0,003	0,5271±0,001	27,341±0,158
MO Sil 19	1058±9,192	1,5728±0,009	0,4798±0,004	38,74±0,361
RR D 19	644,4±1,534	0,1061±0,005	0	73,073±0,123
SB D 19	293,07±0,127	0,4787±0,001	0	50,645±0,275
CH D 21	542±1,414	0,3897±0,001	0,0051±0,000	58,27±0,318
CrS D 19	703,05±0,120	0,4957±0,001	0	58,35±0,375
CrS D 21	512±7,778	0,4107±0,023	0,0045±0,001	51,56 ±1,103
FR D 21	328±1,577	0,6262±0,009	0,0023±0,000	50,99 ± 0,190
TR D 19	730,85±1,697	0,5534±0,002	0	52,89 ±0,163
TR D 21	560,33±0,636	0,1248±0,003	1,76421±0,008	50,16 ±0,608
FA IS 19	528±0,707	1,3214±0,006	0	34,562±0,146
SB IS 19	693±0,707	1,4102±0,014	0	38,12± 0,226
SB F 19	314±0,708	0,7152±0,000	0,2741±0,000	31,135± 0,071
FA Șt 19	245,848±0,75	0,1705±0,001	0	20,183 ±0,633
FA Șt 21	730,17±1,52	0,1328±0,014	0	49,54±1,089

FR_St 21	402,56±6,208	0,1534±0,004	1,6979±0,019	53,238±0,177
MO_St 19	455,96±0,565	0,1317±0,015	0	28,086±0,169
MO_St 21	429±0,313	0,163±0,003	1,4028±0,018	73,88±0,778
RI_St 19	394±1,414	0,501±0,001	0	54,32 ± 0,283
RI_St 21	392±0,364	0,0863±0,004	0,91908±0,006	73,83 ± 0,878
SB_St 19	273,292±1,199	0,6379±0,004	0	24,678±0,235
SB_St 21	983±0,536	0,1248±0,011	1,76421±0,010	78,97±0,693
TR_St 21	560,33±0,325	0,1248±0,007	1,7621±0,006	59,822±0,123
RI_Bj 19	1156±0,949	1,5077±0,008	0	34,78 ±0,481
MO_Bj 19	1183±0,536	2,1548±0,002	0	38,14 ± 0,064
TrR_Bj 19	1086±0,657	2,0119±0,007	0	37,59 ±0,198
FR_T 19	586±0,535	0,2654±0,003	0	51,745±0,008
GC_C 19	682±0,707	0,5247±0,007	0	36,63±0,247
MM_T 19	364±0,414	0,1031±0,005	0,062±0,006	50,2 ± 0,862

În tabelul 27 sunt prezentați compușii polifenolici totali (PFT, antociani, catechine și taninuri) în paralel cu activitatea antioxidantă, intensitatea colorantă și tenta culorii la 35 de probe de vin roși din doi ani de producție (2019 și 2021).

Tab 27 Compușii polifenolici din vinurile roșii

Soi	PFT mgGAE/l	Catechine, mg/l	Taninuri, mg/l	A. A., mg GAE/l	Antociani (mg/l)	IC	T
M B 19	3432,017±0,01	2,0602±0,04	3,437±0,00	95,24±0,49	502±1,41	8,2474±0,35	0,7225±0,02
M B 21	9754,44±1,10	3,951±0,03	14,473±0,16	77,47±0,29	670±2,12	4,484±0,03	0,8721±0,01
PN B 19	2372,57±0,40	1,0183±0,00	6,578±0,01	88,63±0,18	247±2,83	4,6434±0,00	0,5964±0,04
PN B 21	1194,44±1,01	4,2415±0,00	6,5108±0,00	78,64±0,29	329±2,83	6,0033±0,23	0,9853±0,00
BM_Sil 19	4166±1,41	12,1859±0,01	2,2969±0,00	94,4753±0,03	488±2,82	8,3093±0,06	1,1139±0,01
CF_Sil 19	4353±2,12	9,3643±0,02	4,8874±0,04	96,713±0,28	615±2,12	7,9329±0,04	1,02435±0,01
FN D 1	3087±1,41	1,9738±0,00	2,2922±0,00	90,1275±0,00	225±2,12	6,1476±0,45	0,8757±0,01
Sy D 19	2816,461±1,74	1,0791±0,00	2,0897±0,00	74,952±0,03	260±2,82	7,848±0,28	0,9715±0,03
CS D 19	4234,79±2,12	1,5161±0,06	1,4553±0,00	89,78±0,64	299±0,71	5,9414±0,03	1,0504±0,00
CS D 21	3320±1,41	2,973±0,01	2,7842±0,02	88,32±0,4	312±2,82	7,2103±0,02	1,2622±0,02
M D 19	3265,55±0,39	5,7645±0,02	2,9246±0,01	89,02±0,07	405±1,41	8,4624±0,03	1,0226±0,01
ND D 21	4043,33±0,14	9,4319±0,00	9,4319±0,02	94,23±2,16	1023±2,82	3,6919±0,16	0,9602±0,17
ND D 19	3638,13±0,18	1,615±0,01	4,6127±0,4	96,67±0,06	605±2,82	7,7018±0,01	1,0385±0,03
CS_IS 19	1966±0,41	0,5454±0,02	0,4584±0,04	65,76±0,39	293±2,13	1,143±0,01	0,835±0,02
M_IS 19	2198±0,54	0,7129±0,00	0,5463±0,00	72,54±0,3	288±0,25	0,8474±0,00	0,7982±0,01
M_Foc 19	2707±0,12	5,0957±0,00	2,0707±0,00	54,32±0,01	179±1,21	6,565±0,01	1,0978±0,00
BM_St 19	3401±0,71	0,8954±0,00	1,944±0,00	67,335±0,01	279±1,41	3,6855±0,00	0,8581±0,00
BM_St 21	4216,67±0,37	3,675±0,01	5,4127±0,01	85,676±0,16	291,9±0,72	6,3092±0,00	0,9794±0,00
CS_St 19	2425±0,41	0,4012±0,00	2,1215±0,00	56,33±0,1	280±1,82	1,9397±0,00	1,1005±0,01
CS_St 21	3352,77±0,32	5,5494±0,00	9,8742±0,00	85,21±0,08	608,0±40,05	6,5856±0,01	1,3081±0,00
FN_St 19	2908±0,41	0,656±0,00	1,369±0,00	59,669±0,01	264±0,71	4,1793±0,00	0,8402±0,00
FN_St 21	3027±0,12	5,1286±0,00	4,4721±0,00	62,46±0,01	288±0,71	4,8963±0,00	1,2375±0,01
M_St 19	3505±0,13	0,862±0,00	4,8121±0,00	72,53±0,1	438±0,21	4,3617±0,00	0,9541±0,01
M_St 21	5212,78±0,03	4,4725±0,00	4,2327±0,00	90,78±0,33	670±0,83	4,6839±0,00	0,8586±0,01
PN_St 19	2217,02±0,53	0,3934±0,01	0,8727±0,00	52,877±0,02	152±0,12	2,3136±0,01	1,4003±0,02
PN_St 21	6482,78±0,03	7,8342±0,01	4,3348±0,00	88,07±0,57	1391±0,82	5,852±0,02	1,1846±0,01
CD_M 19	2786±0,41	9,4751±0,02	4,5865±0,02	70,236±0,09	936±2,81	6,4177±0,05	0,9802±0,04
FN_C 19	3339±0,12	4,2813±0,01	1,9515±0,00	87,945±0,03	240±0,82	5,9924±0,01	0,8365±0,02
PN_T 19	2132,22±0,55	5,012±0,56	1,898±0,01	85,44±0,32	453±0,53	3,935±0,13	1,1846±0,04
BB_DM19	880±0,41	0,8765±0,04	0,2765±0,01	46,88±0,47	101±0,41	0,2409±0,01	0
PV_D 19	2397,78±0,65	4,0028±0,01	1,6648±0,00	72,87±0,016	1032±2,12	7,3098±0,04	0,9545±0,02
PV_D 21	1778,33±0,26	2,249±0,14	1,1614±0,01	86,32±0,54	871±0,41	4,5309±0,01	0,9492±0,01
CF_D 19	3271,461±0,5	1,1571±0,00	2,2278±0,01	82,28±0,31	294±2,83	7,2798±0,01	1,3173±0,01
CF_D 21	2103,89±0,12	3,2554±0,01	0,731±0,00	85,77±0,18	1348±0,12	7,4103±0,19	0,7617±0,01
PN_D 21	2406,67±0,37	2,0936±0,02	1,1897±0,01	79,56 ± 0,23	475±0,41	3,6919±0,00	0,9602±0,01

Polifenolii totali ai vinurilor roșii au o medie de 2910,932 mg GAE/l și se regăsesc într-un interval cuprins între 9754,44mgGAE/l (Merlot 2021 din Babadag) și 1194,44mg GAE/l (Pinot Noir din Babadag din producția 2021). Catechinele se regăsesc într-un interval cuprins între 12,1859 (Burgund Mare din Silagiu anul de producție 2019) mg/l

și 0,4012 mg/l (Cabernet Sauvignon din Ștefănești, anul de producție 2019). Taninurile sunt cuprinse în intervalul 14,473 mg/l (Merlot din Babadag, 2021) și 0,2765 (Busuioacă de Bohotin din Dealul Mare, 2019). Antocianii sunt cuprinși în intervalul 1023 mg/l la Negrul de Drăgășani din 2021 și 179 mg/l la Merlot 2019 din Focșani (Tabel 27).

3.3.2. Analiza statistică și discuții privind compoziția polifenolică a vinurilor din zonele geografice studiate

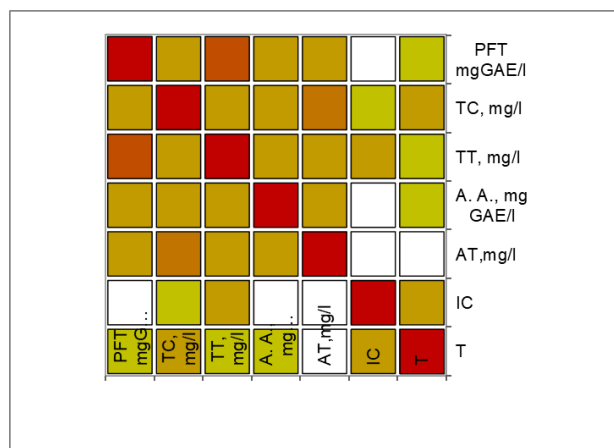


Fig.87 Harta matricei de corelații, pe soiuri, pentru compușii polifenolici și cromatici ai vinul roșu (PFT – compușii polifenolici totali, CT – catechine totale, TT – taninuri totale, AA – activitatea antioxidantă, AT – antociani, IC –intensitatea colorantă, T- tenta) (Tița, 2025)

Există corelații doar pozitive, dar slabe (figura 87), la vinurile roșii, între PFT și antociani ($r^2 = 0,254$), intensitate colorantă ($r^2 = 0,011$), dar și cu tenta ($r^2 = 0,190$). Astfel de corelații mai există între taninuri cu antociani ($r^2 = 0,202$), AA ($r^2 = 0,295$) și tenta ($r^2 = 0,122$); între intensitate colorantă și tentă ($r^2 = 0,241$).

În figura 88 sunt corelații și prezentați în matricea de corelație, compușii polifenolici (PFT, CT, TT, AA, AT, IC și T) din viurile roșii pe anii de producție (2019 și 2021).

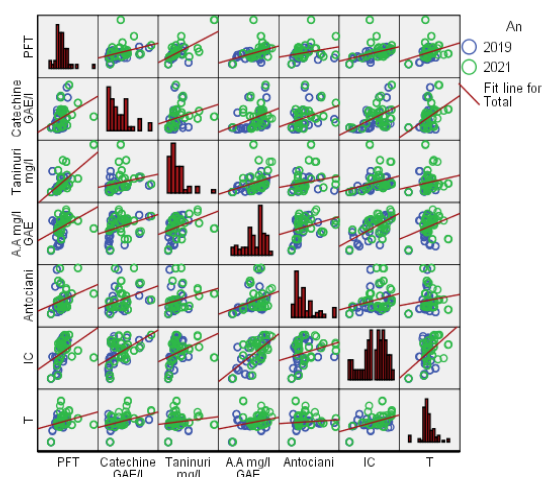


Fig.88 Harta matricei de corelații Pearson pe ani, a compușilor polifenolici din vinul roșu

În figura 92 sunt prezentate corelațiile liniare între compușii polifenolici ai profilului polifenolic. Se poate observa că analiza componentelor principale a celor 12 compuși polifenolici principali: acid galic, acid 3,4-hidroxibenzoic, acid 4- hidroxibenzoic, catechina, epi-catechina, acid siringic, acid p-cumaric, acid ferulic, resveratrol, acid

elagic, acid abscisic, acid cinamic, au arătat că discriminarea vinurilor este în funcție de zona geografică, dar și după soi.

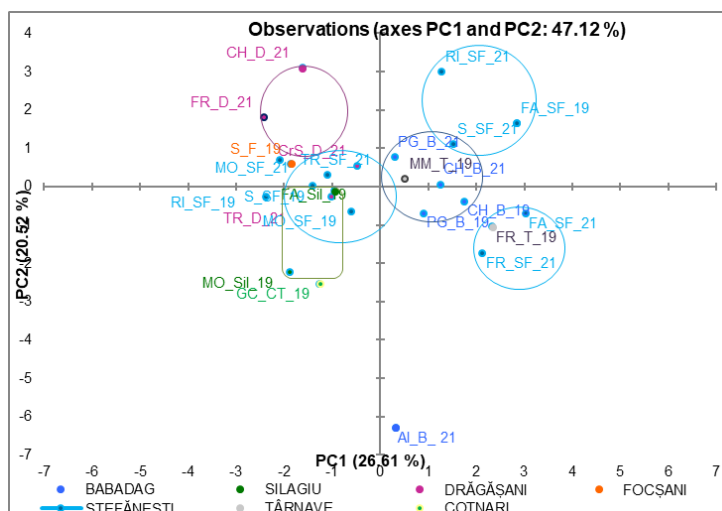


Fig.92 Analiza discriminatorie după profilul polifenolic al vinurilor albe (A) pe zonele geografice (B)

În figura 92, sunt prezentate corelațiile liniare între compușii polifenolici ai celor 25 de soiuri de vin alb (A) pe zonele geografice studiate (B).

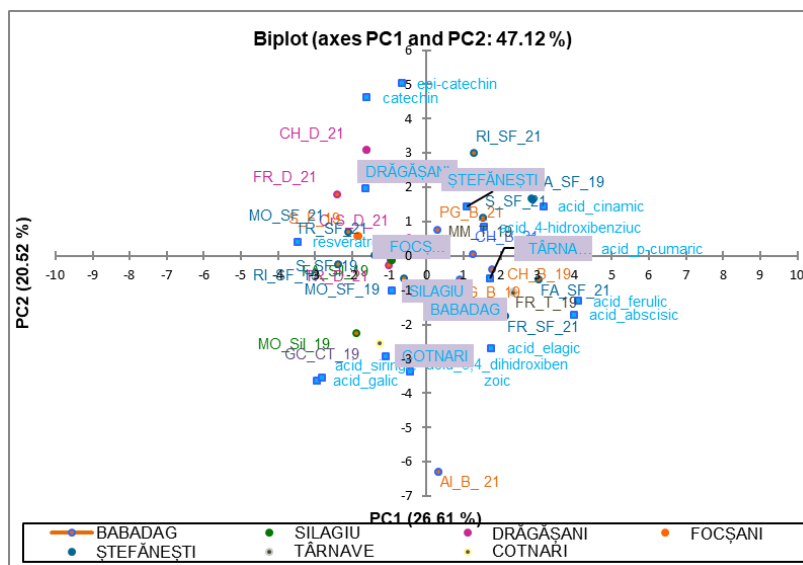


Fig.93 Biplot în analiza discriminatorie după profilul polifenolic al vinurilor albe (A) pe zonele geografice (B)

În figura 93, sunt prezentate corelațiile liniare între soiurile de vin din zonele geografice studiate și parametrii analizați, cu un scor acceptabil de 47,12% (26,16% PC1 și 20,52% PC2). Sunt reprezentați parametrii polifenolici al soiurilor de vin alb pe zone geografice de studiu.

În figura 98 sunt prezentate corelațiile liniare între compușii profilul polifenolic al 26 de vinuri roșii (A) pe zonele geografice studiate (B).

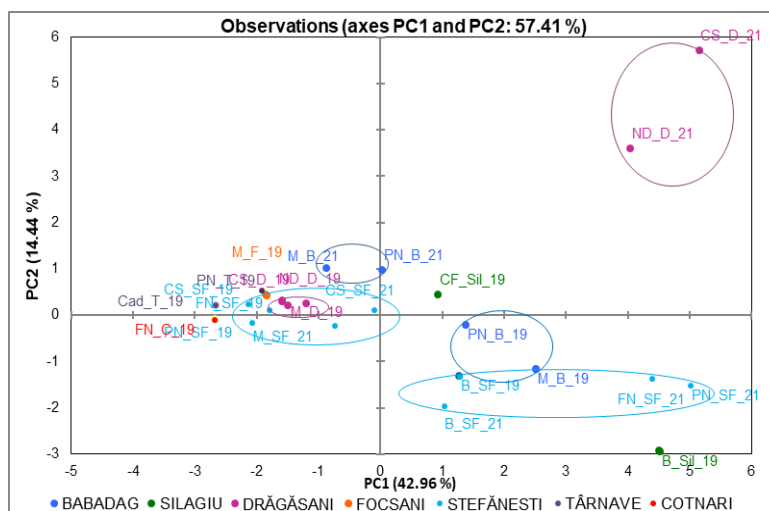


Fig.98 Analiza discriminatorie după profilul polifenolic al vinurilor roșii (A) pe zonele geografice (B)

În harta corelațiilor din figura 99, sunt reprezentați în biblot cei 16 compuși polifenolici aparținând profilului polifenolic, aici fiind inclus și stilbenul resveratrol. Din figura 98 și 99, se observă că vinurile din Drăgășani au conținutul cel mai ridicat de compuși polifenolici, urmat de vinurile din Babadag, Silagiu, Ștefănești. Cele mai mici valori ale conținutului de compuși polifenolici sunt în vinurile de la Focșani, Târnave și Cotnari.

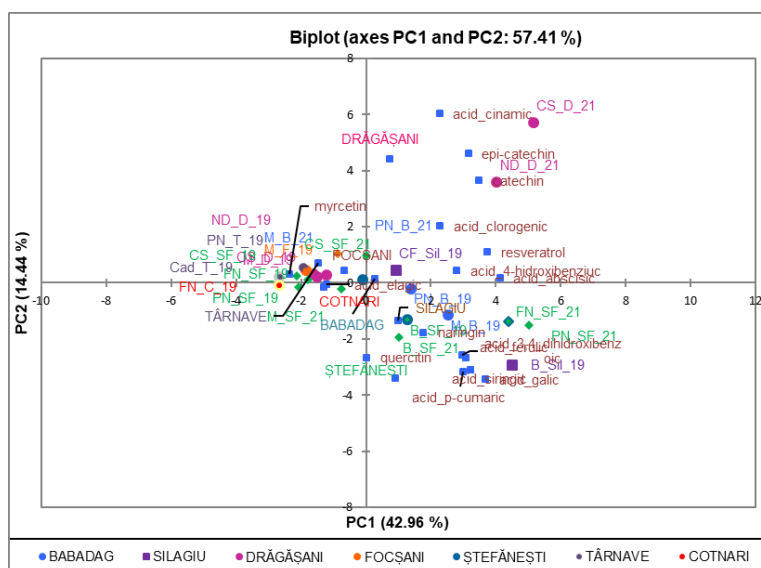


Fig.99 Biplot în analiza discriminatorie după profilul polifenolic al vinurilor roșii (A) pe zonele geografice (B)

La profilul polifenolic, se observă că cele mai abundente substanțe fenolice detectate în vinurile albe sunt la: Aligote din Babadag 2021, acid siringic ($103.71 \pm 2.12 \text{ mg/l}$) și acidul galic ($10.93 \pm 0.02 \text{ mg/l}$). La vinurile roșii acid siringic ($3129.48 \pm 70.71 \text{ mg/l}$) la vinul Burgund 2019 din Silagiu, acid galic ($168.47 \pm 1.41 \text{ mg/L}$) la vinul Pinot Noir 2021 din Ștefănești, (+)-catechine ($94.71 \pm 1.18 \text{ mg/L}$) la vinul Negru de Drăgășani 2021. În profilul fenolic din compoziția vinurilor albe, din același soi, s-a constatat diferențe pentru vinurile din zonele Ștefănești și Babadag, pe an.

La vinurile roșii, în funcție de profilul polifenolic pe zonele geografice, analiza componentelor principale, arată faptul că, prima componentă principală (PC1) a explicat 42,96% din variabilitate și a doua componentă principală (PC2) a explicat 14,44% din variabilitate. Împreună PC1 și PC2 explicând 57,41% din întreaga

variabilitate a probelor de vin roșu și sugerând o bună grupare, bazată pe compoziții profilului polifenolic. Se observă valori mai mari ale PC1 pentru vinurile roșii din eșantioanele aparținând zonei geografice Drăgășani, doar vinurile din anii de producție 2021 și sunt grupate în cadranele pozitive al PC1 și PC2, tot aici se observă valori ridicate, cu excepția Pinot Noir din Ștefănești, anul de producție 2021 și Cabernet Franc din Silagiu, anul de producție 2019. Pentru vinurile roșii din eșantioanele aparținând zonei geografice Ștefănești sunt grupate în cadranul pozitiv al PC1 și cadranul negativ al PC2, doar vinurile din anii de producție 2021, și vinurile din Babadag din anul de producție 2019.

3.4.1 Rezultate proprii privind investigarea ADN-ului din vin

Am folosit același sistem de clasificare ca Agrimonti și Marmiroli (2018) pentru a prezenta corespondența dintre produsele amplificate dintr-un anumit soi (ADN) și produsele amplificate din must sau vin obținute din acel soi (Tabel 38). Pentru probele de vin monovarietal, a 4-a metodă (Ișci et al, 2014 modificată) cu două etape de tratament cu CTAB a fost cea mai eficientă (Tabelul 38).

Dintre soiuri, mai dificilă a fost obținerea de extracte de ADN cu puritate bună la probele de must și vin de Riesling, Chardonnay, Burgund și Pinot. Cantitatea și calitatea ADN-ului obținut din fiecare proces de extracție (must sau vin), au fost determinate cu BioPhotometer plus.

3.4.2. Analiza statistică a datelor și discuții

Deși ADN-ul obținut cu protocoalele de extracție nu a fost detectabil prin electroforeza în gel de agaroză, după amplificare cu primeri SSR au fost obținuți ampliconi în toate probele analizate (Onache, 2021). Rezultatele comparative ale locilor SSR amplificate din probe de must și vin aparținând aceluiași soi, sunt prezentate în Tabelul 39. Toate extracțiile au fost făcute în trei repetiții. Diferența dintre cele patru metode a fost analizată cu testul Duncan cu scopul de a evidenția diferențele „semnificative” la un nivel de semnificație de $\leq 0,05$.

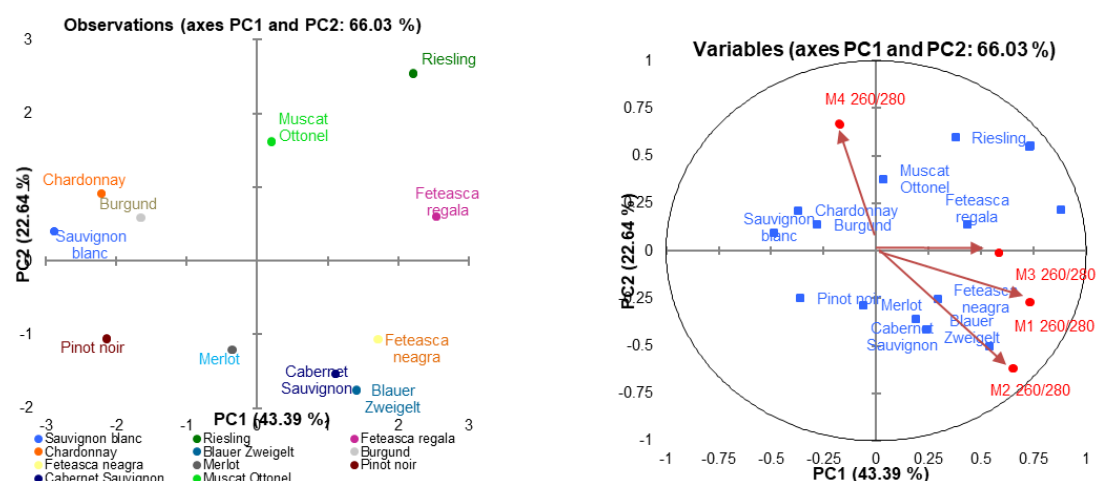


Fig. 104 Analiza discriminatorie după dintre metode (A) pe ADN-ul soiurilor de must (B)

Din figura 104 A, se observă că ADN-ul din musturile de Chardonnay, Sauvignon Blanc și Burgund sunt în același cadran, având particularități asemănătoare, iar din figura B sunt mai bine evidențiate, M1(Kit Qiagen), M 2 (Savazzini și Martinelli, 2006 modificată), metoda 3 (autohtonă).

În figura 105, sunt prezentate corelațiile liniare între metodele de determinare a ADN-ului cu puritatea acestuia, și concentrația ADN-ului obținut. Scorul este foarte bun de 68,10% (45,69% PC1 și 22,41% PC2). Sunt reprezentați ADN-ul soiurilor de

vin și puritatea acestuia, în funcție de metoda de determinare. Din figura 105 A, vinul își păstrează unele caractere cu mustul, diferența este la Feteasca Regală care se încadrează în cadranul 1 și metoda cea mai potrivită pentru determinare este M3. Soiurile roșii își păstrează foarte bine caracterele, metodele cele mai potrivite sunt M1, M2 și M4.

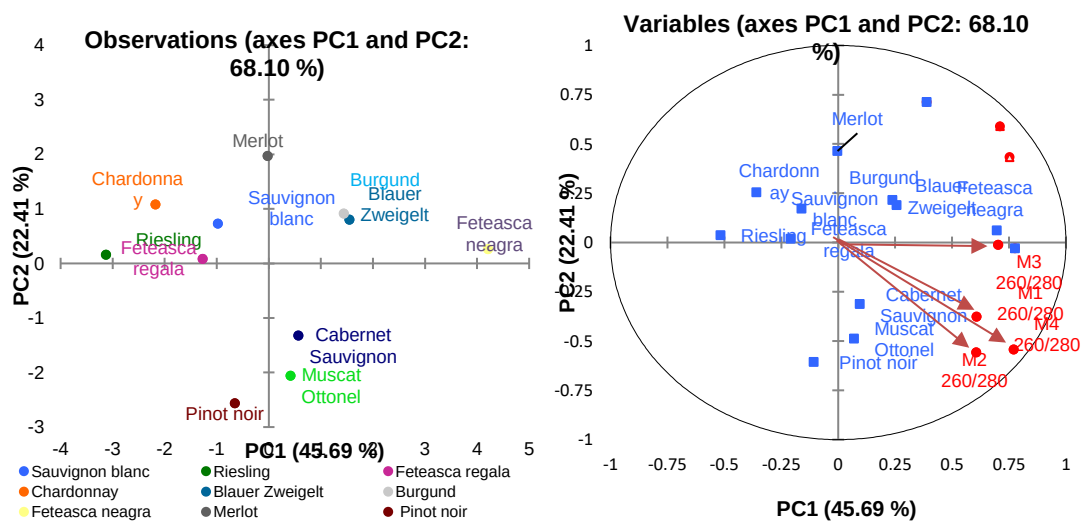


Fig. 105 Analiza discriminatorie după dintre metode (A) pe ADN-ul soiurilor de vin(B)

CAPITOLUL IV – CONCLUZII

Vinul este un produs alimentar foarte cunoscut, dar și ușor de falsificat, din această cauză studiul elementelor minerale, organice, compoziția polifenolică și compoziția elementară sunt instrumentele des folosite în autentificare și clasificarea vinurilor.

Analizele moleculare și de determinarea ADN –ului din vin reprezintă un instrument util pentru autentificarea și determinarea originii și a anului de producție al acestora. Studiul compoziției fenolice a vinului poate permite stabilirea unuia sau a mai multor biomarkeri specifici pentru un anumit tip soi.

Compoziția chimică și caracteristicile senzoriale ale vinului sunt puternic influențate de originea geografică și condițiile climatice, de sol, geografia plantațiilor de producție, expunerea la soare, gradul de maturare a strugurilor, impactul măsurilor agrotehnice, de tehnologia de vinificație, soiul de struguri și contribuția genetică a soiului de viță-de-vie, capacitatea sa de a acumula compuși cu un puternic efect aromatic în bobul de strugure și de a îl transfera în vin.

Conținutul de elemente, ce poate fi utilizat pentru a caracteriza vinurile prin originea lor geografică, mineralele fiind cele mai adecvate elemente pentru autenticitate și tipicitate, în funcție de originea geografică, deoarece acestea aduc o relație directă cu compoziția solului pe care sunt cultivate viței-de-vie. Analiza anumitor elemente din vinuri prezintă un interes deosebit datorită toxicității lor în cazul consumului excesiv și, de asemenea, a efectului pe care îl au asupra proprietăților organoleptice ale vinului. Prezența micro, macro și metalelor grele, pot influența procesul de vinificație, pot schimba gustul, dar și calitatea produsului final.

Investigațiile pe soiurile de vin analizate din anul de recoltă 2019 corelate cu condițiile climatice specifice acestui an au arătat că există o diferențiere clară pentru vinurile albe din podgoria Silagiu (Muscat Ottonel -16,33±0,01% vol și Feteasca Albă -15,11±0,01% vol) și centrul viticol Ștefănești (Fetească Albă -15,35±0,05% vol și Riesling Italian -14,55±0,03%vol). Pentru celelalte soiuri de vin provenite din celelalte podgorii studiate sunt valori specifice vinurilor albe.

Pentru vinurile roșii, concentrații alcoolice ridicate pentru anul de recoltă 2019 s-au constatat în centrul viticol Ștefănești, Pinot Noir (15,7±0,01%vol) și Merlot (15,6±0,03%vol), Feteasca Neagră (15,5±0,02%vol) din Babadag, Cabernet Franc 2019 (15,5±0,01% vol) din Drăgășani și podgoria Silagiu, soiul Burgund Mare – 16,53±0,01% vol.

Din punct de vedere extractiv anul de recoltă 2019 s-au determinat valori mai ridicate pentru vinurile roșii, acest parametru fiind corelat și cu tehnologia de vinificație folosită.

Pentru vinurile albe aciditatea totală se încadrează între valorile 4,00- 6,5, excepție făcând Riesling de Rihn cu o aciditate de 9,25 g/l acid tartric. Concentrația alcoolică și valori ridicate ale acidității asigură și o mai bună stabilitate și conservabilitate vinului obținut. Condițiilor pedo-climatice influențează și compoziția vinurilor, în cazul de față asupra acidității totale.

S-a constatat că conținutul de SO₂ liber, SO₂-total, azot primar NO₂ și azot amoniacal din vinuri depinde în primul rând de tehnologia de vinificație și mai puțin de condițiile pedo-climatice.

Conținutul în elementele K, Fe, Cu și Ca identificate în vin, sunt dependente de caracteristicile zonei geografice, dar conținutul de Cu și Fe mai depinde de sol și de tratamentele aplicate viței-de-vie și solului.

Pe baza analizei discriminatorii, din zonele geografice studiate pe soiurile de vin analizate, a rezultat în funcție de parametrii fizico-chimici, o similitudine între podgoriile Silagiu, Focșani și Babadag, aceeași observații pentru podgoriile Ștefănești și

Drăgășani se întrepătrund și cu zona Babadag. Totodată, valori mai specifice s-au observat valori pentru pogoria Târnave și Iași.

Dendrograma ierarhică pentru gruparea celor 35 de probe de vin alb redă, că cele două modele specifice de descriptori de interes, determină calitatea probelor de vin alb.

Dendrograma ierarhică pentru gruparea celor 35 de probe de vin roșu, redă trei modele specifice de descriptori de interes ce determină calitatea probelor de vin roșu. Prin analiza solurilor provenite din cele 4 zone viticol (centrul viticol Iași, Blaj, Ștefănești și podgoria Babadag) și corelând cu profilul chimic al vinurilor corespunzătoare acestor zone s-a constatat că unii parametri pot fi corelați cu tipul de sol, dar alții nu.

Pe baza determinărilor realizate cu ajutorul aparaturii specifice s-au obținut o serie de rezultate, ocazie cu care s-a constatat conținutul mic de metale grele din vin are drept cauză precipitarea acestora și eliminarea unei anumite procent din vin. O altă observație raportată la conținutul de Pb își are explicația în proximitate de A10 și zona industrială.

Analiza altor minerale Cr, Ni, Sr, Hg, Mn au indicat valori sub nivelul maxim de contaminare, conform prevederilor OIV, valabil pentru toate zonele geografice studiate. Prezența acestor minerale au un efect benefic în necesarul nutrițional al organismului. Așa cum era de așteptat conținutul de compuși polifenolici la vinurile roșii este mai mare față de vinurile albe. Prezența acestora crește proprietățile antioxidante ale vinului și de asemenea făcând precizarea că există o serie de hormoni ce pot amplifica conținutul de compuși polifenolici, specifici fructelor. Din punct de vedere al corelațiilor între compușii polifenolici totali la vinurile albe. În aceste cercetări, se observă un conținut mai ridicat de compuși polifenolici la vinurile roșii față de vinurile albe.

Pentru vinurile din recolta anului 2021 s-au constatat valori ridicate în polifenoli și prin urmare activitatea lor antioxidantă a fost mare.

La profilul polifenolic, se observă că cele mai abundente substanțe fenolice detectate în vinurile albe sunt la: Aligote din Babadag 2021, acid siringic ($103.71 \pm 2.12 \text{ mg/l}$) și acidul galic - $10.93 \pm 0.02 \text{ mg/l}$). La vinurile roșii acid siringic ($3129.48 \pm 70.71 \text{ mg/l}$) la vinul Burgund 2019 din Silagiu, acid galic ($168.47 \pm 1.41 \text{ mg/L}$) la vinul Pinot Noir 2021 din Ștefănești, (+)-catechine ($94.71 \pm 1.18 \text{ mg/L}$) la vinul Negru de Drăgășani 2021. În profilul fenolic din compoziția vinurilor albe, din același soi, s-a constatat diferențe pentru vinurile din zonele Ștefănești și Babadag, pe fiecare an.

Diferențierea vinurilor folosind profilul fenolic s-a realizat prin metoda statistică specifică PCA. Astfel analiza componentelor principale a relatat faptul că prima componentă principală (PC1) a explicat 26,61% din variabilitate și a doua componentă principală (PC2) a explicat 20,52% din variabilitate; împreună PC1 și PC2 explicând 47,12% din întreaga variabilitate a probelor de vin alb și sugerând o bună grupare, bazată pe profilul polifenolici al vinurilor albe.

Pentru selectarea celor mai eficiente metode de extracție a ADN-ului din probe de must și vin monovarietal, sunt importante concentrația extractului final în ADN și integritatea lui acestuia.

Dintre metodele testate modificate în laboratorul nostru, în cazul probelor de must monovarietal, cele mai bune rezultate s-au obținut cu metoda Savazzini și Martinelli (2006), iar în cazul probelor de vin monoclonal cu metoda recomandată de Ișci et al 2014.

Fiabilitatea metodelor de determinare a ADN-ului depinde foarte mult de puritatea acestuia și concentrația lui. Scorul este foarte bun la analiza discriminatorie a metodelor pentru determinarea ADN-ului și este de 68,10%.

După fermentare, vinul își păstrează unele caractere asemănătoare cu mustul. Există însă o diferență la soiul Feteasca Regală, care se încadrează în cadranul 1

(figura 105 B) și metoda cea mai potrivită pentru determinare este M3 (autohtonă). Soiurile roșii își păstrază foarte bine caracterele comparativ cu cea a musturilor din care sunt obținute, iar metodele cele mai potrivite pentru determinarea ADN-ului din vinurile roșii sunt M1, M2 și M4.

CAPITOLUL V- ORIGINALITATEA ȘI CONTRIBUȚII INOVATOARE ALE TEZEI, DIRECȚII ULTERIOARE DE URMAT ÎN CERCETARE

- S-a realizat un studiu complex foarte bine documentat cu privire la stadiul actual al cercetărilor privind metodele de certificare calitativă a vinurilor, raportat la metodică și legislația în vigoare;
- A fost realizată o evaluare din punct de vedere pedoclimatic și oenologic a celor 8 zone geografice din România supuse studiului;
- S-a făcut o detaliată prezentare a compoziției chimice a 70 de soiuri de vin vinurilor subliniind aportul pozitiv pe care îl are un consum moderat de vin, privind sănătatea și acțiunea protectivă asupra organismului, fundamentat pe studii și cercetări recente de specialitate;
- Determinarea micro-, macromineralementelor și metalelor grele din vin, și stabilirea unor corelații plecând de la o serie de particularități privind microclimatul, soiul etc.
- S-a ales și s-a folosit cele mai adecvate tehnici de analiză și control privind determinarea profilului elementar, pentru evaluarea *terroire*-ul vinului și în determinarea micro-, macromineralementelor și metalelor grele din vin;
- Determinarea tipicității și autenticității vinurilor a 70 de soiuri de vin din cele 8 zone geografice ale României, pe baza markerilor calitativi cu ajutorul profilului polifenolic;
- Utilizare tehnicilor moleculare de “Amprentarea vinurilor” în vederea determinării tipicității și autenticității acestora, folosind metode de extracție a ADN-ului, pe baza markerilor moleculari identificați;
- S-au realizat proceduri proprii de lucru, privind tehnica de extracție ADN-ului din vinul monovarietal;
- Prin realizarea obiectivelor asumate, s-a asigurat o completare a bazei de date privind “Amprentarea vinurilor” în general și pentru zonele viticole luate în studiu, în particular.

Rezultatele cercetărilor întreprinse în cadrul acestei teze de doctorat, au fost diseminate prin elaborarea și publicarea ca prim-autor a unui număr de 15 articole științifice dintre care, 12 publicate în jurnale indexate ISI (1- Q1, 2- Q2, 1- Q3 și 4- Q4); co-autor la 2 articole științifice publicate în jurnale indexate ISI; co-autor la publicarea a 5 lucrări științifice în reviste indexate în baze de date naționale și internaționale; prim-autor la 2 capitole de carte; am participat la 15 manifestări științifice internaționale.

Continuarea cercetărilor se poate realiza prin:

- ✓ Elaborarea de analize moleculare și de ADN și la alte soiuri de vinuri monovarietale;
- ✓ Elaborarea și realizarea de analize moleculare și de AND, la cupaje cunoscute provenite din soiuri diferite de vin, pentru a putea face o diferențiere a acestora și pentru a se asigura o autentificare a soiurilor cupajate;
- ✓ Studiarea și identificarea a altor markeri din vinuri, care să poată ajuta la o evaluare rapidă și exactă a autenticității soiurilor de vin;
- ✓ Stabilirea și a altor corelații, privind influența particularităților zonei de producere a vinurilor asupra calității și autenticității acestor vinuri.

CAPITOLUL VI – BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Agrimonti, C., Marmiroli, N., 2018 - PCR analysis of experimental and commercial wines by means of nuclear and chloroplast SSRs European Food Research and Technology <https://doi.org/10.1007/s00217-018-3121-5>
2. Alén-Ruiz, F., García-Falcón, M.S., Pérez-Lamela, M.C., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., 2009 - Influence of major polyphenols on antioxidant activity in Mencía and Brancellao red wines, Food Chemistry, Vol.113, 1, Pp. 53-60. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.07.038>
47. Bora F.D., Rîpanu, O., Donici, A., Bunea C.I., Pop N., Lung M.L., Popescu D., 2016 – Influence of micro-, macroelements and heavy metals on wine quality, Annals, Food Science and Technology, vol 17 (1). www.afst.valahia.ro
128. Geana, E.I., Popescu, R., Costinel, D., Dinca, O.R., Ionete, R.E., Stefanescu, I., Artem, V., Bala, C., 2016 - Classification of red wines using suitable markers coupled with multivariate statistic analysis, Food Chemistry 192, 1015-1024, <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.112>
129. Geana, E.I., Iordache, A.M., Ionete, R.E., 2011 – Analysis and quantification of trans-resveratrol in wine from Muntenia and Oltenia region, Romania, Proceeding of the 4rd International Symposium “New research in biotechnology” USAMV Bucharest, 174-183.
130. Geana, Elisabeta Irina; Marinescu, A.; Iordache, Andreea Maria; Sandru, Claudia; Ionete, Roxana Elena; Bala Camelia, 2014 – Differentiation of Romanian Wines on Geographical Origin and Wine Variety by Elemental Composition and Phenolic Components, Food Analytical Methods, <http://dx.doi.org/10.1007/s12161-014-9846-2>
131. Geana, E.I., Iordache, A.M., Ionete, R.E., Marinescu, A., Ranca, A., Culea, M., 2013 - Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis, Food Chem 138(2–3), 1125–1134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.11.104>
155. Faria, M.A., Magalhães, R. Ferreira M.A. Meredith C.P. Monteiro F.F., 2000 - Vitis vinifera must varietal authentication using microsatellite DNA analysis (SSR). J Agric Food Chem 48:1096–1100.
263. Onache, P.A., Bădulescu, A., Dumitru, A.M., Sumedrea, D.I., Popescu, C.F., 2021 – Comparison of some DNA extraction methods from monovarietal must and wines. journal Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca, Issue 2, Volume 49. <http://doi:10.15835/nbha12349>
259. OIV 2023 Statistical report on world viti-viniculture. <http://www.oiv.int/public/medias/6782/oiv-2022statistical-report-on-world-vitiviniculture>
260. OIV - [Organisation Internationale de la Vigne et du Vin. n.d. Compendium of international methods of analysis](http://www.oiv.int/public/medias/6782/oiv-2022statistical-report-on-world-vitiviniculture)
365. Tița, O., Onache, P.A., Geană, E.I., Ciucure, C.T., Sumedrea, D.I., Florea, A., 2025 - Phytochemical screening and antioxidant activities of white and red wines from different varieties and wine regions in Romania, Antioxidants, 14(5), 564. <https://doi.org/10.3390/antiox14050564>