



Școala doctorală de Științe Inginerești și Matematică

Domeniul de doctorat: Inginerie industrială

Teza de doctorat

**”Cercetări privind autentificarea produselor alimentare din materii
prime de origine vegetală”**

Rezumat

Conducător de doctorat

Doctorand

Prof.univ.dr.ing. Ovidiu Tița

Ing. Wilhelmine Claudia Nicoleta Andreșel (Sas)

Cuprins	2
Capitolul I	3
Scopul și obiectivele tezei de doctorat	
Capitolul II	4
Evaluarea componentei polifenolice, a antocianilor totali și a activității antioxidante	4
2.1. Materiale și metode	4
2.2. Rezultate, discuții, concluzii sucuri afine	4
2.3. Rezultate, discuții, concluzii vinuri albe	5
2.4. Rezultate, discuții, concluzii vinuri roșii	7
Capitolul III	8
Autentificarea sucurilor de afine, a vinurilor albe și roșii prin evaluarea profilului volatil	8
3.1. Materiale și metode	8
3.2. Rezultate, discuții și concluzii sucuri afine	10
3.3. Rezultate, discuții și concluzii vinuri albe	12
3.4. Rezultate, discuții și concluzii vinuri roșii	
Capitolul IV	15
Autentificarea sucurilor de afine, a vinurilor albe și roșii prin evaluarea compușilor fenolici	15
4.1. Materiale și metode	15
4.2. Rezultate, discuții, concluzii sucuri afine	17
4.3. Corelația între polifenoli, activitate antioxidantă, antociani totali și compușii fenolici din sucurile de afine	18
4.4. Rezultate, discuții, concluzii vinuri albe	19
4.5. Corelația între polifenoli, activitate antioxidantă, antociani totali și compușii fenolici din vinurile albe	20
4.6. Rezultate, discuții, concluzii vinuri roșii	22
4.7. Corelația între polifenoli, activitate antioxidantă, antociani totali și compușii fenolici din vinurile roșii	22
Capitolul V	23
Evaluarea profilului mineral și izotopic al sucurilor de afine, al vinurilor albe și al vinurilor roșii	23
5.1. Rezultate, discuții și concluzii privind profilul mineral al sucurilor de afine	23
5.2. Corelația între rapoartele izotopice și concentrațiile elementale din sucurile de afine	23
5.3. Rezultate, discuții și concluzii privind profilul mineral al vinurilor albe și roșii	24
5.4. Corelația între rapoartele izotopice și concentrațiile elementale din vinurile albe și roșii	26
Capitolul VI	27
Concluzii finale	27
Capitolul VII	30
Contribuții proprii și perspective de continuare a cercetărilor	30
Bibliografie selectivă	31

Capitolul I

Scopul și obiectivele tezei de doctorat

Prezenta teză de doctorat intitulată **”Cercetări privind autentificarea produselor alimentare din materii prime de origine vegetală”** își propune să realizeze un studiu privind aplicarea și personalizarea metodologiilor moderne de autentificare a sucurilor și vinurilor rezultate din afine și struguri proveniți din zona centrală a României. Lucrarea se axează pe două mari linii de cercetare: prima pe studiul documentar, Capitolul I explorând stadiul actual al cunoașterii, unde s-au aprofundat noțiuni generale despre suc de afine, vinuri albe și roșii, cel de al doilea capitol din această primă parte tratând tehnicile avansate de autentificare a produselor alimentare de origine vegetală. A doua parte este cea experimentală, care însumează aplicarea tehnicilor moderne de investigare a compoziției chimice și amprentare a produselor luate în studiu în vederea stabilirii autenticității lor. Astfel au fost evaluate componentele polifenolice, antocianii totali și activitatea antioxidantă a sucurilor de afine și a vinurilor albe și roșii selectate (Capitolul III), s-a realizat profilul lor volatil și compozițional stabilindu-se o serie de corelații între acești compuși (Capitolul IV). Capitolul V s-a axat pe evaluarea compușilor fenolici și corelațiile dintre aceștia și polifenoli, antociani totali și activitate antioxidantă. Evaluarea profilului mineral al sucurilor și al vinurilor a fost completat de analize izotopice care să conducă la stabilirea reperelor de autentificare ale acestora (Capitolul VI). Cercetările și studiile s-au efectuat pe parcursul anilor 2021-2025, mostrele de afine provenind de la Plantația ”Afine de cultură Sibiu”, iar vinurile de la Crama ”Villa Vinea” Mica/ Podgoria Târnavelor. Teza cuprinde 158 pagini, 69 figuri, 12 tabele, 318 referințe bibliografice, notații și anexe.

Scopul acestei lucrări este de a stabili o serie de criterii de autentificare ale produselor din afine de cultură din zona Sibiului și ale vinurilor albe și roșii provenite din Crama ”Villa Vinea”/ plaiul Viticol Mica, Podgoria Târnavelor.

Tema tezei de doctorat prezintă o importanță majoră prin faptul că stabilește în premieră repere concrete de autentificare a acestor produse prin metode moderne și performante. Studiile realizate în zonă sunt foarte reduse (Mica), chiar lipsesc (Sibiu), astfel că am considerat că este necesară o investigație majoră, de anvergură pe plantațiile din zonele de referință în scopul autentificării produselor, rezultatele obținute contribuind la completarea bazelor de date la nivel național.

În vederea realizării acestui scop s-au impus o serie de studii privind:

- *autentificarea sucurilor de afine și a vinurilor selectate prin stabilirea componentei polifenolice și a activității antioxidante
- *autentificarea sucurilor de afine și a vinurilor selectate prin stabilirea profilului volatil
- *autentificarea sucurilor de afine și a vinurilor selectate prin stabilirea compușilor fenolici reprezentativi
- *autentificarea sucurilor de afine și a vinurilor selectate luate în lucru prin utilizarea analizelor multielement și a izotopilor stabili
- *realizarea de corelații statistice între compuși și identificarea markerilor de autentificare în probele luate în studiu

Capitolul II

Evaluarea componentei polifenolice, a antocianilor totali și a activității antioxidante

2.1. Materiale și metode

În vederea stabilirii concentrației de polifenoli s-au selectat trei soiuri de afine: Spartan, un soi timpuriu, cu bob mare, aromat; Duke cu rod la jumătatea lui iulie, foarte prolific; Elliot, soi târziu cu fructe până la mijlocul lunii septembrie. Fructele recoltate din Plantația ”Afine de cultură Sibiu” au fost presate la rece, rezultând sucuri naturale care au fost ulterior investigate și notate după soiul din care provin. De la crama ”Villa Vinea” au fost selectate trei sortimente de vin alb (Chardonnay, Kerner, Gewürztraminer) și trei sortimente de vin roșu (Merlot, Pinot noir și Fetească neagră) recolta anului 2023.

Polifenolii totali au fost determinați prin metoda spectrofotometrică utilizând metoda Folin-Ciocalteu (Niculescu și colab. 2024).

Antocianii totali au fost determinați prin metoda spectrofotometrică (Niculescu și colab. 2024).

Capacitatea antioxidantă a sucurilor și a vinurilor albe și roșii a fost determinată prin metoda DPPH, TEAC, FRAP (Niculescu și colab. 2024).

2.2. Rezultate și discuții sucuri afine

După cum se observă în tabelul 1 sucurile din afine prezintă valori generoase de polifenoli și antociani. În funcție de soiul din care provine sucul polifenolii totali se situează la valori cuprinse între 823.34 ± 0.61 mg GAE/L (soiul Duke) și 587.12 ± 0.97 mg GAE/L (soiul Spartan)

Aceste valori pot constitui un reper pentru a stabili că sucurile sunt autentice și nu au suferit modificări din exterior.

Tabelul 1. Variația polifenolilor totali, a antocianilor totali și a activității antioxidante în cele trei sucuri de afine provenite din soiurile Spartan, Duke și Elliot

Analiză	Suc afine		
	Spartan	Duke	Elliot
Polifenoli totali (mg GAE/L)	587.12 ± 0.97	823.34 ± 0.61	729.49 ± 0.78
Antociani totali (mg C3GE/L)	389.65 ± 0.23	517.62 ± 0.19	416.27 ± 1.36
DPPH (%)	63	72	71
IC ₅₀ (μg/mL)	234.72	111.67	118.27
Activitate antioxidantă (mmol TE/L)	5.67	7.79	7.66
TEAC (μmol TE/L)	525.4 ± 2.7	612.4 ± 3.1	580.12 ± 1.3
FRAP (μmol TE/L)	631.7 ± 1.9	789.91 ± 1.5	701.0 ± 4.4

Valorile sunt exprimate ca medie a trei determinări $\pm$ deviere standard; mg GAE=miligrame echivalent acid galic/litru; mg C3GE/L= miligrame echivalent cianidin-3-glucozidă/litru; DPPH=radical 1,1'-difenyl-2-picrylhydrazyl; IC₅₀ (μg/mL)= Eficiența antioxidantă exprimată în micrograme/mililitru; mmol TE/L=milimol echivalent Trolox/litru; TEAC (μmol TE/L)=capacitatea antioxidantă a echivalentului Trolox exprimată în micromol echivalent Trolox /litru, FRAP=puterea antioxidantilor de a reduce ionii de fier, exprimată în micromol echivalent Trolox /litru; $p \leq 0.005$

Antocianii totali se acumulează în sucurile din afine la valori cuprinse între 389.65 mg C3GE/L și 517.62±0.19 mg C3GE/L, valori maxime fiind remarcate în cazul soiului Duke. În ceea ce privește activitatea antioxidantă măsurată prin metoda DPPH acesta variază între 72% (Duke) și 63% (Spartan). Eficiența antioxidantă IC₅₀ pentru sucul obținut din soiul Duke este maximă acesta prezentând cele mai scăzute valori (111.67 µg/mL), comparativ cu celelate două sucuri, activitatea totală antioxidantă ajungând la un maxim de 7.79 mmol TE/L.

Capacitatea maximă de a neutraliza radicalul ABTS+ îi revine sucului obținut din soiul Duke cu o valoare 612.4 ± 3.1 µmol TE/L, urmată de sucul Elliot (580.12 ± 1.3 µmol TE/L) și Spartan (525.4 ± 2.7 µmol TE/L).

Concluzii

-cele trei sucuri de afine sunt bogate în polifenoli, respectiv antociani ceea ce le conferă o activitate antioxidantă superioară.

-sucul provenit din soiul Duke prezintă polifenoli în cuantumul cel mai ridicat, fiind soiul cu cea mai bogată compoziție chimică și activitate antioxidantă în majoritatea indicatorilor analizați, sugerând un potențial superior pentru utilizare în industria alimentară și nutrițională.

-în contextul sucului de afine analizat, TEAC oferă o măsură standardizată a capacității antioxidante, arătând că sucul provenit din soiul Duke are cea mai puternică activitate antioxidantă.

2.3. Rezultate și discuții vinuri albe

În tabelul 2 se observă că vinurile albe provenite din Podgoria Târnavelor (Plaiul viticol Mica/Crama "Villa Vinea") prezintă o serie de însușiri specifice zonei, caracteristici care le pot diferenția față de vinuri provenite din alte regiuni.

Tabelul 2. Variația polifenolilor totali, a antocianilor totali și a activității antioxidante în probele de vin alb Chardonnay, Kerner, Gewürztraminer

Analiză	Vin alb		
	Chardonnay	Kerner	Gewürztraminer
Polifenoli totali (mg GAE/L)	258.72±1.03	228.31±1.11	345.19±1.72
Antociani totali (mg M3GE/L)	3.85±0.03	4.73±0.04	2.37±0.03
DPPH (%)	19	12	31
IC ₅₀ (µg/mL)	2.72	2.61	1.19
Activitate antioxidantă (mmol TE/L)	0.52	0.35	0.63
TEAC (µmol TE/L)	205.1±0.5	180.02±0.3	119.6±1.1
FRAP (µmol TE/L)	201.9±0.9	182.31±0.5	101.4±1.2

Valorile sunt exprimate ca medie a trei determinări± deviere standard; mg GAE=miligrame echivalent acid galic/litru; mg M3GE/L= miligrame echivalent malvidin-3-glucozidă/litru; DPPH=radical 1,1'-difenyl-2-picrylhydrazyl; IC₅₀ (µg/mL)= Eficiența antioxidantă exprimată în micrograme/mililitru; mmol TE/L=milimol echivalent Trolox/litru;

TEAC ($\mu\text{mol TE/L}$)=capacitatea antioxidantă a echivalentului Trolox exprimată în micromol echivalent Trolox /litru, FRAP=puterea antioxidantilor de a reduce ionii de fier, exprimată în micromol echivalent Trolox /litru; $p \leq 0.005$

Vinul Gewürztraminer are un conținut ridicat de polifenoli ($345.19 \pm 1.72 \text{ mg GAE/L}$), ceea ce sugerează că este mai bogat în compuși precum flavonoidele și acizii fenolici. Acești compuși pot contribui la complexitatea aromei și a gustului. Vinurile Kerner și Chardonnay prezintă niveluri mai scăzute de polifenoli ($228.31 \pm 1.11 \text{ mg GAE/L}$ respectiv $258.72 \pm 1.03 \text{ mg GAE/L}$), ceea ce poate implica un profil aromatic diferit sau o procesare care influențează extracția polifenolilor. Antocianii sunt pigmenți care influențează culoarea vinului, în special pentru vinurile roșii, dar și în vinurile albe în concentrații mai mici.

Deși vinul Kerner are cel mai mare conținut de antociani (4.73 mg M3GE/L), impactul asupra culorii în cazul vinurilor albe este mai puțin evident, dar aceștia pot să contribuie la capacitatea antioxidantă. Vinul Gewürztraminer are cel mai mic conținut de antociani (2.37 mg M3GE/L), ceea ce ar putea explica valorile mai mici pentru parametrii legați de culoare, dar nu afectează în mod direct activitatea antioxidantă totală.

Capacitatea de captare a radicalilor liberi (DPPH) Gewürztraminer (23%) prezintă o activitate ridicată, ceea ce confirmă contribuția compușilor fenolici și a altor antioxidanți. Diferențele între vinuri (Chardonnay – 19%, Kerner – 12%) reflectă atât compoziția chimică, cât și posibile variații în metoda de vinificare.

Activitatea antioxidantă totală (mmol TE/L) integrează efectele tuturor compușilor antioxidanți: vinul Gewürztraminer domină (0.63 mmol TE/L), confirmând că profilele sale fenolice oferă protecție împotriva oxidării. Vinul Kerner (0.35 mmol TE/L) prezintă cea mai mică activitate antioxidantă, ceea ce ar putea fi explicat printr-un conținut mai scăzut de polifenoli și antioxidanți specifici.

Concluzii

-vinul Gewürztraminer, cu cel mai mare conținut de polifenoli, are și cea mai bună activitate antioxidantă conform IC_{50} și DPPH. Acest lucru subliniază importanța cantității de polifenoli pentru proprietățile antioxidante.

-vinul Kerner, deși are un conținut moderat de polifenoli, este mai puțin eficient în captarea radicalilor liberi (DPPH) și prezintă o activitate totală scăzută. Deși antocianii sunt prezenți în cantități diferite, nu sunt singurii responsabili pentru activitatea antioxidantă.

-vinul Gewürztraminer, cu cele mai mici valori pentru antociani, este cel mai performant antioxidant datorită altor polifenoli activi. Diferențele între testele TEAC și FRAP vs. DPPH arată că activitatea antioxidantă depinde de mecanismul de acțiune și de interacțiunile dintre compușii activi.

Astfel se poate afirma că vinul Gewürztraminer se evidențiază ca având cele mai bune proprietăți antioxidante, sugerând o concentrație echilibrată de compuși fenolici eficienți. Vinurile Chardonnay și Kerner au profile diferite, cu avantaje în alte aspecte chimice.

2.4. Rezultate și discuții vinuri roșii

Deși Podișul Transilvaniei, cu podgoriile lui este renumit pentru vinurile albe, se încearcă tot mai frecvent aclimatizarea de soiuri roșii, în contextul unor schimbări climatice constatate în ultimii ani. Vinurile roșii obținute în aceste areale sunt tipice, specifice datorită microclimatului, a compoziției solului, în general a factorilor diferiți comparativ cu alte podgorii. Parametrii analizați pot oferi date prețioase în validarea vinurilor din zonă și în sesizarea eventualelor fraude.

Tabelul 3. Variația polifenolilor totali, a antocianilor totali și a activității antioxidante în probele de vin roșu Merlot, Pinot noir și Fetească neagră

Analiză	Vin		
	Merlot	Pinot noir	Fetească neagră
Polifenoli totali (mg GAE/L)	2328.34±1.18	2539.19±1.07	2814.22±1.21
Antociani totali (mg M3GE/L)	423.32±0.73	477.77±0.84	526.33±0.72
DPPH (%)	68	75	84
IC ₅₀ (μg/mL)	228.12	196.45	115.32
Activitate antioxidantă (mmol TE/L)	7.47	9.32	12.92
TEAC (mmol TE/L)	10.18±0.51	12.02±0.29	13.62±1.16
FRAP (mmol TE/L)	10.97±0.83	12.39±0.47	13.45±1.22

Valorile sunt exprimate ca medie a trei determinări± deviere standard; mg GAE=miligrame echivalent acid galic/litru; mg M3GE/L= miligrame echivalent malvidin-3-glucozidă/litru; DPPH=radical 1,1'-difeny-2-picrylhidrazil; IC₅₀ (μg/mL)= Eficiența antioxidantă exprimată în micrograme/mililitru; mmol TE/L=milimol echivalent Trolox/litru; TEAC (milimol TE/L)=capacitatea antioxidantă a echivalentului Trolox exprimată în milimol echivalent Trolox /litru, FRAP=puterea antioxidantilor de a reduce ionii de fier, exprimată în milimol echivalent Trolox /litru; p≤0.005

Diferența semnificativă între Fetească Neagră și Merlot (aproape 500 mg GAE/L) sugerează că vinurile din soiul Fetească Neagră pot fi mai valoroase din punct de vedere nutrițional și al îmbătrânirii oxidative. Creșterea concentrației de antociani din vinul Fetească Neagră poate fi corelată cu o rezistență mai mare la degradarea culorii și o potențială preferință a consumatorilor pentru vinurile din această varietate. Raportul dintre antociani și polifenoli sugerează că în vinul Fetească Neagră, o proporție mai mare a polifenolilor totali este reprezentată de antociani, amplificând contribuția lor specifică la aspect și la beneficiile antioxidante.

Există o corelație pozitivă semnificativă între polifenoli totali și capacitatea antioxidantă (TEAC, FRAP, DPPH).

Concluzii

- vinul Merlot prezintă cel mai scăzut profil antioxidant
- vinul Pinot Noir relevă performanțe intermediare, echilibrând conținutul de compuși bioactivi cu versatilitatea gustului.
- vinul Fetească Neagră se remarcă prin superioritatea chimică și antioxidantă care o face potrivită pentru piața premium și pentru consumatorii interesați de beneficiile pentru sănătate.

Capitolul III

Autentificarea sucurilor de afine, a vinurilor albe și roșii prin evaluarea profilului volatil

3.1. Materiale și metode

În vederea determinării compușilor volatili s-au luat în lucru probele din sucurile de afine (Spartan, Duke, Elliot), din vinurile albe (Chardonnay, Kerner, Gewürztraminer) și roșii (Merlot, Pinot noir și Fetească neagră)

Metoda utilizată a fost cea descrisă de Popescu și colab. (2024), prin gaz-cromatografie cu un detector de masă/ trei cvadrupol (Nexis GC-2030 GCMS-TQ8050NX, Shimadzu, Kyoto, Japonia).

3.2. Rezultate și discuții sucuri afine

Urmărind suma alcoolilor superiori (Figura 1/a) se observă că sucul Duke prezintă cea mai mare concentrație (6266.82 $\mu\text{g/L}$), iar concentrațiile de acizi grași volatili sunt foarte reduse pentru toate sortimentele, sucul Duke având cea mai scăzută valoare (5.42 $\mu\text{g/L}$).

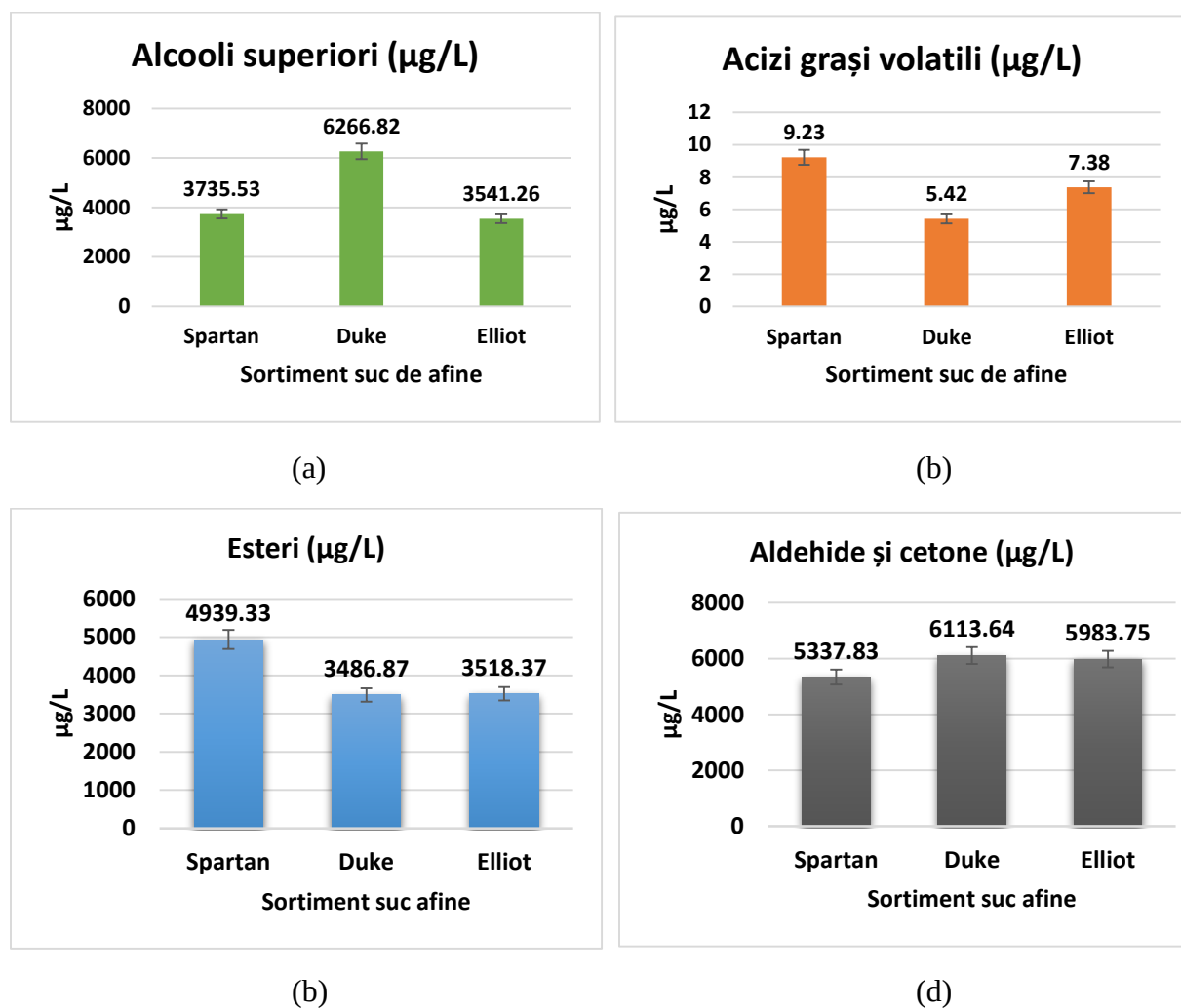


Figura 1. Distribuția compușilor volatili pentru fiecare sortiment de suc de afine (sume alcoolii superiori, acizi grași volatili, esterii, aldehide și cetone)

Sumele de esteri obținute sugerează potențialul aromatic al sucurilor, astfel remarcându-se Spartan cu cea mai mare concentrație (4939.33 $\mu\text{g/L}$); sucurile Duke (3486.87 $\mu\text{g/L}$) și Elliot (3518.37 $\mu\text{g/L}$) sunt comparabile, dar concentrațiile de esteri sunt semnificativ mai scăzute decât în sucul Spartan (Figura 1/c). Suma aldehydelor și cetonelor în sucul Duke conduce cu o valoare ridicată (6113.64 $\mu\text{g/L}$), ceea ce indică o contribuție importantă la caracterul aromatic general pe când în Elliot (5983.75 $\mu\text{g/L}$) și Spartan (5337.83 $\mu\text{g/L}$) se observă valori apropiate.

Din punct de vedere statistic (Figura 2) sucul Duke are o dispersie mai mică decât sucul Spartan, ceea ce sugerează că profilul său este mai uniform. Valoarea mediană arată concentrația mediană a compușilor, pe când diferențele între mediane reflectă nivelurile generale ale compușilor.

Astfel se observă că medianele pentru sucul Spartan sunt mai mari decât cele ale sucului Duke, acest lucru sugerând o compoziție mai bogată pentru anumite categorii de compuși. În cazul prezentat nu s-au înregistrat valori extreme (outliers), adică puncte aflate în afara whisker-elor care sugerează concentrații semnificativ diferite față de restul datelor.

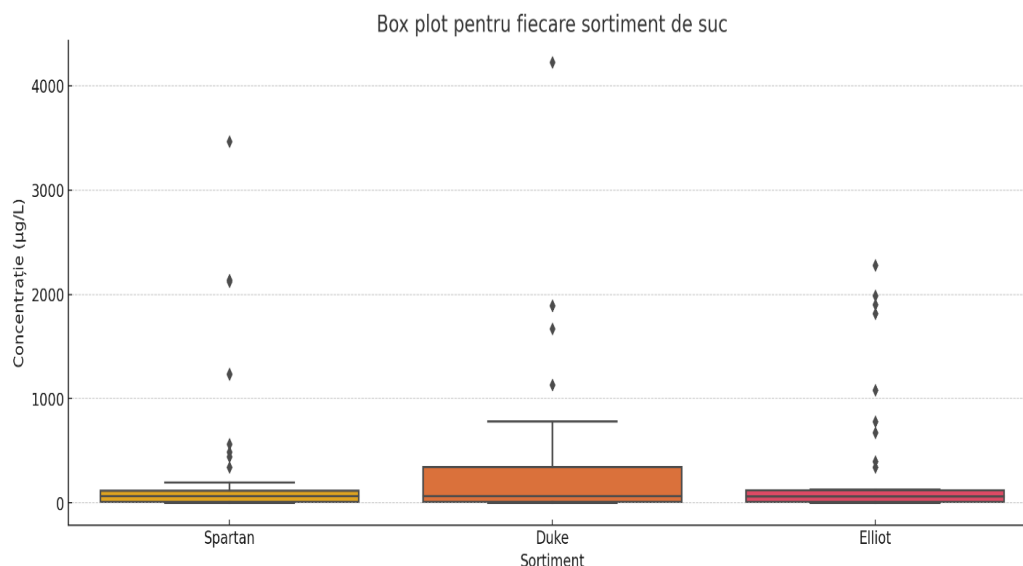


Figura 2. Reprezentarea dispersiei concentrațiilor compușilor pentru fiecare sortiment (box plot)

Matricea de corelație (Figura 3) reflectă gradul de asociere liniară între cele trei sortimente de suc pe baza concentrației compușilor volatili.

Se observă că apar valori ridicate ale corelației (aproape de 1) ceea ce indică o compoziție foarte asemănătoare între sortimente, în acest caz fiind vorba de sortimentele Spartan și Duke (0.9).

Valorile scăzute sau negative indică lipsa unei asocieri puternice, lucru care demonstrează compoziția diferită a sortimentelor.

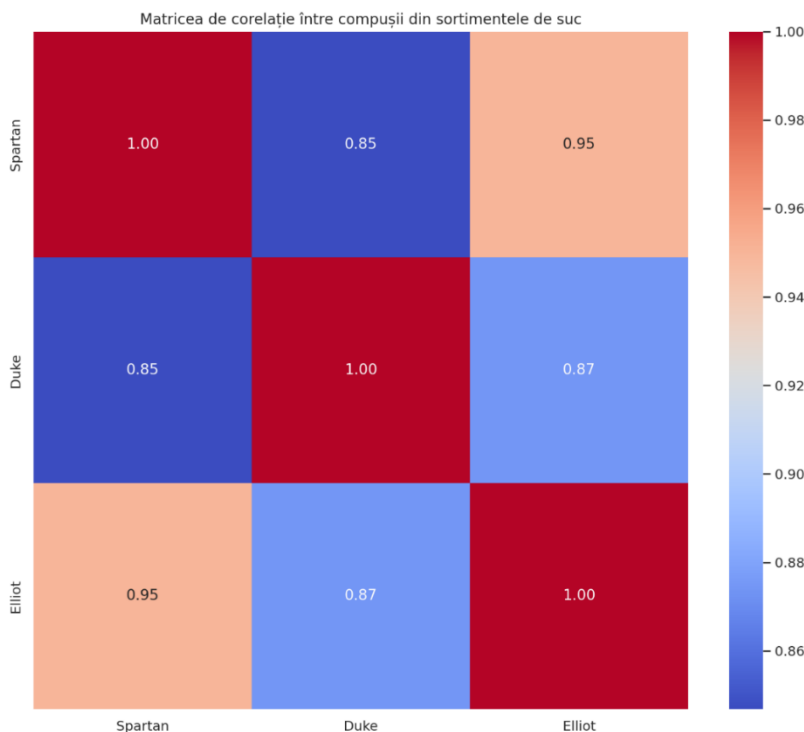


Figura 3. Matricea de corelație între compuși sortimentelor de suc

Concluzii

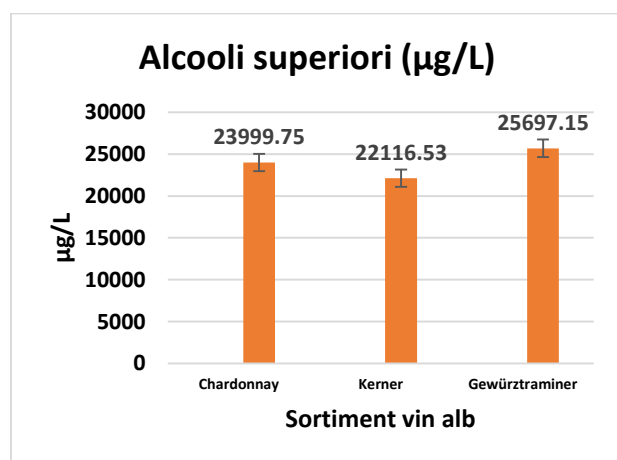
- sucul Duke conține cei mai mulți alcooli superiori și cetone ceea ce ar putea intensifica aromele sale florale.
- sucul Spartan este sortimentul cel mai bogat în esteri, ceea ce îi conferă un profil olfactiv mai fructat.
- sucurile Duke și Elliot au un profil aldehydic mai complex, ceea ce le poate conferi arome mai verzi și proaspete.
- sucul Elliot oferă o prezență echilibrată a compușilor, cu accent pe aldehide, ceea ce îi conferă un caracter proaspăt și ușor citric.
- compușii terpenici contribuie la caracteristicile aromatice specifice ale sucurilor de afine, oferind arome florale, citrice sau proaspete.
- diferențele absolute față de medie arată unicitatea fiecărui sortiment.

3.3. Rezultate și discuții vinuri albe

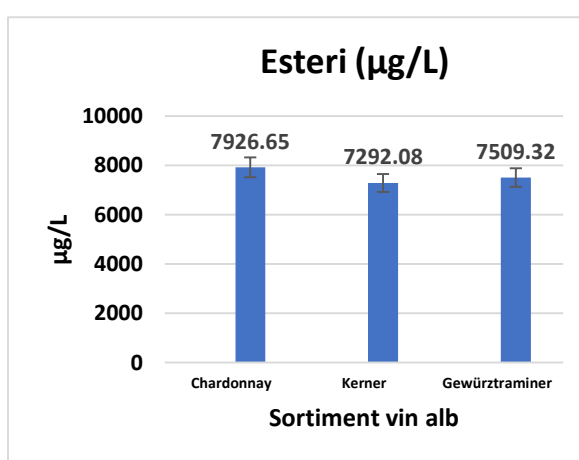
Vinul Gewürztraminer prezintă cea mai mare concentrație totală de alcooli superiori (25697.15 $\mu\text{g/L}$), urmat de Chardonnay (23999.75 $\mu\text{g/L}$) și Kerner (22116.53 $\mu\text{g/L}$). Acești compuși contribuie semnificativ la complexitatea aromatică și corpul vinurilor. Concentrațiile mai ridicate în Gewürztraminer pot explica profilul său aromatic distinct. Valorile pentru esteri sunt similare între cele trei soiuri, cu mici diferențe: vinul Chardonnay (7926.65 $\mu\text{g/L}$) prezintă o concentrație maximă. Vinurile Kerner și Gewürztraminer au concentrații comparabile, 7292.08 $\mu\text{g/L}$ și 7509.32

$\mu\text{g/L}$. Esterii sunt responsabili pentru aromele fructate și florale. Concentrațiile mai mari în vinul Chardonnay pot contribui la notele sale caracteristice mai fructate. Se observă că acizii grași volatili prezintă o concentrație maximă în vinul Gewürztraminer (5583.38 $\mu\text{g/L}$), urmat de vinul Kerner (5472.09 $\mu\text{g/L}$) și vinul Chardonnay (5139.38 $\mu\text{g/L}$). Acești compuși influențează gustul și stabilitatea microbiologică a vinurilor. Vinul Gewürztraminer, având valori mai mari, ar putea prezenta un echilibru gustativ mai complex. În ceea ce privește concentrația de aldehide și cetone vinul Kerner se situează la o concentrație ușor mai ridicată (1276.07 $\mu\text{g/L}$), urmată de vinul Chardonnay (1233.23 $\mu\text{g/L}$) și Gewürztraminer (1219.56 $\mu\text{g/L}$). Acești compuși contribuie la notele ușor oxidate și caracteristicile unice ale fiecărui vin. Diferențele sunt relativ mici, indicând influențe similare în profilul aromatic.

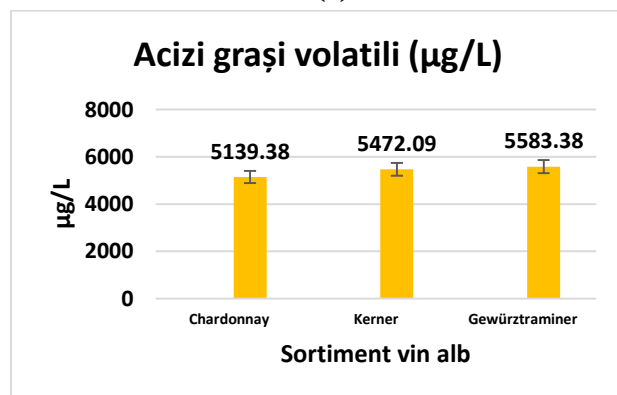
Vinul Chardonnay prezintă cea mai ridicată concentrație de lactone (1011.58 $\mu\text{g/L}$), ceea ce îi conferă note lactice sau de caramel pe când vinul Gewürztraminer are valori intermediare (866.39 $\mu\text{g/L}$), iar vinul Kerner cea mai mică valoare (543.51 $\mu\text{g/L}$). Lactonele sunt asociate cu caracteristici cremoase și vanilate, fiind mai proeminente în Chardonnay.



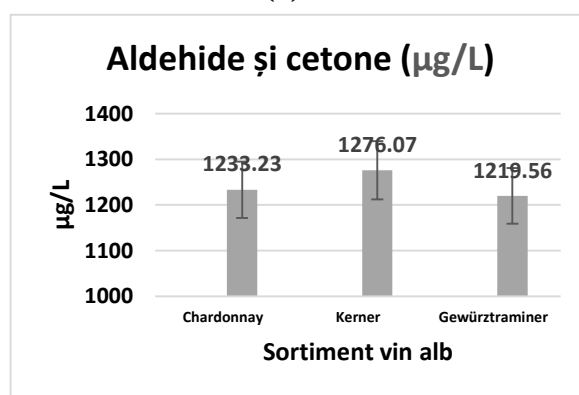
(a)



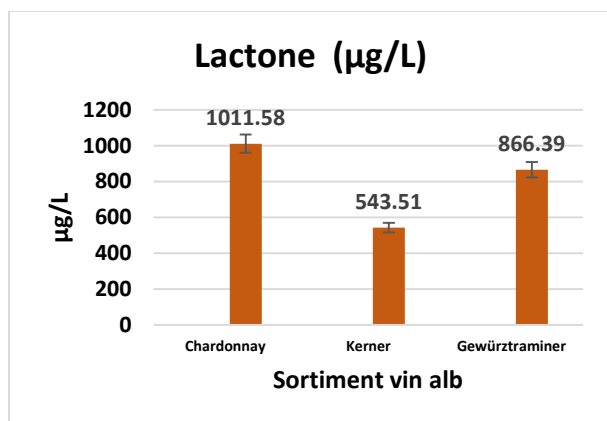
(b)



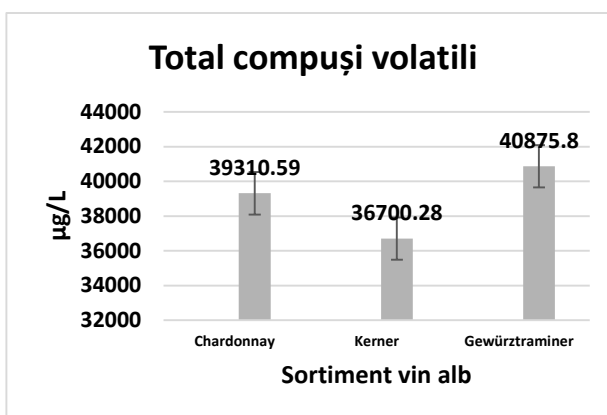
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4. Cuantumul total de alcooli superiori (a), esterii (b), acizi grași volatili (c), aldehide și cetone (d), lactone (e) și suma finală (f) a compușilor volatili identificați în sortimentele de vin alb Chardonnay, Kerner, Gewürztraminer

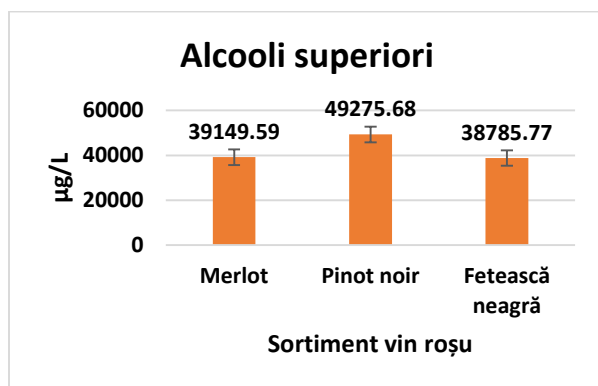
Concluzii

- vinul Gewürztraminer se remarcă printr-un profil intens floral și fructat, amplificat de alcoolii superiori și esterii.
- vinul Chardonnay are o bază mai echilibrată între floral și fructat.
- vinul Kerner se concentrează pe un caracter floral puternic, cu o ușoară aciditate.
- fiecare sortiment de vin are un compus dominant unic care contribuie semnificativ la caracterul său distinct.
- vinul Gewürztraminer iese în evidență prin concentrații generale mai mari de compuși aromatici.
- vinul Chardonnay oferă un profil mai cremos.
- vinul Kerner se distinge prin echilibru floral și aciditate.

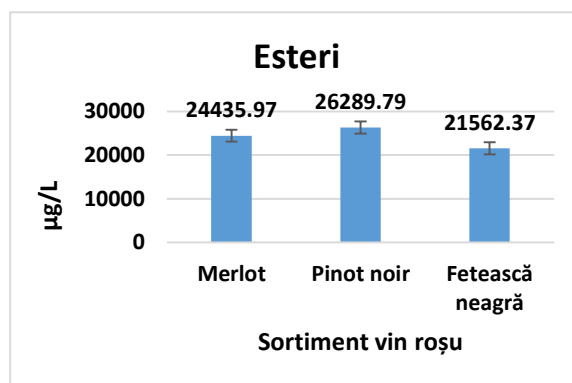
3.4. Rezultate și discuții vinuri roșii

În figura 5 se observă valorile totale de compuși volatili cuantificate în cele trei sortimente de vin roșu. Astfel alcoolii superiori (a) s-au cuantificat la valori maxime în vinul roșu Pinot Noir (49275.68 µg/L), urmat de vinul Merlot și Fetească neagră. Esterii (b) au prezentat un cumul maxim în vinul Pinot Noir (26289.79 µg/L), urmat de vinul Merlot și Fetească neagră. Cele mai semnificative valori totale de acizi grași volatili (c) se observă în cazul vinului roșu Merlot unde ajung la 5984.75 µg/L, minime totale valorice fiind remarcate în cazul vinului Pinot Noir de 5516.32 µg/L. Totalul aldehidelor și cetonelor (d) se acumulează la un total maxim de 8871.79 µg/L în cazul vinului Pinot noir, acestea conferind note specifice acestuia. Lactonele (e) caracterizează tot vinul Pinot noir (9064,99 µg/L), implicându-se în formarea de arome vanilice, suave, mătăsoase. Totalul compușilor volatili cuantificați în cele trei vinuri roșii (f) se ridică la

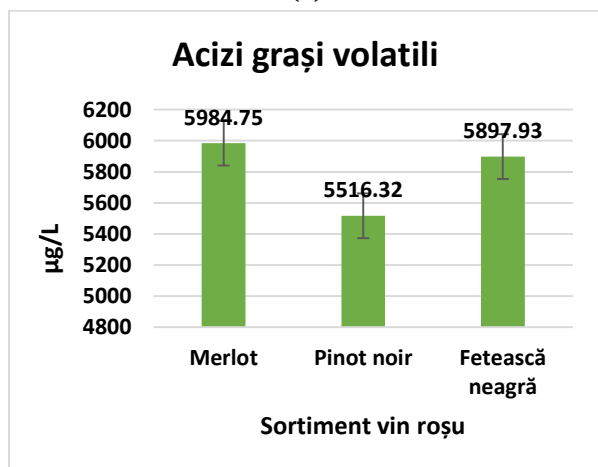
valori care acordă acestor vinuri calități aromatice remarcabile aceștia fiind cuprinși între 99018.57 $\mu\text{g/L}$ pentru Pinot Noir și 81320.35 $\mu\text{g/L}$ pentru Fetească Neagră.



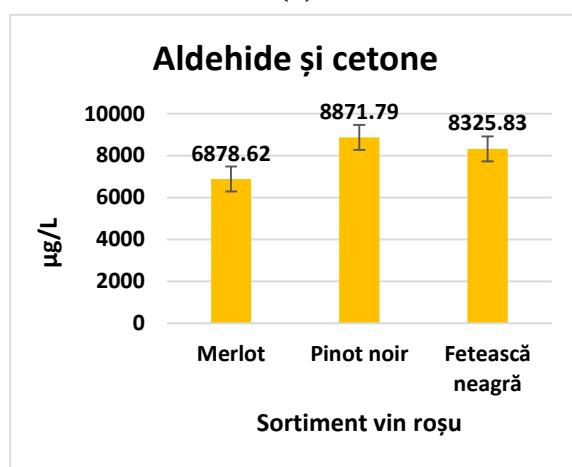
(a)



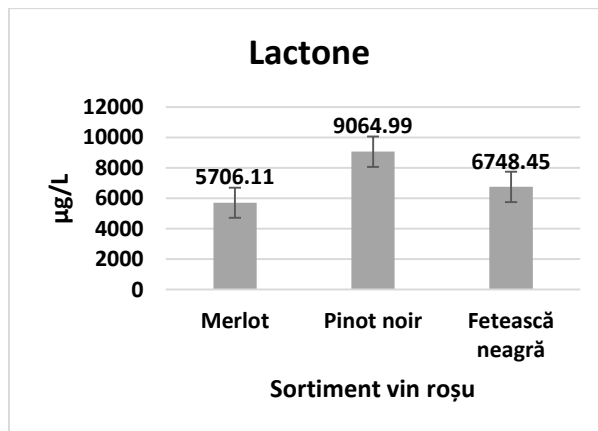
(b)



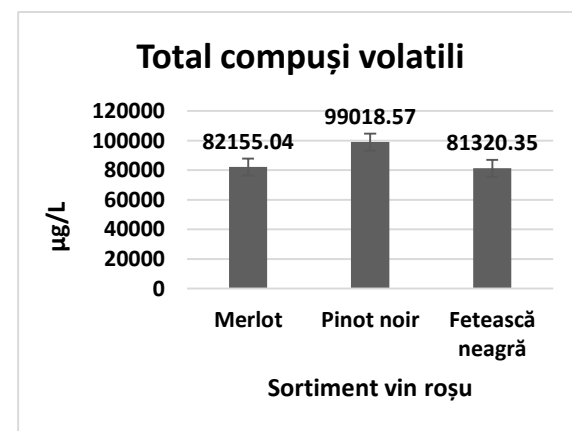
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 5. Cuantumul total de alcooli superiori (a), esterii (b), acizi grași volatili (c), aldehide și cetone (d), lactone (e) și suma finală (f) a compușilor volatili identificați în sortimentele de vin roșu Merlot, Pinot Noir, Fetească Neagră

Din punct de vedere statistic s-a constatat că vinul Pinot Noir are, în medie, cea mai mare concentrație de compuși volatili, urmat de vinurile Merlot și Fetească Neagră, iar concentrațiile variază semnificativ (deviații standard ridicate), ceea ce indică o diversitate mare a compușilor între și în cadrul claselor. Distribuția minimă apare cu valoare 0 iar cea maximă de peste 19.000 $\mu\text{g/L}$ (ethyl acetate pentru vinurile Merlot și Pinot Noir). Rezultatele analizei ANOVA pentru fiecare clasă de compuși indică faptul că toate indică valori $p > 0.05$, ceea ce sugerează că diferențele între sortimentele de vin (Merlot, Pinot Noir, Fetească Neagră) nu sunt semnificative statistic pentru niciuna dintre clasele principale de compuși volatili. Acest rezultat ar putea fi influențat atât de variabilitatea ridicată în interiorul fiecărei clase, ceea ce diluează diferențele și de limitări ale setului de date sau lipsa unor factori suplimentari care să fie analizați.

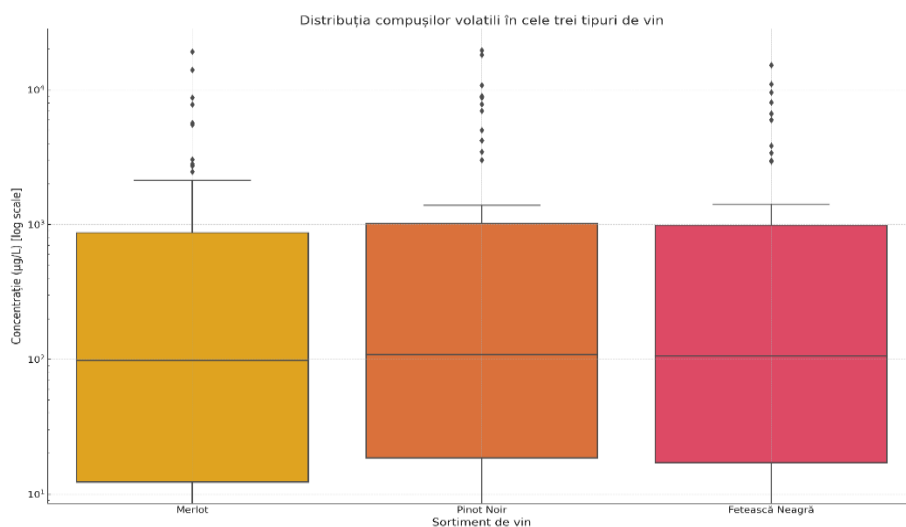


Figura 6. Distribuția concentrațiilor compușilor volatili pentru cele trei sortimente de vin (Merlot, Pinot Noir și Fetească Neagră)

Concluzii

- vinul Pinot Noir este caracterizat de concentrații ridicate de alcooli superiori, esteri și lactone, contribuind la un profil aromatic bogat, floral, fructat și dulce.
- vinul Fetească Neagră prezintă valori ridicate la compuși care adaugă note vegetale, de vanilie și textură cremoasă.
- vinul Merlot se remarcă prin echilibru, cu valori mai moderate și note fructate mai ușoare, completate de o aciditate plăcută.

Capitolul IV

Autentificarea sucurilor de afine, a vinurilor albe și roșii prin evaluarea compușilor fenolici

4.1. Materiale și metode

În vederea evaluării compușilor fenolici s-au luat în lucru probele descrise în capitolele precedente și anume sucuri naturale din soiul Spartan, Duke și Elliot, fructele pentru suc provenind din Plantația ”Afine de cultură Sibiu”. De la crama ”Villa Vinea” au fost selectate trei sortimente de vin alb (Chardonnay, Kerner, Gewürztraminer) și trei sortimente de vin roșu (Merlot, Pinot noir și Fetească neagră) recolta anului 2023. Reactivii utilizați în analizele cromatografice au fost de calitate HPLC sau cu grad analitic (>99%) și au provenit de la Carl Roth GmbH Co. (Karlsruhe, Germania). Identificarea și cuantificarea compușilor fenolici s-a realizat prin aplicarea metodei descrise de Cristea și colab. (2024) ușor modificată, utilizând un echipament HPLC Agilent 1200 (Agilent Technologies, CA, USA) cuplat cu un detector PDA, degazor, pompă de injecție cuaternară automată.

4.2. Rezultate și discuții suc afine

S-au identificat și cuantificat 38 de compuși fenolici, compuși care caracterizează sucurile de afine provenite din Plantația Sibiu. Acizii fenolici se caracterizează prin concentrații semnificative de acid galic și acid clorogenic (Figura 7), cu valorile absolute de acid ferulic, acid sinapic, vanilic și trans-cinamic scăzute pentru toate sortimentele.

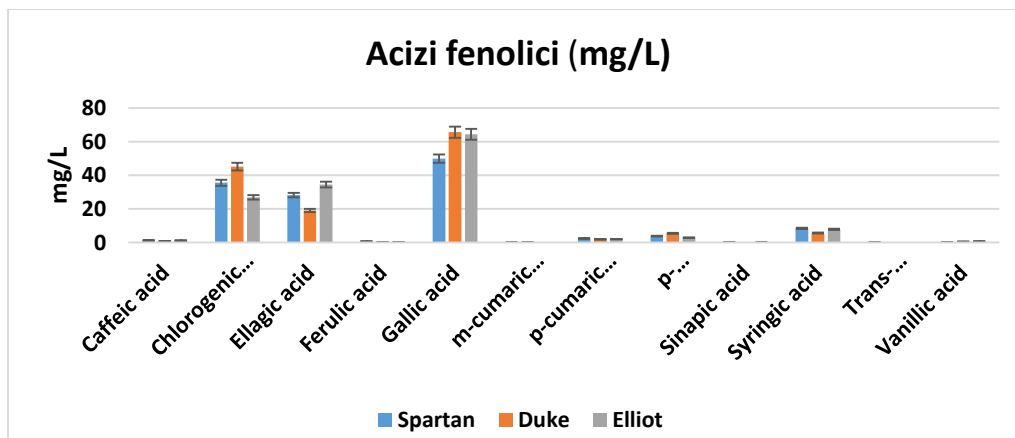


Figura 7. Concentrația acizilor fenolici în cele trei sucuri de afine Spartan, Duke, Elliot

În figura 8 se observă că flavonolii sunt prezenți în aceste sucuri, prin rutin care prezintă o valoare maximă în sortimentul Elliot (12.36 mg/L) și un minim în sucul Spartan (8.75 mg/L).

Un compus valoros este și quercetin-3-glucoside a cărei valoare este semnificativ mai ridicată în sucul Spartan (14.88 mg/L) comparativ cu sucurile Duke și Elliot, iar kaempferol-3-glucoside prezintă cea mai mare concentrație în sucul Elliot (3.77 mg/L) și cea mai redusă în sucul Duke (1.08 mg/L).

Din punct de vedere al flavanolilor se observă că (+)-catechin este cel mai abundent în sucul Duke (31.12 mg/L) și cel mai scăzut în sucul Spartan (17.24 mg/L, epicatechin urmează un model similar, cu cea mai mare valoare în sucul Duke (10.22 mg/L, iar epicatechin-gallate este cel mai ridicat în sucul Spartan (6.76 mg/L).

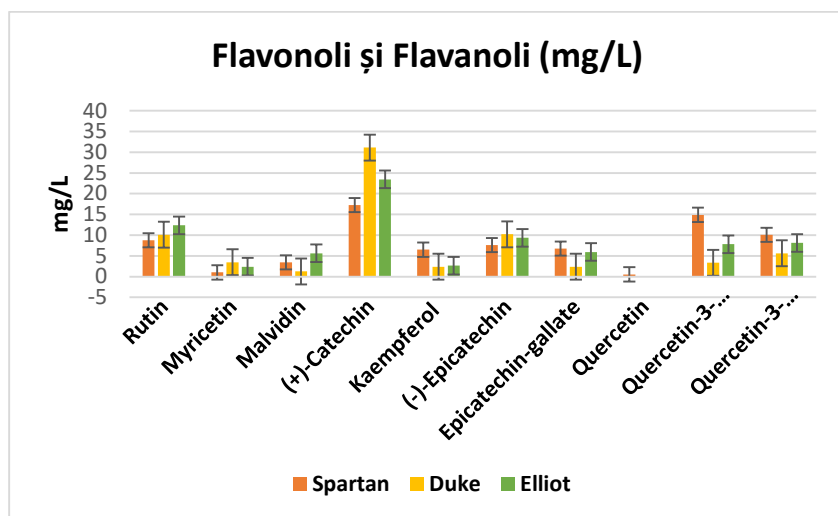


Figura 8. Concentrația flavonolilor și a flavanolilor în cele trei sucuri de afine Spartan, Duke, Elliot

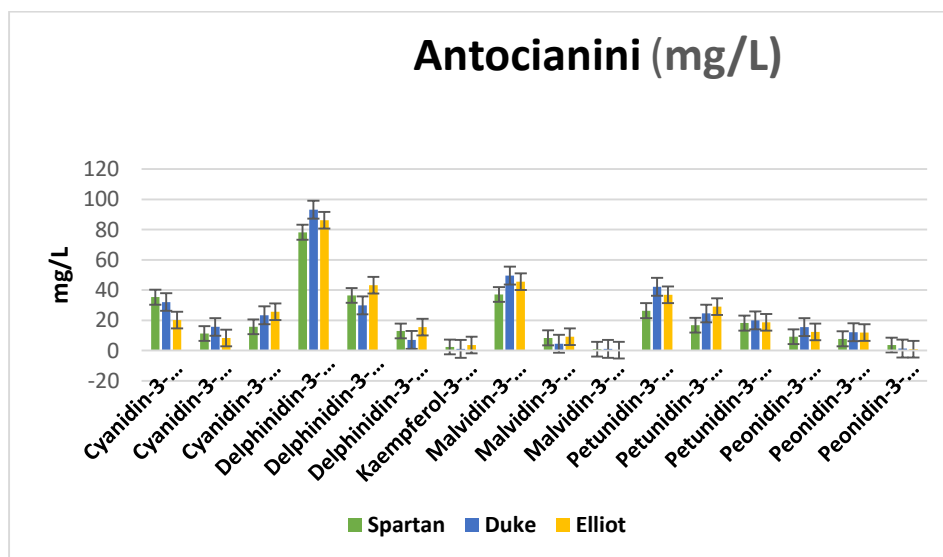


Figura 9. Concentrația antocianinilor în cele trei sucuri de afine Spartan, Duke, Elliot

Antocianinii (Figura 9.) se remarcă prin valori generoase, în special prin delphinidin-3-glucoside care este cel mai concentrat compus din această clasă, cu valoarea maximă în sucul Duke (93.24 mg/L) și minimă în sucul Spartan (78.28 mg/L). Cyanidin-3-glucoside prezintă valoarea cea mai ridicată în sucul Spartan (35.35 mg/L) comparativ cu celelalte sortimente, iar Malvidin-3-glucoside prezintă valori maxime în sucul Duke (49.54 mg/L). Sucul Duke prezintă cea mai

ridică concentrație totală de compuși fenolici (643.08 mg/L), urmat de sucul Elliot (626.87 mg/L) și Spartan (564.50 mg/L).

Concluzii

-sucul Duke excelează la majoritatea compușilor fenolici, având concentrații maxime la multe dintre substanțele analizate, cu concentrații ridicate de antocianini și flavanoli, ceea ce îl face ideal pentru beneficii antioxidante și culoare intensă.

-sucul Elliot are valori mai echilibrate, însă se remarcă prin ellagic acid și anumiți antocianini, precum delphinidin-3-galactoside.

-sucul Spartan are valori mai reduse comparativ cu celelalte două sortimente, dar rămâne competitiv în cazul unor compuși specifici, precum quercetin-3-glucoside.

4.3. Corelația între polifenoli, activitate antioxidantă, antociani totali și compușii fenolici din sucurile de afine

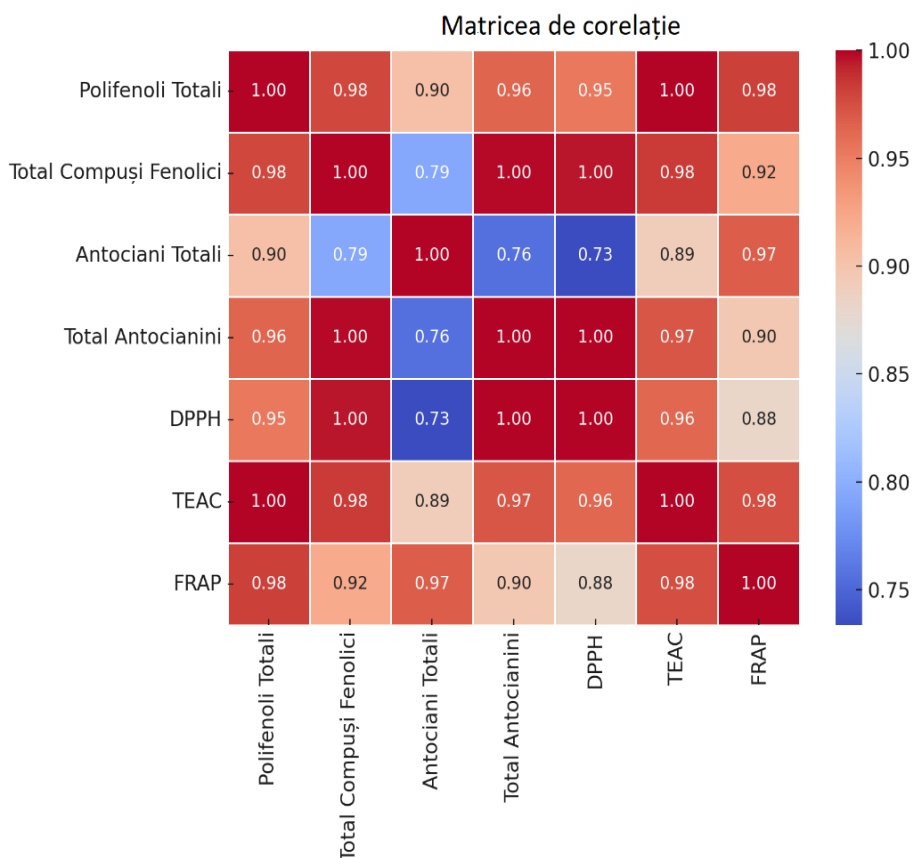


Figura 10. Matricea de corelație a polifenolilor, a activității antioxidante, a antocianilor totali și a compușilor fenolici din sucurile de afine

Există o corelație foarte puternică între polifenoli totali și compușii fenolici totali, precum și între activitatea antioxidantă (DPPH, TEAC, FRAP) și compușii fenolici totali. În matricea de corelație valorile mai apropiate de 1 indică o corelație puternică între variabile, legătura dintre polifenolii totali, antociani, activitatea antioxidantă și compușii fenolici fiind relevantă. Sucul Duke are cele mai ridicate concentrații de polifenoli, antociani și activitate antioxidantă, iar sucul Spartan cele mai reduse. Valorile individuale ale compușilor fenolici și antocianinilor sunt în concordanță cu valorile totale ale polifenolilor și activității antioxidante confirmând o corelație pozitivă între aceste seturi de date.

4.4. Rezultate și discuții vinuri albe

Făcând o comparație între sortimentele de vin se poate afirma că vinul Gewürztraminer prezintă cele mai mari concentrații totale de acizi fenolici (89.15 mg/L) ceea ce îi conferă o complexitate aromatică superioară, susținută de varietatea și cantitatea acizilor fenolici, sugerând un profil mai complex care îi poate influența corpolența, gustul și calitățile senzoriale (Figura 11). Vinul Chardonnay, pe de altă parte, deși are mai puțini acizi fenolici totali decât vinul Gewürztraminer, prezintă totuși o concentrație relativ mare de compuși importanți, cum ar fi *trans*-caftaric acid și caffeic acid, care contribuie la aroma sa caracteristică și la stabilitatea oxidativă, sugerând un echilibru între structură și prospețime.

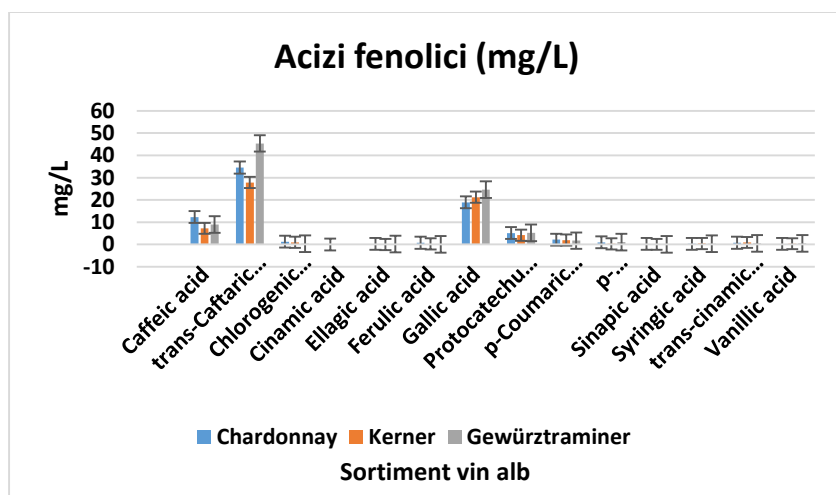


Figura 11. Concentrațiile de acizi fenolici identificați în cele trei vinuri albe (Chardonnay, Kerner și Gewürztraminer)

Din punct de vedere al flavonoidelor și non flavonoidelor se poate afirma că vinul Chardonnay prezintă profilul cel mai bogat și echilibrat, cu predominanța unor compuși antioxidanți precum myricetin și quercetin. Vinul Gewürztraminer prezintă cele mai scăzute concentrații totale, dar cu nivel ridicat de (-)-epicatechin (3.17 mg/L), care influențează structura aromatică. Profilul flavonoidic mai redus este compensat de concentrația ridicată a altor compuși fenolici.

În cele trei vinuri (+)-catechin și (-)-epicatechin sunt compușii cei mai prezenți, influențând direct astringența și structura gustativă.

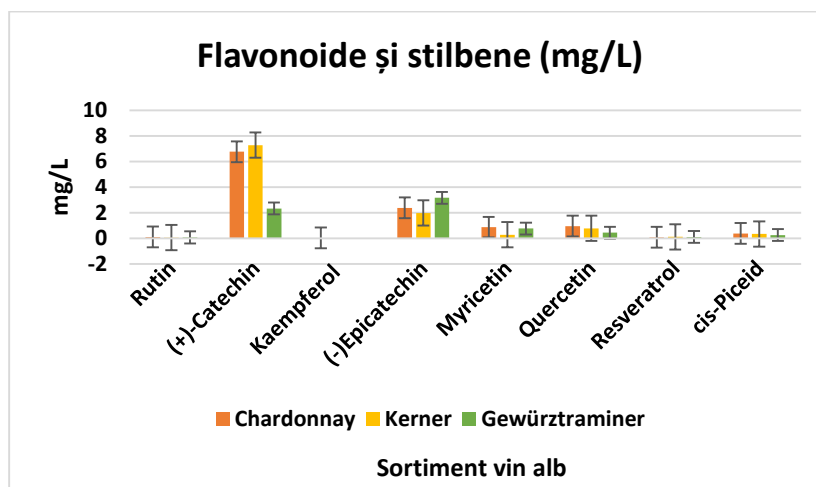


Figura 12. Flavonoide și non flavonoide identificate și cuantificate în vinurile albe Chardonnay, Kerner și Gewürztraminer

Concluzii

-vinul Chardonnay prezintă o concentrație ridicată de *trans*-caftaric acid și caffeic acid, ceea ce îi conferă un profil fenolic complex, cu un conținut ridicat de (+)-catechin, influențând senzațiile gustative.

-vinul Kerner prezintă valori mai scăzute ale majorității compușilor fenolici, ceea ce sugerează un caracter mai subtil, cu o concentrație ridicată de (+)-catechin care sugerează o senzație de astringență ușoară.

-vinul Gewürztraminer este bogat în gallic acid și *trans*-caftaric acid, ceea ce sugerează o activitate antioxidantă superioară cu toate că prezintă cele mai scăzute concentrații de catechin, în schimb are un conținut semnificativ de alți acizi fenolici.

4.5. Corelația între polifenoli, activitate antioxidantă, antociani totali și compușii fenolici din vinurile albe

Comparând valorile polifenolilor totali cu cele de compuși fenolici prin analiza de corelație Pearson rezultă o corelație pozitivă puternică cu *trans*-caftaric acid (0.99) cel mai puternic predictor al polifenolilor totali și (-)-epicatechin (0.99), flavonoid esențial, important în structurarea vinului. Polifenolii prezintă o corelație moderată cu compușii fenolici totali (0.90) confirmând contribuția lor la nivelul global al polifenolilor și cu vanillic acid (0.78) care este un derivat al acidului benzoic, cunoscut pentru proprietățile sale antioxidante. Ei prezintă o corelație puternic negativă cu (+)-catechin (-0.98) asta denotă o posibilă competiție între catechine și alți polifenoli în procesul de extracție și chlorogenic acid (-0.85) rezultat ce ar putea fi legat de metabolismul diferit al vinurilor. Polifenolii totali sunt corelați puternic cu caftaric acid și

epicatechin, ceea ce sugerează că acești compuși contribuie semnificativ la conținutul total de polifenoli din vinuri.

Antocianii totali prezintă față de compușii fenolici o corelație negativă puternică cu *trans*-caftaric acid (-0.99) sugerând un efect antagonist în extracție și (-)-epicatechin (-0.99), rezultând o posibilă interacțiune între acești compuși. Antocianii totali conduc la o corelație pozitivă cu (+)-catechin (0.96) aceasta indicând o legătură între catechine și stabilitatea pigmentilor și chlorogenic acid (0.78) care ar putea influența nuanțele de culoare ale vinului și la o corelație negativă moderată cu compușii fenolici totali (-0.94) confirmând că antocianii nu contribuie semnificativ la totalul fenolilor. Activitatea antioxidantă măsoară capacitatea vinului de a neutraliza radicalii liberi, aceasta prezentând o corelație pozitivă puternică cu compușii fenolici totali (0.99) confirmând importanța acestora în activitatea antioxidantă și (-)-epicatechin (0.95) flavanol puternic antioxidant, o corelație moderată cu caffeic acid (0.45) și vanillic acid (0.49) ambii compuși fiind cunoscuți pentru proprietățile lor antioxidante. O corelație negativă moderată prezintă cu quercetin (-0.53) ce poate indica o interacțiune cu alte molecule antioxidante și *cis*-piceid (-0.58) derivat al resveratrolului, posibil afectat de procesele oxidative. Cele mai semnificative corelații sunt între *trans*-caftaric acid și antocianii totali, (-)-epicatechin și antocianii totali, precum și între compușii fenolici totali și activitatea antioxidantă. Mulți alți compuși fenolici au corelații puternice, dar nu sunt semnificative statistic, ceea ce sugerează variabilitate mare sau influențe externe.

4.6. Rezultate și discuții vinuri roșii

Figura 13 demonstrează că în vinul Merlot gallic acid (38.71 mg/L) este compusul dominant, în vinul Pinot Noir syringic acid (11.21 mg/L) domină, iar în vinul Fetească Neagră gallic acid (24.33 mg/L) este de asemenea, compusul principal. Acest grafic oferă o reprezentare vizuală clară a concentrațiilor maxime pentru fiecare tip de vin și compusul care contribuie cel mai mult la caracteristicile lor chimice.

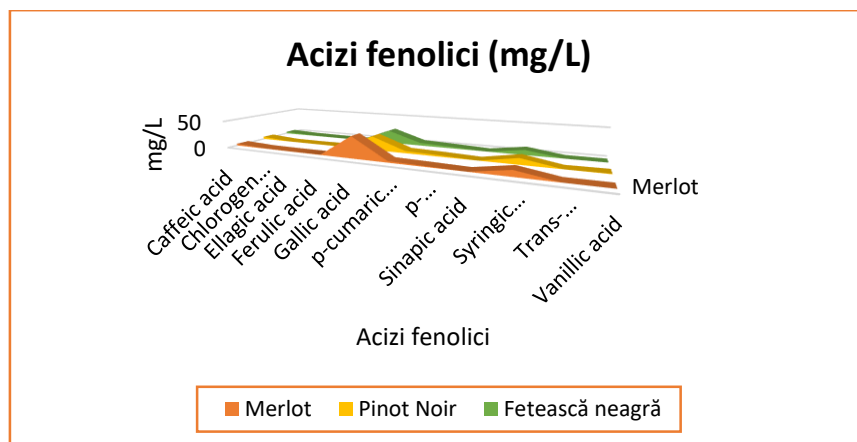


Figura 13. Acizii fenolici identificați și cuantificați în vinurile roșii Merlot, Pinot Noir și Fetească Neagră

Flavonoidele (Figura 14) se remarcă prin concentrații semnificative de (+)-catechin și (-)-epicatechin. Cele mai ridicate concentrații de (+)-catechin sunt în vinul Fetească Neagră (239.25 mg/L), urmată de vinul Pinot Noir (201.28 mg/L) și vinul Merlot (147.33 mg/L).

Acest compus este crucial pentru taninuri, contribuind la structura și senzația de astringență. Similar, (-)-epicatechin este mai abundent în vinul Fetească Neagră, ceea ce sugerează un profil tanic mai accentuat.

Vinul Pinot Noir și vinul Fetească Neagră sunt bogate în quercetin-3-glucoside (39.88 mg/L și 40.01 mg/L). Acești compuși pot contribui la intensitatea culorii și la stabilitatea în timp. Vinul Fetească Neagră acumulează cel mai ridicat conținut de malvidin-3-glucoside (126.31 mg/L), urmată de vinul Pinot Noir (98.04 mg/L) și vinul Merlot (73.9 mg/L). Malvidin este un pigment antocianic esențial, asociat cu culoarea intensă a vinurilor roșii.

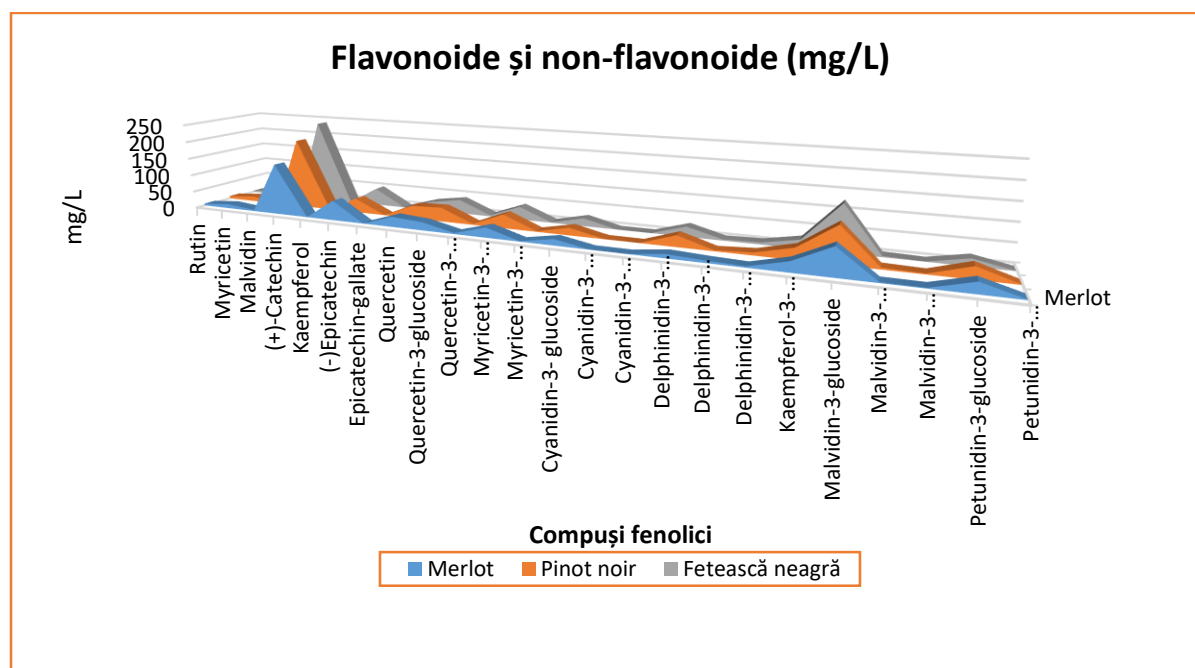


Figura 14. Flavonoide și non-flavonoide cuantificate în vinurile roșii Merlot, Pinot Noir, Fetească neagră

Din punct de vedere statistic o corelație puternică între compușii flavonoizi precum (+)-catechin și (-)-epicatechin sugerează că aceștia sunt influențați în mod similar de factori precum condițiile de mediu și metodele de prelucrare.

O corelație negativă (aproape de -1) care sugerează o asociere inversă, aceste corelații negative se observă între epicatechin-gallate și restul compușilor și sugerează că este prezent în concentrații foarte mici și este afectat diferit față de alți compuși. O corelație apropiată de 0 care indică o relație slabă sau inexistentă se referă la compuși rar întâlniți precum cyanidin-3-arabinoside și cyanidin-3-galactoside care prezintă corelații slabe sau negative cu alți compuși, indicând o variabilitate mare a acestor compuși între vinuri, posibil influențată de factori biologici sau tehnologici.

Concluzii

-vinul Fetească Neagră se remarcă prin niveluri mai mari de acizi specifici (chlorogenic și ellagic), ceea ce poate influența intensitatea culorii și stabilitatea aromatică.

-vinul Merlot este caracterizat printr-un conținut mare de acizi fenolici, cum ar fi gallic acid și niveluri moderate de flavonoide, prezentând un profil echilibrat, cu potențial antioxidant ridicat.

-vinul Pinot Noir se evidențiază printr-o diversitate mai mare a flavonoidelor, precum delphinidin-3-glucoside și quercetin-3-glucoside, cu arome complexe, susținute de un echilibru între taninuri și antociani.

4.7. Corelații între polifenolii totali, antocianii totali, activitatea antioxidantă și compușii fenolici din vinurile roșii

Între polifenolii totali și compușii fenolici din vinurile roșii au fost calculate corelațiile cele mai importante (Pearson) care pot avea influențe asupra calității vinurilor. Astfel între polifenolii totali și malvidin3-glucozid se observă o corelație extrem de puternică (0.999), față de p-cumaric acid o corelație foarte puternică (0.989), față de (+)-catechin (0.985) și față de p-hidroxibenzoic acid (0.965) corelații puternice. În schimb se observă corelații moderate cu chlorogenic acid (0.524), ellagic acid (0.504), syringic acid (-0.669), rutin (-0.621), malvidin (0.564) și slabe cu myricetin (0.354), (-)-epicatechin (-0.407) și quercetin (-0.340), corelație negativă semnificativă cu gallic acid (-0.869). Un nivel mai ridicat de galic acid pare să fie asociat cu niveluri mai scăzute de polifenoli totali. Catechina și acidul p-cumaric contribuie semnificativ la nivelul total de polifenoli, în timp ce acidul galic poate avea un efect invers. Activitatea antioxidantă formează corelații foarte puternice pozitive cu (+)-catechin (0.991) și p-cumaric acid (0.968) și puternic negativă cu gallic acid (0.398). Catechina și acidul p-cumaric sunt strâns corelate cu activitatea antioxidantă, ceea ce confirmă rolul lor major în protecția antioxidantă a vinurilor. Activitatea antioxidantă este corelată pozitiv cu catechina și p-cumaric acid, ceea ce confirmă rolul lor esențial în protecția antioxidantă. Corelația negativă cu IC₅₀ indică faptul că o capacitate antioxidantă mai mare este asociată cu valori mai mici ale IC₅₀, iar gallic acid prezintă o corelație negativă, ceea ce sugerează că prezența sa ridicată poate fi asociată cu degradarea antioxidantă a vinului.

Concluzii

-totalul compușilor fenolici este corelat puternic cu toate cele trei variabile, confirmând importanța lor în vinurile roșii.

-analiza indică faptul că selecția soiurilor de struguri și metodele de vinificație care optimizează nivelul de catechine și acid p-cumaric pot îmbunătăți atât conținutul fenolic, cât și capacitatea antioxidantă a vinului.

-selecția soiurilor și procesul de vinificație ar trebui să fie orientate spre maximizarea catechinei și acidului p-cumaric și limitarea oxidării antocianilor pentru a obține un vin mai stabil și mai bogat în antioxidanți.

Capitolul V

Evaluarea profilului mineral și izotopic al sucurilor de afine, al vinurilor albe și al vinurilor roșii

5.1. Rezultate și discuții privind profilul mineral al sucurilor de afine

Valorile macroelementelor și microelementelor identificate în cele trei sucuri au fost analizate statistic realizându-se corelații între diferitele concentrații. Statistica descriptivă pentru concentrația de compuși în sortimentele de suc de afine arată că macroelementele (mg/L) prezintă o medie pentru sucul Spartan de 659.14 mg/L, pentru sucul Duke de 847.43 mg/L, iar pentru sucul Elliot de 788.56 mg/L. Abaterea standard (variația valorilor) a fost pentru sucul Spartan de 1000.74, pentru sucul Duke de 1256.38, iar pentru sucul Elliot de 1158.45. Valorile minime și maxime calculate au fost pentru sucul Spartan cuprinse între 5.62 mg/L - 2306.99 mg/L, pentru sucul Duke între 10.52 mg/L - 2966.02 mg/L și pentru Elliot între 12.93 mg/L - 2759.97 mg/L. Microelementele exprimate în $\mu\text{g/L}$ au prezentat o medie de 210.51 pentru sucul Spartan, 213.79 pentru sucul Duke și 182.04 pentru Elliot. Abaterea standard calculată a fost de 335.86 pentru Spartan, 342.46 pentru sucul Duke și 289.05 pentru sucul Elliot. Valori minime și maxime au prezentat sucurile Spartan (1.27 - 1157.80), Duke de 0.56 - 1175.83 și Elliot (0.93 - 1001.24). Diferențe procentuale pentru macroelemente se observă la elementele Na, K, și Ca care au cea mai mare variație procentuală în sucul Duke, ceea ce sugerează o concentrație ridicată comparativ cu media celor trei sortimente. Mg și Mn sunt mai concentrate în sucul Elliot, iar Fe se remarcă printr-o concentrație semnificativ mai mare tot în sucul Duke. Concentrațiile de microelemente Al, Cd, și Zn sunt cele mai ridicate în sucul Spartan, depășind media generală. Sucul Duke domină în cazul Cr, Cu, și Pb, având variații pozitive față de celelalte sortimente, iar sucul Elliot prezintă cele mai mari concentrații de Li și Ni. Ca elemente dominante sucul Duke prezintă cele mai semnificative concentrații pentru majoritatea macroelementelor (Na, K, Ca, Fe și total macroelemente), iar sucul Elliot pentru Mg și Mn. Sucul Spartan acumulează cele mai mari concentrații de Al, Ba, Cd, Co, și Zn (microelemente), sucul Duke domină la Cr, Cu, Pb, și total microelemente, iar sucul Elliot are cele mai ridicate niveluri de Li și Ni.

Concluzii

- cele trei sucuri sunt foarte asemănătoare, ceea ce sugerează o posibilă similaritate în caracteristicile lor elementale și faptul că provin din aceeași zonă.
- diferențele între soiuri sunt relativ mici, ceea ce confirmă similitudinea concentrațiilor elementelor, însă există o separare subtilă care poate reflecta diferențe specifice în anumite elemente chimice.
- valorile determinate se încadrează în normele stabilite de legislația în vigoare.

5.2. Corelația între rapoartele izotopice și concentrațiile elementale din sucurile de afine

Corelația între rapoartele izotopice și concentrațiile elementale poate oferi informații despre legătura dintre compoziția chimică și izotopică a probelor. Pentru $\delta^{13}\text{C}$ VPDB și elementele

principale (macroelemente) valorile $\delta^{13}\text{C}$ sunt foarte apropiate (-27.32, -27.45, -27.18), ceea ce indică o variație redusă a sursei de carbon. Soiul Duke are cea mai mică valoare a $\delta^{13}\text{C}$ (-27.45) și cele mai mari concentrații de K, Ca și Fe, ceea ce ar putea indica o legătură între consumul de nutrienți și compoziția izotopică a carbonului. Relația dintre $\delta^{18}\text{O}$ VSMOW și macroelemente indică valorile de $\delta^{15}\text{N}$ care cresc gradual ($1.24 \rightarrow 1.76 \rightarrow 2.25$). Sucul Elliot ($\delta^{15}\text{N} = 2.25$) prezintă cele mai mari valori pentru Mn, Ni și Li, ceea ce ar putea reflecta o interacțiune dintre absorbția acestor microelemente și ciclul azotului. Se remarcă faptul că în cazul $\delta^{13}\text{C}$ VPDB relația cu macroelementele și microelementele este aproape liniară, dar diferențele între sucuri sunt reduse. Sucul Duke, cu cea mai scăzută valoare $\delta^{13}\text{C}$, are concentrații mai ridicate de macro și microelemente. Pentru $\delta^{18}\text{O}$ VSMOW relația cu macroelementele (albastru) și microelementele (roșu) variază. Sucul Spartan ($\delta^{18}\text{O}$ pozitiv) prezintă cea mai mare concentrație de microelemente. Iar în cazul $\delta^{15}\text{N}$ VPDB valorile cresc odată cu concentrațiile de macroelemente (violet) și microelemente (maro). Sucul Elliot, cu cel mai ridicat $\delta^{15}\text{N}$, are cele mai mari concentrații totale.

Concluzii

-relația dintre raportul izotopic și macroelemente conduce la sucul Duke, care prezintă cea mai ridicată concentrație totală de macroelemente (2966.02 mg/L), cu valori negative mai pronunțate pentru $\delta^{18}\text{O}$ și $\delta^{13}\text{C}$, sugerând un mediu izotopic mai "ușor" pentru carbon și oxigen.

-sucul Spartan prezintă valori mai ridicate pentru $\delta^{18}\text{O}$ și cea mai semnificativă concentrație de Al, ceea ce ar putea sugera legături între sursa apei și distribuția elementelor.

5.3. Rezultate și discuții privind profilul mineral al vinurilor albe și roșii

Concentrația de macroelemente în vinurile albe variază destul de mult, semnificativ chiar în anumite cazuri. Sodiul variază între 49.23 mg/L (Kerner) și 57.45 mg/L (Chardonnay) acesta prezentând cea mai ridicată concentrație. Potasiul (K) are valori ridicate, între 245.67 mg/L (Gewürztraminer) și 301.21 mg/L (Kerner), ceea ce indică o contribuție semnificativă la mineralitatea vinurilor. Calciul (Ca) prezintă valori relativ constante, între 39.75 mg/L (Kerner) și 48.33 mg/L (Gewürztraminer). Se observă o variație între 104.39 mg/L (Kerner) și 121.21 mg/L (Gewürztraminer) pentru magneziu (Mg), fierul (Fe) are o concentrație mai mică (0.99 - 1.23 mg/L), în timp ce cuprul (Cu) variază între 0.67 mg/L și 0.75 mg/L. Valorile totale ale macroelementelor pentru vinurile albe sunt cuprinse între (517.49 mg/L), pentru vinul Chardonnay, 496.59 mg/L pentru vinul Kerner și 469.69 mg/L pentru vinul Gewürztraminer.

În vinurile roșii analizate sodiul (Na) prezintă valori mai scăzute decât în vinurile albe, între 37.89 mg/L (Fetească Neagră) și 48.91 mg/L (Pinot Noir). Pentru potasiu (K) concentrațiile sunt mult mai semnificative decât în vinurile albe, între 629.12 mg/L (Merlot) și 731.11 mg/L (Fetească Neagră).



Figura 15. Influența concentrațiilor de macro și microelemente asupra vinurilor albe și roșii

Concentrația de microelemente în vinurile albe variază pentru aluminiu (Al) între 178.93 $\mu\text{g/L}$ (Kerner) și 204.35 $\mu\text{g/L}$ (Chardonnay), acest element contribuind la formarea astringenței acestora. Argintul (Ag) prezintă concentrații relativ similare, între 4.21 $\mu\text{g/L}$ (Gewürztraminer) și 5.02 $\mu\text{g/L}$ (Kerner), indicând niveluri scăzute, iar arsenicul (As) se acumulează la valori mai scăzute decât în vinurile roșii, între 1.95 $\mu\text{g/L}$ (Chardonnay) și 2.64 $\mu\text{g/L}$ (Gewürztraminer).

Zincul (Zn) prezintă valori semnificative în vinurile albe, cu concentrații ridicate cuprinse între 2708.73 $\mu\text{g/L}$ (Kerner) și 3121.04 $\mu\text{g/L}$ (Gewürztraminer), elementul contribuind la stabilitatea vinului. Vinul Chardonnay însumează cea mai ridicată concentrație totală (4494.07 $\mu\text{g/L}$), urmat de vinul Gewürztraminer (4369.3 $\mu\text{g/L}$) și de vinul Kerner cu 4027.87 $\mu\text{g/L}$. Concentrația de microelemente în vinurile roșii se remarcă prin aluminiu (Al) unde valorile sunt ușor mai decât în vinurile albe, între 403.31 $\mu\text{g/L}$ (Fetească Neagră) și 453.28 $\mu\text{g/L}$ (Pinot Noir). Zincul (Zn) prezintă concentrații ridicate, între 2788.85 $\mu\text{g/L}$ (Pinot Noir) și 3020.22 $\mu\text{g/L}$ (Merlot), contribuind la proprietățile antioxidante ale sortimentelor. Concentrațiile de arsenic (As) sunt mai ridicate decât în vinurile albe, între 4.12 $\mu\text{g/L}$ (Pinot Noir) și 5.25 $\mu\text{g/L}$ (Merlot), iar vanadiul (V) este relativ constant, variind între 203.43 $\mu\text{g/L}$ (Merlot) și 223.20 $\mu\text{g/L}$ (Fetească Neagră).

Totalul microelementelor indică vinul Merlot ca având cea mai semnificativă concentrație totală (4821.68 $\mu\text{g/L}$), urmat de Fetească Neagră (4775.72 $\mu\text{g/L}$) și Pinot Noir cu 4669.53 $\mu\text{g/L}$.

Concluzii

-vinurile roșii au în general concentrații mai ridicate de aluminiu, arsenic și bariu, ceea ce contribuie la corpolență și structură.

- vinurile albe au concentrații ridicate de zinc și cupru, ceea ce le poate conferi o prospețime distinctă.
- vinurile cele mai bogate în microelemente sunt Chardonnay și Merlot.
- vinurile roșii prezintă concentrații mai ridicate de macroelemente decât cele albe, ceea ce contribuie la diferențele de gust, mineralitate și structură.
- vinurile Fetească Neagră și Chardonnay sunt cele mai bogate sortimente în macroelemente, sugerând un potențial mai mare pentru complexitate aromatică și longevitate.
- vinurile roșii sunt mai bogate în microelemente care contribuie la structură și complexitate, cum ar fi aluminiul și arsenicul.
- vinurile albe excelează prin concentrațiile ridicate de zinc, oferindu-le prospețime.
- vinurile Chardonnay și Merlot sunt cele mai complexe sortimente din punct de vedere al microelementelor.
- vinurile albe trec frecvent prin tratamente tehnologice mai intense înainte de fermentare, explicând diferențele pentru sodiu și cupru.
- vinurile roșii, datorită contactului prelungit cu piețițele, acumulează mai multe elemente precum potasiu, mangan și fier.
- nivelurile ridicate de sodiu și cupru contribuie la prospețime și un gust mineral în cazul vinurilor albe, iar potasiul, manganul și fierul conferă robustețe, stabilitate culorii și potențial de învechire vinurilor roșii.
- diferențele reflectă nu doar compoziția chimică a strugurilor, ci și adaptările tehnologice pentru fiecare tip de vin.

5.4. Corelația între rapoartele izotopice și concentrațiile elementale din vinurile albe și roșii

Vinurile falsificate (adulterate sau diluate) pot fi detectate prin discrepanțe între valorile izotopice și concentrațiile elementale. De exemplu, adăugarea de apă dintr-o sursă diferită ar modifica raporturile $\delta^{18}\text{O}$, iar valorile neobișnuit de mari pentru Na, K sau alte elemente pot semnală contaminarea solului sau utilizarea fertilizanților neadecvat.

Evaluând rezultatele obținute se poate afirma că stresul hidric și mineralizarea solului contribuie la formarea raporturilor dintre $\delta^{13}\text{C}$ și nivelul de elemente precum Mg și K. Relațiile stabilite indică un impact al condițiilor de mediu asupra izotopilor și acumulării de macroelemente. $\delta^{18}\text{O}$ pare să fie legat de sursele de apă și aporturile de minerale precum Na și Ca, stabilindu-se proveniența acestuia. Aceste corelații pot fi folosite pentru a urmări originea vinurilor și condițiile de creștere (aprovizionare cu apă, fertilizare) prin stabilirea trasabilității și autentificarea vinurilor, unde rapoartele izotopice $\delta^{13}\text{C}$ și $\delta^{18}\text{O}$ pot fi utilizate pentru a identifica regiunea geografică și condițiile climatice în care au fost cultivați strugurii.

Acest lucru este relevant în certificarea originii vinurilor (ex. Denumire de Origine Controlată - DOC).

Profilul mineral al vinurilor (Na, K, Mg, Ca) reflectă compoziția solului și practicile agricole dintr-o regiune specifică, oferind o „amprentă” chimică unică.

Capitolul VI

Concluzii finale

Concluzii finale privind autentificarea sucurilor din afine

-sucurile din afine sunt bogate în polifenoli, respectiv antociani ceea ce le conferă o activitate antioxidantă superioară. Valorile obținute prin aceste analize conduc la stabilirea de repere concrete în autentificarea acestora, iar TEAC oferă o măsură standardizată a capacității antioxidante a sucurilor din afine.

-compușii volatili identificați în sucuri conduc la concluzia că alcoolii superiori și cetonele ar putea intensifica aromele florale, iar aldehidele pot conferi arome mai verzi și proaspete. Compușii terpenici contribuie la caracteristicile aromatice specifice oferind arome florale, citrice sau proaspete. Esterii conferă un profil olfactiv mai fructat, cu caractere ușor citrice, toate aceste elemente contribuind la stabilirea unor chei de autentificare a sucurilor

-sucul Duke excelează la majoritatea compușilor fenolici, având concentrații maxime la multe dintre substanțele analizate, cu concentrații ridicate de antocianini și flavanoli, ceea ce îl face ideal pentru beneficii antioxidante și culoare intensă. Sucul Elliot are valori mai echilibrate, însă se remarcă prin ellagic acid și anumiți antocianini, precum delphinidin-3-galactoside, iar sucul Spartan are valori mai reduse comparativ cu celelalte două sortimente, dar rămâne competitiv în cazul unor compuși specifici, precum quercetin-3-glucoside.

-valorile individuale ale compușilor fenolici și antocianinilor sunt în concordanță cu valorile totale ale polifenolilor și a activității antioxidante confirmând o corelație pozitivă între aceste seturi de date, relațiile rezultate fiind o premiză solidă de autentificare a sucurilor din afine.

-cele trei sucuri prezintă similaritate în caracteristicile lor elementale prin faptul că provin din aceeași zonă. Diferențele între soiuri sunt relativ mici, ceea ce confirmă similitudinea concentrațiilor elementelor, însă există o separare subtilă care poate reflecta diferențe specifice în anumite elemente chimice.

-relația dintre raportul izotopic și macroelemente conduce la sucul Duke, care prezintă cea mai ridicată concentrație totală de macroelemente, cu valori negative mai pronunțate pentru $\delta^{18}\text{O}$ și $\delta^{13}\text{C}$, sugerând un mediu izotopic mai "ușor" pentru carbon și oxigen. Sucul Spartan prezintă valori mai mari pentru $\delta^{18}\text{O}$ și cea mai semnificativă concentrație de Al, ceea ce ar putea sugera legături între sursa apei și distribuția elementelor. Aceste relații identificate contribuie la stabilirea autenticității sucurilor de afine din zona Sibiu.

Concluzii finale privind autentificarea vinurilor albe și roșii

-polifenolii cuantificați în vinurile albe pot fi considerați markeri de autentificare pentru cele trei sortimente Chardonnay, Kerner, Gewürztraminer, valorile obținute fiind coroborate cu activitatea lor antioxidantă.

-vinul Gewürztraminer se evidențiază ca având cele mai bune proprietăți antioxidante, sugerând o concentrație echilibrată de polifenoli, pe când vinurile Chardonnay și Kerner prezintă profile diferite, cu avantaje în alte aspecte chimice.

- compușii volatili din vinurile albe prezintă particularități care sunt specifice pentru cele trei vinuri din zonă.
- compusul dominant pentru fiecare vin este un alcool superior care poate să conducă la o caracterizare a fiecărui vin în parte.
- vinul Chardonnay are o bază mai echilibrată între floral și fructat, vinul Kerner se concentrează pe un caracter floral puternic, cu o ușoară aciditate, iar vinul Gewürztraminer prezintă cel mai intens profil aromatic, cu influențe atât florale, cât și grase.
- fiecare sortiment de vin are un compus dominant unic care contribuie semnificativ la caracterul său distinct, util în autentificarea lui.
- cele trei vinuri albe studiate prezintă particularități specifice în privința compușilor fenolici care conduc la posibilitatea de a le distinge de aceiași sortiment vinuri provenite din areale terțe.
- vinul Chardonnay prezintă o concentrație ridicată de *trans*-caftaric acid și caffeic acid, ceea ce îi conferă un profil fenolic complex, cu un conținut ridicat de (+)-catechin, influențând senzațiile gustative.
- vinul Kerner prezintă valori mai scăzute ale majorității compușilor fenolici, ceea ce sugerează un caracter mai subtil, cu o concentrație ridicată de (+)-catechin care sugerează o senzație de astringență ușoară.
- vinul Gewürztraminer este bogat în gallic acid și *trans*-caftaric acid, ceea ce sugerează o activitate antioxidantă superioară cu toate că prezintă cele mai scăzute concentrații de catechin, în schimb are un conținut semnificativ de alți acizi fenolici.
- cele mai semnificative corelații sunt între *trans*-caftaric acid și antocianii totali, (-)-epicatechin și antocianii totali, precum și între compușii fenolici totali și activitatea antioxidantă ceea ce ajută în autentificarea acestor vinuri.
- vinurile albe au concentrații ridicate de sodiu, zinc și cupru, ceea ce le poate conferi o prospețime distinctă, cu un ușor gust mineral (specific fiecărui sortiment în parte).
- vinurile roșii se remarcă prin superioritatea lor chimică și antioxidantă. Polifenolii prezintă valori care pot constitui markere de autentificare prin corelații care sunt statistic semnificative și care confirmă relația strânsă dintre ei, antociani și activitatea antioxidantă.
- vinul Pinot Noir este caracterizat de concentrații ridicate de alcooli superiori, esteri și lactone, contribuind la un profil aromatic bogat, floral, fructat și dulce; prezintă o diversitate mai mare a concentrațiilor de acizi fenolici individuali, de flavonoide, precum și de delphinidin-3-glucoside și quercetin-3-glucoside, cu arome complexe, susținute de un echilibru între taninuri și antociani ceea ce contribuie la un profil aromatic distinct, personalizat.
- vinul Fetească Neagră prezintă valori ridicate de compuși care adaugă note vegetale, de vanilie și textură cremoasă; acest vin este foarte bogat în flavonoide și antociani, inclusiv malvidin-3-glucoside, oferind intensitate în culoare, structură accentuată în taninuri și un potențial aromatic complex specific sortimentului din zonă.
- vinul Merlot se remarcă prin echilibru, cu valori mai moderate și note fructate mai ușoare, completate de o aciditate plăcută, caracterizat printr-un conținut mare de acizi fenolici, cum ar fi

gallic acid, și niveluri moderate de flavonoide, cu potențial antioxidant ridicat, putând fi discriminat fără rezerve în comparație cu același sortiment provenit din altă regiune.

-compușii fenolici din cele trei vinuri sunt corelate puternic cu polifenolii totali, antocianii totali și activitatea antioxidantă, datele statistice rezultate stabilind raporturile specifice pentru fiecare sortiment în parte. Aceste raporturi sunt specifice doar acestor vinuri, din această zonă, fiind în general unice.

-vinurile roșii prezintă concentrații mai ridicate de elemente decât cele albe, ceea ce contribuie la diferențele de gust, mineralitate și structură; au în general concentrații mai ridicate de aluminiu, arsenic și bariu, ceea ce contribuie la corpolență și structură.

-vinurile roșii, datorită contactului prelungit cu pielețele, acumulează mai multe elemente precum potasiu, mangan și fier, iar potasiul, manganul și fierul conferă robustețe, stabilitate culorii și potențial de învechire acestor vinuri.

-analiza corelațiilor dintre izotopi și concentrațiile elementale conduc la stabilirea trasabilității și la autentificarea vinurilor din regiunea geografică luată în studiu.

-rapoartele izotopice $\delta^{13}\text{C}$ și $\delta^{18}\text{O}$ stabilesc condițiile climatice în care au fost cultivați strugurii lucru relevant în certificarea originii vinurilor (ex. Denumire de Origine Controlată - DOC). - profilul mineral al vinurilor (Na, K, Mg, Ca) reflectă compoziția solului și practicile agricole din regiunea studiată, oferind o „amprentă” chimică unică.

-o analiză complexă de acest gen contribuie la dezvoltarea unor tehnici avansate de control al calității prin identificarea falsificărilor și posibilitatea de a evalua o mineralizare excesivă. Vinurile falsificate (adulate sau diluate) pot fi detectate prin discrepanțe între valorile izotopice și concentrațiile elementale stabilite prin aceste studii.

-adăugarea de apă dintr-o sursă diferită modifică raporturile $\delta^{18}\text{O}$, iar valorile neobișnuit de mari pentru Na, K sau alte elemente pot semnală contaminarea solului sau utilizarea fertilizanților neadecvat.

-o problemă pe care o poate rezolva acest tip de corelații presupune optimizarea viticulturii și enologiei prin adaptarea la schimbările climatice.

-analiza $\delta^{13}\text{C}$ poate fi utilizată pentru a evalua impactul creșterii temperaturilor și a secetei asupra metabolismului viței-de-vie din zonă, permițând selectarea unor soiuri rezistente, iar concentrațiile de elemente precum K și Mg pot ghida aplicarea fertilizanților pentru a optimiza randamentul și calitatea vinului.

-corelațiile dintre izotopi și elementele minerale permit stabilirea autenticității vinurilor studiate, legată de terroir, în strategii de marketing, iar vinurile ecologice pot demonstra valori izotopice și elementale specifice, indicând practici agricole durabile.

Capitolul VII

Contribuții proprii și perspective de continuare a cercetărilor

Contribuții personale

- s-au efectuat în premieră o serie de analize complexe pentru sucurile de afine provenite din Plantația "Afine de cultură Sibiu" și pentru vinurile albe și roșii provenite de la Crama "Villa Vinea"/ plaiul Viticol Mica, Podgoria Târnavelor, în vederea stabilirii autenticității acestora.
- s-au aplicat tehnici și metodologii moderne de autentificare a produselor provenite din materii prime de origine vegetală, realizându-se multiple corelații statistice.
- s-au stabilit corelații între componentele polifenolice, activitatea lor antioxidantă și compușii fenolici implicați.
- s-au identificat markeri specifici pentru aceste produse, realizându-se un profil analitic complex.
- s-a realizat profilul aromatic și compozițional al sucurilor de afine și al vinurilor în scopul identificării falsurilor de pe piață.
- s-a stabilit relația dintre compușii elementali și raportul izotopic al mostrelor de suc din afinele de cultură de la Sibiu și al vinurilor albe și roșii de la Crama "Villa Vinea" /Mica, Podgoria Târnavelor în vederea stabilirii profilului specific zonei necesar autentificării acestora.

Perspective de continuare a cercetărilor

- cercetările în domeniul autentificării vinurilor din regiune pot continua cu alte metode și tehnici actuale, abilitate de normele legislative în vigoare.
- se pot stabili o serie de corelații chimice între vinurile studiate și alte vinuri din regiune.
- se pot aborda o serie de metode de amplificare ale unor componente aromatice în vederea perfecționării raportului dintre compuși.
- se pot efectua teste cu mai multe tipuri de tulpini de drojdii în vederea stabilirii unui model personalizat și autentic.
- prin metode de lucru speciale pot fi detectați mai mulți compuși fenolici, care pot să caracterizeze vinurile din zonă.
- compuși volatili greu detectabili în prezent pot fi cuantificați prin abordarea de metode ultra sensibile și de tehnici de laborator îmbunătățite.
- vinurile luate în studiu pot fi comparate cu alte vinuri din același sortiment, dar din alte zone în vederea stabilirii unor caracteristici specifice și unici.
- se pot stabili amprente genetice prin metode moleculare atât pe vinuri cât și pe sucuri.
- se pot optimiza o serie de parametri și proceduri tehnologice în vederea obținerii unor produse de top.
- se pot aduce îmbunătățiri funciare în scopul optimizării calității solului, cunoscându-se faptul că acesta are un rol bine definit în formarea profilului unui vin.
- cercetările pot continua în zonă prin examinarea altor sortimente de vinuri sau sucuri.

Bibliografie selectivă

1. AOAC. Official methods of analysis 21st ed. Gaithersburg, MD: Association of Official Analytical Chemists International; **2019**
2. Ashique, S.; Mukherjee, T.; Mohanty S.; Garg A.; Mishra N.; Kaushik M.; Bhowmick M.; Chattaraj B.; Mohanto S.; Srivastava S.; Taghizadeh-Hesary F.; Blueberries in focus: Exploring the phytochemical potentials and therapeutic applications, *Journal of Agriculture and Food Research*, **2024**, 18, 101300, ISSN 2666-1543, <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2024.101300>. [CrossRef]
3. Banc, R.; Loghin, F.; Miere, D.; Ranga, F.; Socaciu, C.; Phenolic composition and antioxidant activity of red, rosé and white wines originating from Romanian grape cultivars. *Not. Bot. Horti Agrobot.* **2020**, 48, 716–734. [CrossRef]
4. Bansal, S. Food adulteration: Sources, health risks, and detection methods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2017**, 57, 1174–1189. [CrossRef]
5. Bunea, A.; Rugina, O.D.; Pintea, A.M.; Sconța, Z.; Bunea, C.I.; Socaciu, C.; Comparative polyphenolic content and antioxidant activities of some wild and cultivated blueberries from Romania. *Not. Bot. Horti Agrobot. Cluj Napoca* **2011**, 39, 70–76. [Google Scholar] [CrossRef] [Green Version]
6. Clarke, S.; Bosman, G.; du Toit, W.; Aleixandre-Tudo, J.L.; White wine phenolics: current methods of analysis. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **2023**; 103(1), 7–25. <https://doi.org/10.1002/jsfa.12120> [CrossRef]
7. Codex Alimentarius. Codex General Standard for Fruit Juices and Nectars. Available online: <http://www.codexalimentarius.org>
8. Coelho, I.; Matos, A.S.; Epova, E.N.; Barre, J.; Cellier, R.; Ogrinc, N.; Castanheira, I.; Bordado, J.; Donard, O.F.X. Multi-element and multi-isotopic profiles of Port and Douro wines as tracers for authenticity, *Journal of Food Composition and Analysis* **2023**, 115, 104988 [CrossRef]
9. Ćorković, I.; Pichler, A.; Šimunović, J.; Kopjar, M. A Comprehensive Review on Polyphenols of White Wine: Impact on Wine Quality and Potential Health Benefits. *Molecules* **2024**, 29, 5074. <https://doi.org/10.3390/molecules29215074>
10. Ge, Y.-L.; Xia, N.-Y.; Wang, Y.-C.; Zhang, H.-L.; Yang, W.-M.; Duan, C.-Q.; Pan, Q.-H. Evolution of Aroma Profiles in *Vitis vinifera* L. Marselan and Merlot from Grapes to Wines and Difference between Varieties. *Molecules* **2024**, 29, 3250. <https://doi.org/10.3390/molecules29143250>
11. Klavins, L.; Maaga, I.; Bertins, M.; Hykkerud, A.L.; Karppinen, K.; Bobinas, Č.; Salo, H.M.; Nguyen, N.; Salminen, H.; Stankevica, K.; et al. Trace element concentration and stable isotope ratio analysis in blueberries and bilberries: a tool for quality and authenticity control. *Foods* **2021**, 10, 567. <https://doi.org/10.3390/foods10030567> [CrossRef]
12. Merkytė, V.; Longo, E.; Windisch, G.; Boselli, E.; Phenolic compounds as markers of wine quality and authenticity. *Foods* **2020**, 9, 1785. <https://doi.org/10.3390/foods9121785> [CrossRef]
13. Niculescu, V.C.; Sandru, D.; Botoran, O.R.; Sutan, N.A.; Popescu, D.I.; Red wines from consecrated wine-growing area: aromas evolution under indigenous and commercial yeasts. *Appl. Sci.* **2024**, 14, 10239. <https://doi.org/10.3390/app142210239> [CrossRef]
14. Popescu, D.I.; Botoran, O.R.; Cristea, R.; Mihăescu, C.; Șuțan, N.A.; Effects of geographical area and harvest times on chemical composition and antibacterial activity of *Juniperus communis* L. pseudo-fruits extracts: A statistical approach. *Horticulturae* **2023**, 9, 325. <https://doi.org/10.3390/horticulturae9030325>
15. Popescu, D.I.; Botoran, O.R.; Ionete, R.E.; Sandru, D.; Sutan, N.A.; Niculescu, V.C.; Highlighting the terroir influence on the aromatic profile of two romanian white wines. *Appl. Sci.* **2024**, 14, 19. <https://doi.org/10.3390/app14010019> [CrossRef]

16. Rebenciuc, I.; Lengyel, E.; Stegăruș, D.I.; Alexe, P.; Călugăr, A.; Identification and quantification of total polyphenols in musts and aromatic and semi-aromatic wines. *Adv. Agric. Bot.* **2020**, *12*, 106–111. [[CrossRef](#)]
17. Rodrigues, N.P.; Rodrigues, E.; Celso, P.G.; Kahmann, A.; Yamashita, G.H.; Anzanello, M.J.; Manfroi, V.; Hertz, P.F.; Discrimination of sparkling wines samples according to the country of origin by ICP-OES coupled with multivariate analysis. *LWT* **2020**, *131*, 109760. [[CrossRef](#)]
18. Sas, W.C.N.; Tița, O. Studies regarding the certification of the authenticity of wines and tracking their forgeries, *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies* **2022**, *28*(4), 394-396.
19. Sas, W.C. N.; Tița, O.; Studies on the possibilities of authenticating the geographical origin of wines. *Journal of Hygienic Engineering & Design* **2024**, *46.1* **2024**. [[CrossRef](#)]
20. Schmutzer, G.R.; Dehelean, A.; Magdas, D.A.; Cristea, G.; Voica, C.; Determination of stable isotopes, minerals, and volatile organic compounds in romanian orange juice. *Anal. Lett.* **2016**, *49*, 2644–2658. [[CrossRef](#)]
21. Stanoeva, J.P.; Stefova, M.; Andonovska, K.B.; Vankova, A.; Stafilov, T.; Phenolics and mineral content in bilberry and bog bilberry from Macedonia. *Int. J. Food Prop.* **2017**, *20*, S863–S883. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
22. Ștefănescu, B.-E.; Călinoiu, L.F.; Ranga, F.; Fetea, F.; Mocan, A.; Vodnar, D.C.; Crișan, G.; The Chemical and biological profiles of leaves from commercial blueberry varieties. *Plants* **2020**, *9*, 1193. <https://doi.org/10.3390/plants9091193> [[CrossRef](#)]
23. Stegăruș D.I.; Savoarea vinurilor românești, ed Universității Lucian Blaga din Sibiu, **2016**, ISBN 978-606-12-1374-0
24. Tița, O.; Lengyel, E.; Stegăruș, D.I.; Săvescu, P.; Ciubara, A.B.; Constantinescu, M.A.; Tița, M.A.; Rață, D.; Ciubara, A.; Identification and quantification of valuable compounds in red grape seeds. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 5124. <https://doi.org/10.3390/app11115124> [[CrossRef](#)]
25. Toader, A. M.; Colibaba, L. C.; Luchian, C. E.; Popîrdă, A.; Nechita, B., & Cotea, V. V.; The aromatic profile of white wines obtained from biodynamic and conventional grown grapes in Romania. **2023** [[CrossRef](#)]
26. Tobar-Bolaños, G.; Casas-Forero, N.; Orellana-Palma, P.; Petzold, G.; Blueberry juice: Bioactive compounds, health impact, and concentration technologies-A review. *J. Food Sci.* **2021**, *86*, 5062–5077. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
27. Trujillo M.; Bely M.; Albertin W.; Masneuf-Pomarède I.; Colonna-Ceccaldi B.; Marullo Ph.; Barbe J.C.; Impact of grape maturity on ester composition and sensory properties of Merlot and Tempranillo wines, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2022** *70* (37), 11520-11530, DOI: 10.1021/acs.jafc.2c00543 [[CrossRef](#)]
28. Tzachristas, A.; Pasvanka, K.; Calokerinos, A.; Proestos, C.; Polyphenols: Natural antioxidants to be used as a quality tool in wine authenticity. *Appl. Sci.* **2020**, *10*, 5908. [[CrossRef](#)] [[CrossRef](#)]
29. Wang, H.L.; Guo, X.B.; Hu, X.D.; Li, T.; Fu, X.; Liu, R.H.; Comparison of phytochemical profiles, antioxidant and cellular antioxidant activities of different varieties of blueberry (*Vaccinium* spp.). *Food Chem.* **2017**, *217*, 773–781. [[Google Scholar](#)] [[CrossRef](#)]
30. Wang, L.; Lan, W.; Chen, D.; Blueberry (*Vaccinium* spp.) anthocyanins and their functions, stability, bioavailability, and applications. *Foods* **2024**, *13*, 2851. <https://doi.org/10.3390/foods13172851> [[CrossRef](#)]