



**Academiei Oamenilor de Știință din România (AOȘR)**

**Domeniul științific: Agricultură în era digitală și  
alimentația viitorului**

**Evaluarea schimbărilor climatice și a pericolelor  
chimice în producția de vin**

**Proiectul: Tehnici și concepte de autentificare a vinurilor românești**

**Director proiect: Dr.ing. Popescu (Stegăruș) Diana Ionela**

**Faza 3/2023: "Evaluarea schimbărilor climatice și a pericolelor chimice în producția de  
vin"**

## INTRODUCERE

Producerea de alimente sigure și de înaltă calitate este o condiție prealabilă necesară atât pentru asigurarea sănătății consumatorilor cât și a unui comerț intern și internațional de succes, condiție esențială pentru dezvoltarea durabilă a resurselor agricole naționale. Trasabilitatea produselor alimentare se concentrează în principal pe siguranța alimentară și pe calitatea acestora, dar, de asemenea, se reflectă și în securitatea alimentelor și disponibilitatea generală a produselor alimentare. Aplicarea tehnicilor de asigurare a trasabilității produselor alimentare poate conduce la reducerea pierderilor economice. Dovada de proveniență a devenit un domeniu specific și important în contextul siguranței alimentare, calității alimentelor și protecției consumatorilor în conformitate cu legislația națională și standardele internaționale. Termenul de proveniență se poate defini ca un mijloc de a identifica și asigura originea (botanică/geografică) unui produs. Prin urmare, o strategie analitică independentă și universal aplicabilă pentru a verifica originea declarată a produselor alimentare poate fi o procedură valoroasă care să permită autorităților de reglementare să identifice produsele alimentare neconforme pe ruta lor înapoi la sursă.

Trasabilitatea produselor alimentare se concentrează în principal pe siguranța alimentară și pe calitatea acestora, dar, de asemenea, se reflectă și în securitatea alimentelor și disponibilitatea generală a produselor alimentare. Aplicarea tehnicilor de asigurare a trasabilității produselor alimentare poate conduce la reducerea pierderilor economice. Dovada de proveniență a devenit un domeniu specific și important în contextul siguranței alimentare, calității alimentelor și protecției consumatorilor în conformitate cu legislația națională și standardele internaționale. Termenul de proveniență se poate defini ca un mijloc de a identifica și asigura originea unui produs și (astfel) regiunea în care acesta a fost produs. Prin urmare, o strategie analitică independentă și universal aplicabilă pentru a verifica țara de origine declarată a produselor alimentare poate fi o procedură valoroasă pentru a permite autorităților de reglementare să identifice produsele alimentare contaminate înapoi la sursa lor.

Disponibilitatea unor sisteme de trasabilitate verificate pot, de asemenea, să faciliteze retragerea produselor contaminate de pe piață, dacă este necesar. O astfel de acțiune poate reduce enorm impactul și prejudiciul ulterior care se reflectă asupra industriei și încrederii consumatorilor. În plus, constientizarea publicului cu privire la existența unor metode și protocoale de control al originii produsului, în contextul siguranței alimentare, poate acționa ca un factor de descurajare pentru comercianții care cu bună știință redirijează produse contaminate pe piață, prevenind astfel apariția unor astfel de incidente. Capacitatea de a certifica originea produselor alimentare sau autenticitatea este de o importanță economică semnificativă pentru multe părți interesate din țările în curs de dezvoltare. De exemplu, unele produse alimentare, conform etichetei de comercializare, sunt declarate ca fiind produse cu indicație geografică (IG) sau ecologice în baza unor standarde de identitate sau de compoziție specifice atât zonei de proveniență cât și practicilor de producție. Această declarație adaugă valoare pentru astfel de produse în termeni de comercializare și crește valoarea exporturilor. De exemplu, orezul de tip Basmati din India și Pakistan, este definit atât de soi cât și de regiunea de producție. Tehnicile genomice pot confirma cu ușurință soiul de orez Basmati, în timp ce amprentarea izotopică este esențială pentru a determina originea sa geografică. Amprentarea izotopică devine astfel o aplicație importantă pentru verificarea conformității originii geografice declarate pentru un produs anumit. Deoarece proprietățile izotopice ale produselor obținute din plante sunt influențate de factori de mediu precum temperatura, precipitații, sol, latitudine, altitudine, distanță față de mare etc., pentru a verifica trasabilitatea produselor de pe piață se pot realiza hărți izotopice cu probe de referință. În mod similar, în cazul produselor de origine animală, precum carnea și produsele lactate, privite din punct de vedere izotopic este valabilă expresia “este ceea ce a consumat”, astfel că, în baza informațiilor privind originea declarată (date legate de apa potabilă din zona de proveniență, furaje, nutrienși) ele pot fi verificate în același mod. De exemplu, izotopii

stabili pot determina dacă laptele sau brânza a fost produsă de bovine crescute în zone montane, produse care adesea sunt încadrate în categoria produselor cu Denumire de Origine Controlată (DOC).

Pe lângă faptul că aplicarea lor aduce un plus siguranței alimentare, aceste tehnici pot fi aplicate pentru a rezolva problemele religioase sau culturale. De exemplu, tipul de animal sau originea botanică a unui aliment poate fi improprie pentru unii consumatori, chiar în condiții de siguranță pentru consumul uman. Tehnicile nucleare sunt unic adaptate pentru determinarea provenienței produselor alimentare. Aceste metodologii se pot folosi în trasabilitatea și autentificarea alimentelor și au potențialul de a fi aplicate în multe țări în curs de dezvoltare, sporind astfel capacitatea lor de a îmbunătăți siguranța și calitatea alimentelor. Dacă este cazul, aceste tehnici pot fi, de asemenea, completate de abordările convenșionale, non-nucleare.

În scopul de a stabili o amprentă izotopică a unui produs specific, o calitate esențială este atribuită bazelor de date izotopice realizate pe probe referenșiale. Modelarea adecvată a datelor izotopice, folosind analize statistice multivariate, este o condiție prealabilă pentru identificarea amprentelor izotopice. Până la momentul actual există doar câteva baze de date care să acopere distribuția regională și botanică. Un număr mare de date suplimentare trebuie să fie colectate pentru a furniza informații universale aplicabile, care pot face comparabile datele din diverse regiuni la nivel mondial.

Cele mai importante tehnici de determinare a originii geografice și botanice sunt metodele ce folosesc variabilitatea izotopilor stabili ( $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}$  și  $^{15}\text{N}$ ) în diferite țesuturi biologice. În plus, diferitele tipuri de alimentație duc adesea la amprente distincte în ceea ce privește raporturile de izotopi stabili din organism, astfel încât analiza acestora poate fi de asemenea folosită pentru a distinge între diferite medii. Rezonanța magnetică nucleară pentru determinarea fracționării izotopice naturale la unele grupări specifice moleculei studiate (SNIF-RMN) împreună cu spectrometria de masă pentru determinarea rapoartelor

izotopice (IRMS), sunt cele două metode principale pentru a determina rapoartele izotopilor stabili.

Tehnicile de măsurare izotopice pot oferi un mijloc eficient pentru identificarea și urmărirea produselor alimentare, care să permită o primă reacție rapidă pentru a contracara orice posibilă falsificare, urmărind eficient și ducând la eliminarea produselor adulterate de pe piață. Dezvoltarea și aplicarea acestor tehnici ar aborda vulnerabilitățile din lanțul de aprovizionare cu alimente și ar ajuta la stabilirea sistemelor eficiente de prevenire și a strategiilor de răspuns la incidente. Sarcinile specifice viitoare ar fi de a dezvolta metodologii și sisteme izotopice de trasabilitate, pentru a facilita urmărirea rapidă a produselor adulterate și eliminarea lor de pe piață.

Autentificarea alimentelor necesită o bază de date realizată prin analizarea de probe de referință cu ajutorul careia, "suspectul", proba de ce trebuie verificată poate fi comparată în vederea stabilirii autenticității acesteia. În scopul de a determina markerii pentru un parametru de autenticitate, cum ar fi originea geografică, este necesară identificarea markerilor cheie care diferențiază regiuni sau țări de interes. Determinarea variației izotopice din produse alimentare este, fără îndoială, cea mai bună strategie de analiză pentru a verifica cu exactitate originea geografică. Carnea (carne de vită și miel), produsele lactate (lapte, unt, branza), băuturile (ceai, cafea, suc), cerealele (orez, grâu) și vinul, până în prezent, au fost principalele produse de interes investigate cu ajutorul tehnicilor menționate mai sus.

Tendința de încălzire a climei provoacă riscul chimic asociat producției de vin la nivel mondial. Studiul de față a investigat posibilă diferență dintre profilul vinului chimic în timpul anului secetos 2012 față de anul post-secetă 2013. Metale toxice (Cd și Pb), microelemente (Mn, Ni, Zn, Al, Ba și Cu), macroelemente (Na, Mg, K, Ca și P), rapoarte izotopice ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  și  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ), izotopi stabili ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , (D/H) I și (D) /H II), și au fost analizate datele climatice. Pentru interpretarea datelor au fost utilizate tehnica multivariată, analiza corelației, analiza factorială, analiza discriminantă a celor mai mici

pătrate parțiale și analiza clusterului ierarhic. Temperatura maximă a avut o diferență maximă atunci când se compară datele între ani. Într-adevăr, secete extreme au fost observate doar în primăvara și începutul verii anului 2012 și în 2013, care au crescut valoarea medie a zilelor de îngheț la sol. Microelementele, macroelementele și Pb au prezentat efecte extreme în 2012, subliniind mai multă variabilitate în ceea ce privește tipul de vin. În probele de vin analizate s-au găsit valori Cd extrem de ridicate, până la 10,1 μg/L. Relația dintre precipitații și  $\delta^{18}\text{O}$  din vin a fost complex, indicând formarea strugurilor sub influența sistematică a precipitațiilor din anul curent și s-au observat diferențe între ani.  $\delta^{13}\text{C}$  a avut valori dezlegate, fără diferențiere între ani, iar atunci când este cuplat cu raportul deuteriu-hidrogen, ar putea susține ipoteza unei posibile adulterări. În analiza actuală,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a prezentat valori mai mari decât în alte studii românești. Temperatura a avut o corelație puternică pozitivă cu Pb, în timp ce frecvența zilei de îngheț la sol a corelat atât cu elementele toxice Pb cât și Cd din vin. Alte relații semnificative au fost dezvăluite între proprietățile chimice ale vinului și datele climatice. Analiza statistică multivariată a indicat că stresul termic a avut o importanță semnificativă în profilul chimic al vinului, iar gerul din sol a depășit influența stresului hidric, în special în Transilvania.

Secolul 21 a început cu o poluare severă a mediului și schimbările climatice globale care amenințau lanțul alimentar [1]. Relația puternică dintre variabilitatea climei, producția de vin și calitate necesită abordări noi cu privire la perspectivele și strategiile viitoare [2,3]. Literatura de specialitate este de acord cu privire la relația liniară dintre încălzirea climatică și absorbția metalelor grele din plante [3]. Susține ipoteza acumulării unui conținut ridicat de metal în viță de vie. Chiar dacă apariția metalelor grele orogenice este de așteptat în matricele de mediu terestre, influența antropică în perturbarea echilibrului natural este foarte mare [4]. Activitățile miniere, dezvoltarea industriei și agriculturii și extinderea orașului în zona de studiu au eliberat cantități impresionante de metale grele care se acumulează în sol, ecosisteme acvatice, silvicultură și terenuri agricole [5, 6, 7, 8]. Mai presus de toate, impactul contaminării asupra sănătății umane reprezintă un factor cheie

de conducere pentru investigarea securității alimentare folosind diferite proxy ca produse alimentare, condimente sau vinuri [9,10, 11].

Vinul este o matrice complexă care conține mai multe componente anorganice și organice (pe lângă apă, zahăr și alcool) influențate de factori legați de zona de producție specifică, cum ar fi soiul de struguri, solul, clima, cultura, vinificația, transportul și depozitarea [12,13,14]. Profilarea elementară a fost utilizată pentru a valida originea geografică a vinului și pentru a evalua amprentele digitale cu mai multe elemente [13,15, 16]. Per total, conținutul total de metal din vița de vie provine din surse naturale, cu o rocă parentală îmbogățită cu metal (oizi), iar influențele antropice contribuie la discriminarea sitului [14,17]. Compoziția de metal (oid) a fost utilizată pentru a investiga influența locului asupra performanței vinului [14] sau mai mult, ca o cale pentru autentificarea produselor vinicole [18,19]. Compoziția elementară a vinului poate influența îmbătrânirea [20] și variază cu fiecare etapă a procesului de vinificare [21]. Majoritatea conținutului de metal (oizi) scade treptat odată cu prelucrarea, cu excepția cazurilor de Cr, Cu, Fe și Zn, al căror conținut poate varia în funcție de originea lor (exogenă sau endogenă) [22]. Chiar și macroelementele sunt strâns corelate, așa cum este cazul concentrațiilor mari de cationi K/Mg, care absorb de obicei concentrații mai mici de Ca [23]. Competiția cationică rezultă din absorbția limitată de către plante a elementelor din sol datorită disponibilității naturale și fertilizării [24]. Activitățile induse de om, cum ar fi practicile agricole, sunt sursele primare de conținut de Cd, Co, Cu, Mn, Pb și Zn în compoziția vinului [25]. Aplicațiile de îngrășăminte cu fosfat și azot sunt asociate cu oligoelemente, cum ar fi B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Rb, Sn, Sr și V [23]. Alte metale, cum ar fi As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V și Zn, pot proveni din biosolide utilizate de fermieri, în funcție de diferitele forme specifice de amplasament. management la podgorii [23, 26].

În timpul producției, sursele post-recoltare, de exemplu, filtrarea, limpezirea și depozitarea, sunt asociate cu îmbogățirea vinului cu Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn, și elemente lantanide [14]. Îmbătrânirea lemnului (tratament post vinificație) sau

contactul cu vase și materiale de stejar modifică compoziția minerală și raportul izotopic  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  [27]. Mai mult, tratamentele cu bentonită sunt responsabile pentru diverse elemente depuse în vinuri [25, 28, 29]. Trasabilitatea geografică a vinurilor a fost investigată folosind diferite metodologii pe baza analizei multivariate a datelor de compoziție chimică naturală (parametri anorganici sau organici) și semnătura izotopică  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  [30, 31, 32]. Urmărirea surselor de poluare cu metale grele din vinuri este utilizată pe scară largă ca indicator de poluare, în special în cazul plumbului, care este recunoscut ca o amenințare gravă pentru sănătatea umană și a mediului terestru. Compoziția izotopică a Pb în sol reflectă amestecarea tuturor surselor posibile [33]. Îmbinarea raportului izotopic Pb/Sr cu raportul deuteriu-hidrogen al metil, metilenului și izotopilor stabili C și O răspunde întrebărilor legate de originile și autenticitatea vinurilor de pe piață [34]. Procesul de spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) a fost utilizat anterior pentru analizarea vinurilor de masă, roșii-albe, fortificate de masă și chiar a vinurilor dulci obținute din mostre de struguri supracapte într-o procedură analitică (semi) cantitativă, oferind selectivitate ridicată, sensibilitate ridicată și limite de detecție mai mici în comparație cu alte tehnici cu mai multe elemente [35].

Riscurile directe și indirecte în producția de vin asociate cu schimbările climatice variază, diferă între locații. Mai presus de toate, riscul chimic în creștere este greu de controlat și necesită strategii de management pentru conservarea calității și siguranței produsului [17, 36, 37]. Prezentul studiu a evaluat compoziția elementară a metalelor toxice (Cd și Pb), a microelementelor (Mn, Ni, Zn, Al, Ba și Cu) și a macroelementelor (Na, Mg, K, Ca și P) a douăzeci și șase de vinuri produse în centrul (Transilvania) și sudul României (Muntenia). Ipotezele testate au fost:

- (i) dacă vinurile cu proveniență din Transilvania și Muntenia diferă semnificativ în ceea ce privește conținutul de metale și dacă sunt produse frauduloase accesibile pe piața națională;



- (ii) dacă climatul extrem din anul valorificării 2012 a avut un impact semnificativ. influența asupra parametrilor chimici ai vinului care poate induce discrepanță în discriminarea vinului. Raporturile izotopice ale  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  și  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a fost folosit ca referință pentru a evalua posibilele diferențe semnificative între situri. Scopul a fost acela de a evalua variabilitatea absorbției metalelor în toate vinurile pe baza locației și a anului de producție, cu o atenție specială variabilelor climatice extreme. Un alt obiectiv a fost integrarea tuturor datelor într-o analiză statistică multivariată pentru a observa posibile interrelații între variabilele chimice și datele climatice.

Plecând de la aceste considerente s-a realizat un studiu în care au fost investigate douăzeci și șase de vinuri disponibile pe piață cu ani de capitalizare în 2012 și 2013. Au fost alese șase podgorii cu produse foarte comercializate: Corcova (2012), Drăgășani (2013, 2012), Jidvei (2012, 2013), Samburești (2012), Sebeș (2012, 2013) și Ștefănești (2012, 2013). Viile sunt situate geografic în două regiuni distincte, Transilvania (Jidvei și Sebeș) și Muntenia (Corcova, Drăgășani, Sămburești și Ștefănești). Munții Carpați reprezintă o barieră naturală solidă în ceea ce privește circulația masei de aer, motiv pentru care se remarcă modele climatice distincte între cele două regiuni investigate. Cinci sticle cu loturi similare au fost combinate pentru a obține o probă reprezentativă care a fost analizată în continuare în 2022. Înainte de pregătire, probele de vin au fost depozitate pentru scurt timp într-o încăpere bine ventilată, cu o temperatură controlată și constantă de aproximativ 14 °C. După deschiderea sticlelor, probele au fost imediat distribuite laboratoarelor pentru determinări multi-element și multi-izotopi.

Un sistem închis iPrep de viteză iwaveJ, MARS6 CEM One Touch, a fost utilizat pentru a descompune compușii organici din vinuri și pentru a extrage elementele țintă, conform programului de digestie cu temperatură controlată în doi pași, Digestie cu microunde a vinului (CEM Mars 6 Method Note Compendium., 2019). A fost cântărit o

parte alicotă (1 ml) din fiecare probă, urmată de digestie într-un amestec de probă de vin (1 ml) și acid azotic cu puritate analitică 69% (10 ml). Apoi, vasul a fost închis etanș și așezat pe rotor, iar temperatura cuptorului cu microunde a fost crescută până la 210 °C timp de 20 de minute și menținută la acest nivel timp de 15 minute. Vasele au fost răcite și deschise cu grijă la sfârșitul procesului de digestie. Fiecare digestie a fost transferată cantitativ cu apă ultrapură într-un balon cotat de 50 ml.

Apa ultrapură cu o rezistivitate maximă de  $18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ , obținută dintr-un sistem Milli-Q Millipore (Bedford, MA, SUA), a fost utilizată pentru tratarea probei și diluarea pentru analiza ICP-Q-MS. Toate materialele din plastic au fost curățate prin înmuiere timp de 24 de ore în  $\text{HNO}_3$  10% și apoi cu apă ultrapură, urmată de uscare și apoi ventilare într-un cuptor la 40 °C. Standardul de calibrare ICP de înaltă puritate XXI CertiPUR obținut de la CPA chem, Bulgaria, a fost utilizat pentru curba de calibrare în analiza cantitativă a Mn, Ni, Zn, Al, Ba, Cu, Pb și Cd. Pentru macroelemente a fost utilizată soluția ICP Multi-Element Standard IV de metale Na, Mg, K, Ca și P  $1000 \pm 0,002 \text{ mg/L}$  (Merck, Darmstadt, Germania). Soluțiile standard au fost preparate din stocuri prin diluare cu soluție de  $\text{HNO}_3$  0,5 % (v/v). Procesul curbei de calibrare în intervalul 2,5–50,0  $\mu\text{g/L}$  a constat dintr-un martor și cinci standarde echidistante. Un coeficient de corelație de 0,9999 a fost o cerință atunci când se evaluează performanța metodei.

Performanța instrumentului a fost optimizată folosind soluția Tune de la Analytik Jena (Jena, Germania). Raportul izotopului  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  al extractelor rezultate a fost determinat prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv cu quadrupol (Q-ICP-MS), după separarea stronțului și rubidiului folosind cromatografia de schimb de cationi cu rășină Dowex 50W-X8 și capacitatea de complexare a acidul carboxilic EDTA. O soluție standard de referință cu izotop Sr (25  $\mu\text{g/L}$ ) (NIST SRM 987) a fost utilizată ca standard de izotop. NIST SRM 987 și  $\text{SrCO}_3$ , sunt certificate pentru compoziția lor izotopică Sr cu un  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Valoare certificată Sr de  $0,71034 \pm 0,00026$  ( $2\sigma$ ) pentru materialul standard de

referință izotopic de carbonat de stronțiu NIST SRM 987 Sr și au fost utilizate pentru dezvoltarea procedurii și evaluarea preciziei valorilor izotopice Sr obținute. Alicote de soluții de extracție au fost supuse separării Sr și Rb printr-o procedură cromatografică cu schimb de cationi folosind rășină Dowex 50W-X8 (50-100 mesh) (Sigma-Aldrich, St Louis, MO, SUA). Chelarea cationilor divalenți a fost efectuată folosind EDTA disodic (Merck, Germania). Ca și Mg au fost îndepărtați din matrice prin eluare cu soluție de EDTA cu concentrații diferite (0,02, 0,05 și 0,1 M) datorită capacității EDTA de a complexa mai puternic unii cationi divalenți și de a forma complexii cation-EDTA.

A fost utilizată ca standard izotop de 0,1 g soluție standard de izotopi de Pb dizolvat la cald (NIST SRM 981). NIST SRM 981, Common Lead Isotopic Material, certificat pentru compoziția sa izotopică de Pb cu o valoare certificată de  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  de  $0,91464 \pm 0,00033$ , a fost utilizat pentru elaborarea procedurii, precum și pentru evaluarea preciziei izotopicului de Pb obținut. valorile. Precizia și precizia metodelor raportului izotop pentru Sr și Pb au fost testate folosind măsurători replicate ICP-MS Plasma Quant Elite.

#### *Instrumente pentru determinarea cantitativă a conținutului de metal*

Determinarea cantitativă a categoriei HM de Mn, Ni, Zn, Al, Ba, Cu, Cd și Pb și a macronutrienților Na, Mg, K, Ca și P din vinuri a fost efectuată folosind un spectrometru de masă cu plasmă cuplată Q-inductiv, ICP-MS Plasma Quant Elite (Analytik Jena, Jena, Germania), echipat cu un autosampler AIM 3300 (Analytik Jena, Germania) și interfață de coliziune-reacție iCRI care funcționează în modurile H<sub>2</sub> și He. Condițiile optime au fost următoarele pentru analiza cantitativă multielement: putere RF de 1,20 kW; debitul gazului plasmatic de 12 L/min; debit gaz auxiliar de 1,50 L/min; debit de gaz nebulizator de 1,05 L/min; debit de gaz H<sub>2</sub> de 90 mL/min ; Debit de gaz de 120 ml/min; Debit de gaz Ar de 10 mL/min; un timp de staționare de 500 ms pentru  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{114}\text{Cd}$  și  $^{208}\text{Pb}$ ; macronutrienți  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{44}\text{Ca}$  și  $^{31}\text{P}$ ; și  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^6\text{Li}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{159}\text{Tb}$  și  $^{89}\text{Y}$  izotopi care au servit ca standarde interne pentru modul de analiză cantitativă. Standardele au fost liniare în intervalul de concentrație de la 2,5 la

50  $\mu\text{g/L}$ , așa cum a fost evaluat prin regresie liniară cu coeficienți de corelație între 0,9991 și 0,9999. Limitele de detecție, în funcție de element, au variat între 0,1 și 0,6  $\mu\text{g/L}$  pentru determinările cu microelement și 0,05 și 5,0  $\text{mg/L}$  pentru macroelemente. S-a estimat recuperarea globală pentru fiecare element (R), iar valorile obținute au fost cuprinse între 85 și 105%. Acuratețea metodelor a fost evaluată prin analize repetate ale probelor fortificate (concentrații de 5  $\mu\text{g/L}$  și 10  $\text{mg/L}$ ), iar valorile obținute au variat între 0,9 și 15%, în funcție de element.

Raporturile izotopilor de stronțiu și plumb din vin au fost realizate cu același spectrometru de spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv cu quadrupol (Q-ICP-MS) (ICP-MS Plasma Quant MS Elite, Analytik Jena, Jena, Germania). Profilul elementar a fost cuplat cu raporturi de elemente specifice (K/Rb, Ca/Sr) și un raport izotopic  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , care a evaluat posibilitatea discriminării vinurilor în funcție de originea lor geografică. Condițiile optime au fost următoarele în modul de analiză cantitativă: putere RF de 1,28 kW, debit de gaz plasma de 9 L/min, debit de gaz nebulizator de 1,01 L/min, un timp de stație de 500 ms, un timp de integrare de 169 s, și modul de scanare salt la vârf. Valorile analitice obținute pentru NIST SRM 987 pentru  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Raportul izotopic Sr a variat de la 0,7100 la 0,7117, cu un raport izotop mediu de 0,7107, RSD (%), cu o medie de 0,0648%. Precizia medie a fost de 0,0131%, iar precizia a fost de 0,0215%. Valorile analitice obținute pentru standardul izotopic comun de plumb NIST SRM 981 pentru raportul izotopic  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  au variat de la 0,91431 la 0,91496, cu un raport izotop mediu de 0,91453, iar precizia a fost de 0,0404%. Astfel, efectuarea achiziției de date folosind 5 puncte și 10 scanări pe vârf de 10 replici a dus la măsurători de rezoluție satisfăcătoare.

#### *Analiza izotopică*

Raportul izotopic  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  atât al apei extrase din vin, cât și al raporturilor izotopice  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , (D/H) I și (D/H) II în etanolul extras din vin au fost examinate urmând metodele

stabilite. de către Organizația Internațională a Viei și Vinului (OIV), MA-AS2-12, MA-AS312-06 și MA-AS-311-05. Toate probele de vin au fost distilate folosind o unitate automată de distilare Cadiot (ADCS Eurofins, Nantes, Franța) pentru a obține etanol cu o tărie alcoolică de cel puțin 92% g/g și un randament de 90%.  $^{18}\text{O}$  a fost măsurat utilizând un spectrometru de masă cu raport de izotop cu flux continuu (CF-IRMS) Delta V Plus (Thermo, Bremen, Germania) cuplat cu un modul de echilibrare izotopică GasBench II, iar rezultatele au fost procesate folosind software-ul Isodat 3.0. O alicotă (500 uL) de apă extrasă din vin a fost echilibrată timp de 20 ore la 24 °C cu un amestec de gaze (0,36%  $\text{CO}_2$  în heliu). Probele au fost analizate comparativ cu standardele de laborator IA-R052, IAR053 și IA-R054 furnizate de Standardul de laborator analitic ISO, Marea Britanie.

Pentru controlul calității, împreună cu mostrele de vin au fost analizate materiale de referință certificate, precum BCR 656 și BCR 660 furnizate de Institutul pentru Materiale și Măsurători de Referință (IRMM), Belgia. Pentru analiza  $^{13}\text{C}$ , 0,1 uL de etanol a fost injectat și ars într-un analizor elementar Flash EA1112 HT (ThermoFisher, Bremen, Germania). Apoi, gazul  $\text{CO}_2$  a fost spălat printr-un flux continuu de heliu într-un IRMS Delta-V (ThermoFisher, Bremen, Germania) și a fost procesat pentru raportul de izotopi stabil folosind software-ul Isodat 2.5. Pentru ambele măsurători izotopice ale  $\delta^{18}\text{O}$  și  $\delta^{13}\text{C}$ , reproductibilitatea mărită a măsurătorilor întregii proceduri experimentale a fost de  $\pm 0,3\%$ . Rezultatele au fost exprimate în notația  $\delta$  și ‰ ca standardele Vienna-Standard Mean Ocean Water (VSMOW) și Vienna-PeeDee Belemnite (VPDB) pentru oxigen și, respectiv, carbon.

Măsurarea raporturilor deuteriu-hidrogen (D/H) pe metil  $\text{CH}_2\text{DCH}_2\text{OH}$  (I)–(D/H)I și metilen  $\text{CH}_3\text{CHDOH}$  (II) –(D/H)II pozițiile în etanol de vin au fost efectuate folosind metoda SNIF-RMN. Spectrele SNIF-RMN au fost înregistrate pe un spectrometru Ascend 400 Bruker echipat cu un cap de sondă de deuteriu selectiv de 10,0 mm reglat la o frecvență de 61,42 MHz, cu un blocaj de fluor și un schimbător automat de probe.

Fiecare probă a fost măsurată folosind 200 de scanări. Măsurătorile au fost efectuate conform protocolului OIV utilizând N,N-Tetrametiluree (TMU) de la Institutul pentru Materiale de Referință și Măsurători din Geel, Belgia, cu o compoziție izotopică cunoscută folosită ca standard intern. Hexafluorbenzen (Aldrich) a fost adăugat suplimentar pentru semnalul de blocare (19F). Rezultatele, valorile medii și abaterile standard au fost calculate cu software-ul Eurospec (Eurofins-Nantes) din 10 experimente repetitive cu un factor de multiplicare exponențial (LB) egal cu 2. Rapoartele izotopice ale unei poziții date sunt exprimate în părți per milion la scara internațională VSMOW. Valorile medii de precizie ale măsurătorilor raportului au fost de  $\pm 0,6$  ppm pentru (D/H)I și  $\pm 0,8$  ppm pentru (D/H) II . Toate metodele de măsurare izotopică sunt acreditate conform EN ISO/IEC 17025:2018, confirmând capacitatea laboratorului de a efectua rezultate de izotopi stabili valide și comparabile.

#### *Date climatice*

Am analizat temperatura (temperatura maximă ( $t_x$  °C), temperatura minimă ( $t_n$  °C) și temperatura medie ( $t_g$  °C)) și precipitațiile ( $rr$  mm/zi) pentru a evalua condițiile climatice primare. Datele lunare medii au fost extrase din două baze de date climatice cu acces deschis: CRU TS 4.05 și E-OBS v23.1e. Frecvența zilelor de îngheț la sol ( $frs$  zile), indicele de severitate al secetei Palmer ( $scPDSI$ ) și indicele standardizat de precipitații-evapotranspirație (valori SPEI  $z$ ) explică evenimentele locale extreme. Numărul de zile în care temperatura nopții a scăzut sub punctul de îngheț reprezintă zilele de îngheț și indică schimbări multiple ale ecosistemului. Cel de-al treilea raport de evaluare IPCC a arătat că numărul de zile de îngheț s-ar reduce în condițiile schimbărilor climatice, provocând mai multe efecte negative asupra viței de vie [ 38]. Deoarece seceta susținută afectează calitatea strugurilor [39], am folosit doi indici pentru a evalua seceta ( $scPDSI$  și SPEI). În primul rând,  $scPDSI$  este un indice standardizat care se întinde între -10 (uscat) și +10 (umed) și are o memorie pe termen

lung a condițiilor climatice anterioare (și, prin urmare, este mai puțin sensibil la recuperarea secetei) [40]. În al doilea rând, SPEI este foarte sensibil la declanșarea și evoluția evenimentelor de secetă, cu valori mai mici de -2 indicând evenimente extreme [41]. SPEI poate fi evaluat pentru diferite scale de interval și au fost alese aici pentru a investiga defectul cumulat de 1, 3, 4 și 6 luni.

#### *Analize statistice*

ANOVA unidirecțională a fost efectuată pentru a determina comparația medie și varianța egală între distribuția izotopică și elementul la nivelul de probabilitate  $p < 0,05$  cu testele Tukey și Levene. Analiza factorială a fost efectuată folosind metoda componentelor principale cu rotație varimax pentru a analiza matricea de corelație, pentru care au fost extrași trei factori. Analizele parțiale ale celor mai mici pătrate au fost efectuate folosind iterația lui Wold cu variabile scalate, pentru care au fost extrași maximum 15 factori. Relațiile dintre variabilele climatice au fost testate pentru a evalua gradul de corelație dintre factori.

## **REZULTATE ȘI DISCUȚII**

#### *Caracterizarea climei*

Încălzirea climatică prezintă un risc semnificativ asociat cu creșterea frecvenței, severității și duratei evenimentelor și acțiunilor extreme descrise în prezent ca pierderea biodiversității, degradarea și transformarea ecosistemelor naturale din întreaga lume. Anul 2012 a fost unul dintre cei mai călduroși ani experimentați, fiind cu 0,6 °C mai cald decât valoarea de referință de la mijlocul secolului al XX-lea. În timpul anului secetos 2012, temperaturile medii anuale în siturile Sebeș și Corcova au fost cele mai contrastante ( $9,12 \pm 9,91$  °C, respectiv  $12,15 \pm 10,52$  °C), cu valori extrem de pozitive în iulie (22,68 °C și, respectiv, 26,27 °C). Anul post-secetă 2013 a arătat un iulie rece și cel mai cald august dintre toate site-urile, iar temperatura medie lunară de primăvară a

fost mai mare decât în 2012. Pe baza temperaturii maxime anuale, am observat o variabilitate între site-uri de la 27,04 °C. (Sebes, 2013) la 34,59 °C (Dragasani, 2012), ceea ce indica un climat mai arid în Muntenia comparativ cu Transilvania. Cea mai mare diferență între seturile de date climatice din 2012 și 2013 sa dovedit a fi temperatura maximă (Figura 1 A). Interacțiunile dintre vremea mai caldă din 2012 și abordarea sectorială au sugerat o nouă dimensiune a riscului de dezastre, expunere și vulnerabilitate [42]. Astfel, s-a demonstrat că creșterea temperaturilor extreme afectează compoziția fructelor și dezvoltarea vinului datorită pH-ului și conținutului de zahăr mai ridicat rezultat și acidității mai scăzute [43]. Chiar și micotoxinele, contaminanții și reziduurile au corelat puternic cu condițiile de mediu [44,45] și au fost direct implicate în proprietățile viței de vie. Implicațiile evenimentelor de secetă sunt asociate cu diferențe în acumularea de microelemente, macroelemente și elemente toxice în vin [46].

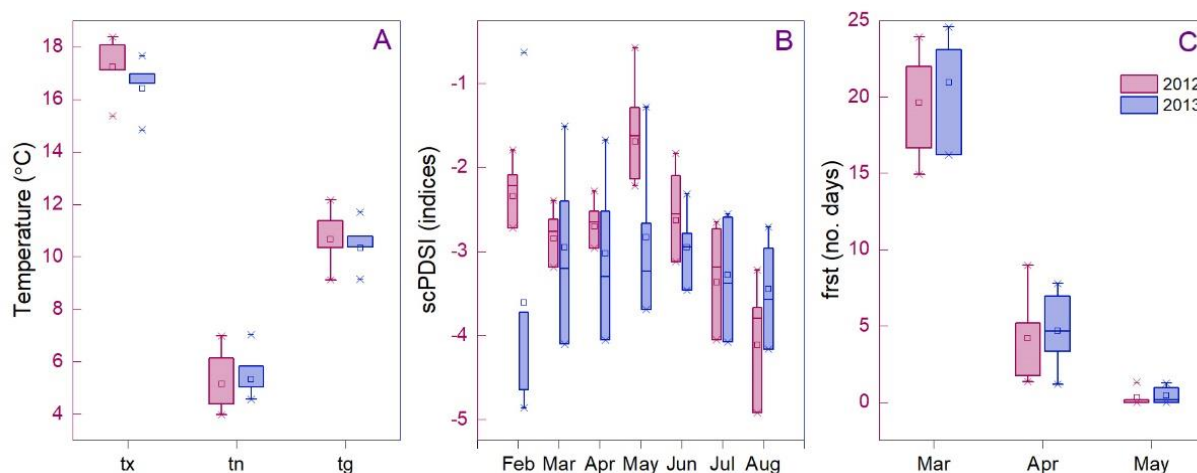


Figura 1. Diferențele medii climatice între 2012 și 2013, conform înregistrării medii anuale a fiecărei grile de date; (A) temperaturile; (B) auto-calibrare Palmer Drought Severity Index; (C) frecvența zilei înghețului la sol. Sunt ilustrate valorile 2012 (roșu) și 2013 (albastru).

S-a observat că deficiența de precipitații a avut o ușoară schimbare în apariție asociată cu translatarea cantității maxime din primăvară în toamnă, așa cum sa discutat și în regiune folosind diferite proxy [47]. Cele mai mari diferențe de sit între



precipitațiile din 2012 și 2013 au fost la Drăgășani (161,1 mm/an), urmate de Sebeș, Jidvei, Corcova, Sâmburești și Ștefănești (141,3, 116,9, 102,2, 88,9 și, respectiv, 51,1 mm/an). Prin urmare, condițiile climatice din 2013 au fost caracterizate de secetă moderată. În timpul primăverii și începutul verii (martie, mai și iunie), seceta extremă evaluată prin SPEI1 a avut loc în toate locurile abia în anul 2012. SPEI3 a indicat condiții climatice de secetă ridicată în august-septembrie în comparație cu SPEI4, pentru care tendința a fost decalată cu o lună din septembrie până în octombrie. Am observat o diferență semnificativă între condițiile climatice medii din Jidvei în 2012–2013 atunci când am analizat SPEI4 și SPEI6. Cele mai mari valori scPDSI au fost calculate în 2012 pentru Jidvei între iulie și decembrie (-4,05, -4,92, -5,15, -4,88, -5,06 și -4,47), urmate de Corcova și Sebeș din septembrie până în decembrie și Drăgășani și Sâmburești în lunile septembrie și noiembrie. Literatura de specialitate discută rolul temperaturii în octombrie–noiembrie, deoarece este perioada cu cea mai intensă creștere a rădăcinilor absorbante și cea mai mare cantitate de apă subterană accesibilă, care este esențială pentru creșterea și dezvoltarea plantelor [48]. Forțarea temperaturii din iunie schimbă coacerea fructelor din vara fierbinte la toamna rece (octombrie-noiembrie), asociată cu fructe mai mici, pH mai scăzut, aciditate mai mare și un conținut perturbat de fenolici totali, flavonoide și antociani [49, 50]. Potrivit indicilor scPDSI, sezonul de vegetație timpuriu a fost cel mai afectat în 2012 de secetă, cu posibile șanse de a induce modificări ale proprietăților viței de vie (Figura1B). În 2013, valorile scPDSI au indicat un climat de secetă extremă pentru Sebeș în perioada ianuarie–februarie (-4,49; -4,34) și la Jidvei în ianuarie (-4,14). Evenimentele de secetă de la începutul primăverii până în toamnă au fost prezente în ambii ani, dar cu intensități și perioade de apariție diferite, ilustrând efectele moștenite ale cererii de resurse de apă dulce. O diferență semnificativă în media și varianța Jidvei versus Ștefănești (2012) și Jidvei versus Sebeș (2013) a arătat o variabilitate mare între locații, chiar și în același an de producție. Încălzirea climei influențează producția de vin datorită impactului său mare asupra compoziției

fructelor și formării viței de vie în condițiile schimbării stării apei, radiației solare și creșterii termice. Conținutul ridicat de zahăr modifică maturitatea fenolică, densitatea culorii și aroma slabă, reducând organolepticul și calitatea produsului final [51].

O altă provocare pentru viitoarea distribuție a vinului de struguri și impactul acestuia asupra compoziției nutrienților este reprezentată de deteriorarea după îngheț. Februarie (Corcova și Dragășani) și martie (Sâmburești, Ștefănești, Jidvei și Sebes) a fost ultima perioada de primavara cu o temperatură minimă negativă. Frecvența zilelor de îngheț la sol a indicat o tendință de scădere în 2013 față de 2012 în toate site-urile, chiar dacă valoarea medie a numărului de zile de îngheț a crescut (Fig. 1 C). Efectul factorilor cumulați în nivelurile daunelor cauzate de îngheț și includ fluctuația temperaturii (care a fost mai mare în 2012), forța vântului, vârsta plantelor și starea fiziologică [52]. Pe baza rezultatelor identificate în literatura de specialitate, cele mai rezistente soiuri la climă rece sunt Riesling și Pinot Noir [53]. Între situri, am înregistrat o rată mai mare de apariție a frecvenței zilelor de îngheț la Jidvei și Sebeș decât la celelalte podgorii. Chiar și explozia mai timpurie cauzată de condițiile schimbărilor climatice nu este de neglijat, întârzierea potențial a activității insectelor polenizatoare și creșterea susceptibilității la un îngheț timpuriu [54]. Literatura mondială a concluzionat că dieback-ul anormal la *Vitis vinifera* L. în ultimul deceniu a fost cauzat în primul rând de sensibilitatea ridicată la modificări minore în reducerea apei și creșterea evapotranspirației, care modifică chiar și profilul macro și microelemental [55]. Seceta va afecta în mod semnificativ sud-estul Europei în următorii ani, vizibil mai ales în ceea ce privește frecvența și intensitatea valurilor de căldură [56]. Din păcate, implicațiile schimbărilor climatice în sectorul vitivinicol sunt ajustate în România prin legislație unidimensională și adesea prin lipsa măsurilor practice, ceea ce evidențiază implicații viitoare pentru podgorii având în vedere oportunitatea cultivării regiunilor mai înalte datorită condițiilor climatice în schimbare [57].

*Conținut de vin cu mai multe elemente*

Elementele minerale mediază procesele fiziologice și biochimice, inclusiv sinteza proteinelor, fotosinteza, activarea enzimelor și osmoreglarea. Stresul de secetă poate fi evitat prin conținutul adecvat de elemente minerale, care participă la mai multe mecanisme de apărare, cum ar fi reglarea antioxidantă și osmotică [58]. Toate microelementele (Mn, Ni, Zn, Al, Ba și Cu) au avut un conținut maxim în 2012, subliniind mai multă variabilitate în funcție de tipul de vin (Fig. 2). A). Astfel, valorile maxime au scăzut în următoarea ordine  $Mn > Al > Cu > Zn > Ba > Ni$ , având în vedere Cabernet Sauvignon ( $Mn = 1843 \mu\text{g/L}$ ,  $Al = 1641 \mu\text{g/L}$ ,  $Ba = 465 \mu\text{g/L}$ ), Riesling ( $Ni = 102 \mu\text{g/L}$ ), Merlot ( $Zn = 580 \mu\text{g/L}$ ) și Muscat Ottonel ( $Cu = 860 \mu\text{g/L}$ ). Rezultatele noastre arată valori comparabile cu studii similare efectuate în România, indicând modificări minore ale profilurilor elementare privind regiune și variabilitatea anuală [15, 16, 59, 60]. Mai mult, am observat că vinul românesc conține valori ridicate de macronutrienți în comparație cu rapoartele la nivel mondial [17]. Comparația dintre 2012 și 2013 a ilustrat valori extreme ridicate în anii de secetă numai pentru K, precum și valori aproape similare pentru Na, Mg, Ca și P (Figura 2B). Macroelementele au avut o ordine scăzută de la  $K > P > Mg > Ca > Na$  (437, 105, 84, 50, respectiv 18 mg/L), iar valorile maxime au fost comparabile cu studiile anterioare din România pentru Mg (133 mg/L), Ca (70 mg/L), K (520 mg/L) și P (142 mg/L). De menționat că toate conținuturile maxime de macroelemente au fost găsite în sortimentele de Pinot Noir, cu anul 2012 ca an de valorificare. Chiar dacă valorile ridicate ale K au fost asociate cu echilibrul în complexul pigmentar de culoare roșie cu antociani și acid tartric, studiul de față nu a stabilit diferențe statistice semnificative între profilele vinului. Între tipurile de vin, am observat o variabilitate scăzută a apariției macroelementelor, exemplificând concentrația mare în Chardonnay ( $Na = 21 \mu\text{g/L}$ ,  $P = 104 \mu\text{g/L}$ ), Merlot ( $Mg = 96 \mu\text{g/L}$ ), Cabernet Sauvignon ( $K = 470 \mu\text{g/L}$ ), și Pinot Noir ( $Ca = 60 \mu\text{g/L}$ ) și concentrație scăzută în Cabernet Sauvignon ( $Na = 14 \mu\text{g/L}$ ), Chardonnay ( $Mg = 70 \mu\text{g/L}$ ), Pinot Noir ( $K = 420 \mu\text{g/L}$ ) și Merlot ( $Ca = 46 \mu\text{g/L}$ ,  $P = 98 \mu\text{g/L}$ ). O diferențiere între localizarea geografică și

microelemente a evidențiat apariția unor valori extreme în Jidvei (Mn = 1843 μg/L, Al = 1641 μg/L, Cu = 860 μg/L), Sebeș (Ni = 102 μg/L), Samburești (Zn = 580 μg/L), și Ștefănești (Ba = 465 μg/L). În ceea ce privește macroelementele, Na și Mg au fost măsurați ca având niveluri extreme în Jidvei (26,75 și respectiv 133 μg/L), iar K, Ca și P au fost găsite în vinul Dragașani (520, 70,32, respectiv 142 μg/L). Cu, Zn, Al, Ba, Mn, Sr și Pb au fost asociate în principal cu elementele derivate din sol, fiind amprente digitale pentru trasabilitatea chimică în struguri și vin. și concentrație scăzută în Cabernet Sauvignon (Na = 14 μg/L), Chardonnay (Mg = 70 μg/L), Pinot Noir (K = 420 μg/L) și Merlot (Ca = 46 μg/L, P = 98 μg /L). O diferențiere între localizarea geografică și microelemente a evidențiat apariția unor valori extreme în Jidvei (Mn = 1843 μg/L, Al = 1641 μg/L, Cu = 860 μg/L), Sebeș (Ni = 102 μg/L), Samburești (Zn = 580 μg/L), și Ștefănești (Ba = 465 μg/L). În ceea ce privește macroelementele, Na și Mg au fost măsurați ca având niveluri extreme în Jidvei (26,75 și respectiv 133 μg/L), iar K, Ca și P au fost găsite în vinul Dragașani (520, 70,32, respectiv 142 μg/L). Cu, Zn, Al, Ba, Mn, Sr și Pb au fost asociate în principal cu elementele derivate din sol, fiind amprente digitale pentru trasabilitatea chimică în struguri și vin. și concentrație scăzută în Cabernet Sauvignon (Na = 14 μg/L), Chardonnay (Mg = 70 μg/L), Pinot Noir (K = 420 μg/L) și Merlot (Ca = 46 μg/L, P = 98 μg /L). O diferențiere între localizarea geografică și microelemente a evidențiat apariția unor valori extreme în Jidvei (Mn = 1843 μg/L, Al = 1641 μg/L, Cu = 860 μg/L), Sebeș (Ni =

102 µg/L), Sambureşti (Zn = 580 µg/L), şi Ştefăneşti (Ba = 465 µg/L). În ceea ce priveşte macroelementele, Na şi Mg au fost măăsuraţi ca având niveluri extreme în Jidvei (26,75 şi respectiv 133 µg/L), iar K, Ca şi P au fost găsite în vinul Dragaşani (520, 70,32, respectiv 142 µg/L). Cu, Zn, Al, Ba, Mn, Sr şi Pb au fost asociate în principal cu elementele derivate din sol, fiind amprente digitale pentru trasabilitatea chimică în struguri şi vin. şi Merlot (Ca = 46 pg/L, P = 98 pg/L). O diferenţiere între localizarea geografică şi microelemente a evidenţiat apariţia unor valori extreme în Jidvei (Mn = 1843 µg/L, Al = 1641 µg/L, Cu = 860 µg/L), Sebeş (Ni = 102 µg/L), Sambureşti (Zn = 580 µg/L), şi Ştefăneşti (Ba = 465 µg/L). În ceea ce priveşte macroelementele, Na şi Mg au fost măăsuraţi ca având niveluri extreme în Jidvei (26,75 şi respectiv 133 µg/L), iar K, Ca şi P au fost găsite în vinul Dragaşani (520, 70,32, respectiv 142 µg/L). Cu, Zn, Al, Ba, Mn, Sr şi Pb au fost asociate în principal cu elementele derivate din sol, fiind amprente digitale pentru trasabilitatea chimică în struguri şi vin. Sebes (Ni = 102 µg/L), Samburesti (Zn = 580 µg/L) si Stefanesti (Ba = 465 µg/L). În ceea ce priveşte macroelementele, Na şi Mg au fost măăsuraţi ca având niveluri extreme în Jidvei (26,75 şi respectiv 133 µg/L), iar K, Ca şi P au fost găsite în vinul Dragaşani (520, 70,32, respectiv 142 µg/L). Cu, Zn, Al, Ba, Mn, Sr şi Pb au fost asociate în principal cu elementele derivate din sol, fiind amprente digitale pentru trasabilitatea chimică în struguri şi vin. Sebes (Ni = 102 µg/L), Samburesti (Zn = 580 µg/L) si Stefanesti (Ba = 465 µg/L). În ceea ce priveşte macroelementele, Na şi Mg au fost măăsuraţi ca având niveluri extreme în Jidvei (26,75 şi respectiv 133 µg/L), iar K, Ca şi P au fost găsite în vinul Dragaşani (520, 70,32, respectiv 142 µg/L). Cu, Zn, Al, Ba, Mn, Sr şi Pb au fost asociate în principal cu elementele derivate din sol, fiind amprente digitale pentru trasabilitatea chimică în struguri şi vin [61]. Alte elemente, cum ar fi Cr şi Ni, sunt frecvent asociate cu contactul cu oţelul inoxidabil în timpul metodei de producţie Charmant fermentat în rezervor [62].

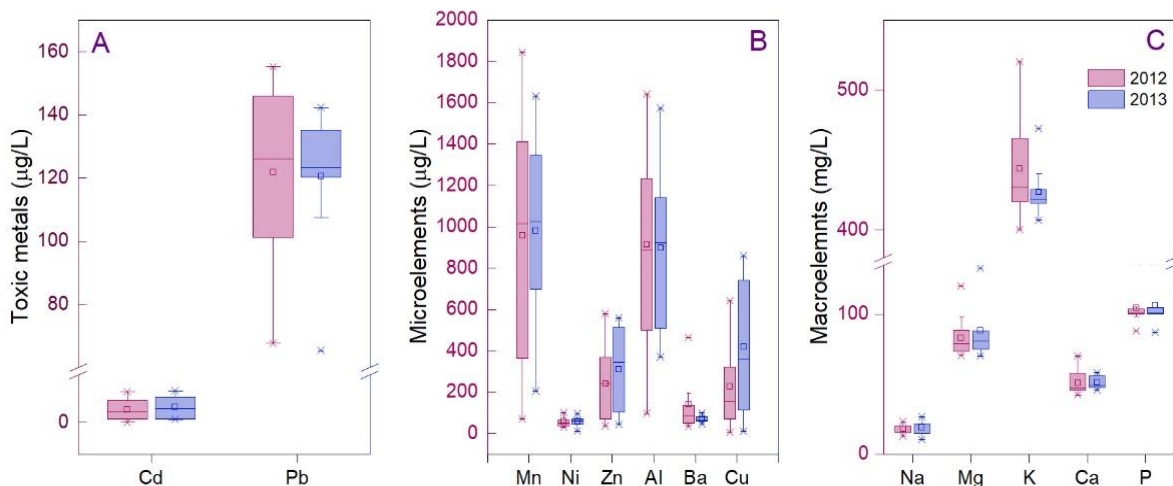


Figura 2. Distribuția microelementelor (A), macroelementelor (B) și a elementelor toxice (C) din probele de vin 2012 și 2013. Comparativ, sunt ilustrate valorile din 2012 (roșu) și 2013 (albastru).

Se poate discuta că din cele șase tipuri de vin Jidvei analizate am constatat diferențe mari între nivelul concentrațiilor de metale toxice, cu valorile maxime la Cabernet Sauvignon ( $\text{Cd} = 8,01 \mu\text{g/L}$ ;  $\text{Pb} = 155 \mu\text{g/L}$ ) și cel mai scăzut în Chardonnay în cazul Cd ( $0,09 \mu\text{g/L}$ ) și Traminer rosé pentru Pb ( $80 \mu\text{g/L}$ ). Pe de altă parte, am găsit cea mai mare valoare a Cd în regiunea Ștefănești pentru vinul Riesling ( $10,1 \mu\text{g/L}$ ), fiind extremă în comparație cu alte zone, de exemplu, Germania, Grecia, Spania, Cehia, Ungaria, Etiopia, Turcia, Croația, Italia și Polonia [17, 63, 64]. Deoarece valori similare (în cazul Pb) au fost raportate pentru România [15, 16, 59], considerăm că poluarea industrială și traficul rutier sunt principalii contributory la elementele toxice din vinurile investigate. Chiar și așa, componentele din alamă în procesele vinului sau îngrășămintele fosfatice nu sunt excluse din multiplele cauze ale îmbogățirii vinului cu elemente toxice. În general, concentrația de metal din vin conține influențe exogene precum semnătura parentală, practicile de fertilizare, condițiile climatice, poluarea transfrontalieră și locală sau procesele tehnologice [21]. Cu toate acestea, o comparație între rapoartele la nivel mondial privind concentrația de metale a arătat diferite modele, de la cantități mici [65]

la concentrații mari [66, 67, 68]. Studiul de față arată o variabilitate ridicată a Pb în 2012 comparativ cu 2013 (Figura 2C).

*Semnătura izotopică a  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , D/H,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  și  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  în vin*

Originea vinului a fost testată folosind izotopi stabili  $\delta^{18}\text{O}$  datorită implicării oxigenului în metabolismul plantelor și procesele de fracționare în timpul creșterii plantelor. Probele investigate au arătat că  $\delta^{18}\text{O}$  de vin a variat de la 0,32‰ la 5,99‰ (Transilvania) și -1,09‰ la 7,39‰ (Muntenia). Valorile minime au fost asociate cu un climat mai rece, iar cele maxime (Jidvei, Merlot, 2012, și Sâmburești, Merlot, 2012) au indicat o variabilitate mai mare a  $\delta^{18}\text{O}$  a apei de vin între regiuni. Testul Tukey a fost utilizat pentru a compara mediile celor două zone și nu au fost găsite diferențe semnificative. Variabilitatea mai scăzută a fost găsită în anul post-secetă 2013 la 0,32–5,60‰ (Transilvania) și 0,46–4,66‰ (Muntenia) (Figura 3 (A)). Regiunea Muntenia s-a dovedit a avea o dispersie mai mare de  $\delta^{13}\text{O}$  a valorilor apei de vin comparativ cu Transilvania, chiar dacă media a fost comparabilă ( $3,45 \pm 2,36\%$ , respectiv  $3,72 \pm 1,64\%$ ). O diferență semnificativă între  $\delta^{18}\text{O}$  în 2012 și 2013 a fost determinată la Jidvei Sauvignon Blanc și a fost de 5,40‰ și, respectiv, 0,32‰. În schimb, vinul Sebes Sauvignon Blanc a prezentat o valoare mai epuizată pentru  $\delta^{18}\text{O}$  în 2012 (3,45‰) comparativ cu 2013 (5,60‰). Relația dintre precipitații și izotopul de oxigen din vin a fost complexă, indicând formarea strugurilor sub influența predominantă a  $\delta^{18}\text{O}$  din precipitațiile din anul curent de formare a fructelor. S-a găsit o corelație semnificativă între  $\delta^{18}\text{O}$  și precipitații pe parcursul tuturor lunilor ( $p < 0,01$ ). Diferențînd regiunile, am constatat că relația dintre  $\delta^{18}\text{O}$  și precipitații a fost negativă sub limita de semnificație ( $p < 0,05$ ) pentru probele transilvănene și pozitivă și semnificativă pentru vinurile din Muntenia cu maxim în august ( $r = 0,82$ ;  $p < 0,01$ ). Am constatat diferențe în 2012 și 2013 ( $3,95 \pm 2,02$  și respectiv  $2,96 \pm 2,96\%$ ) care au fost

discutate și pentru vinurile românești în 2008 și 2009 ( $3,5 \pm 0,8$  și respectiv  $4,0 \pm 1,7\%$ ) [ $\pm 6,9\%$ ].

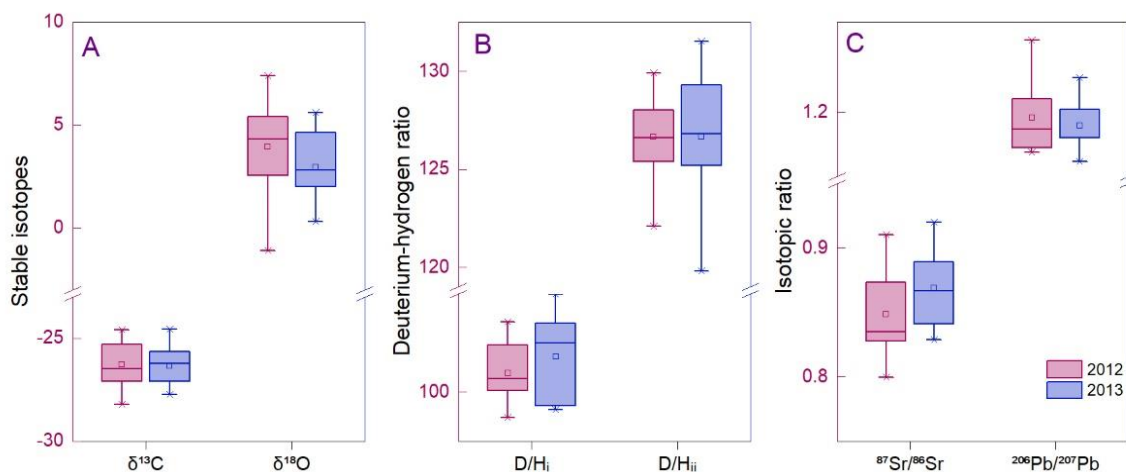


Figura 3. Distribuția izotopilor stabili (A), raportul deuteriu-hidrogen (B), și raportul izotopic (C) al vinului valorificat în 2012 și 2013 în Transilvania și Muntenia. Comparativ, sunt ilustrate valorile din 2012 (roșu) și 2013 (albastru).

Raportul (D/H) I este utilizat în mod regulat pentru a evalua falsificarea vinului prin diverse metode, cum ar fi amestecarea vinurilor cu diferite calități sau adăugarea de zahăr înainte de valorificare [70, 71]. Pentru o evaluare corectă, este necesar să se evalueze acest parametru cuplat cu  $\delta^{13}\text{C}$  pentru a reduce limita de incertitudine. Vinurile UE variază între 98 și 104 ppm [72, 73], așa cum sa observat într-adevăr chiar și în studiul nostru (98,7–105 ppm). Nu a existat un model care să discrimineze anii de producție pe baza (D/H) I (Fig. 3B). Valoarea maximă pentru 2012 și 2013 a fost la Sebes, cu o diferență ne semnificativă (103,6 și 103,5 ppm) față de raportul minim, care a fost calculat în 2012 la Jidvei (98,7 ppm) și în 2013 la Ștefanesti (99,1 ppm). Valorile (D/H) II au variat pe baza compoziției izotopice a apei fermentate, indicând valori cuprinse între 119,8 și 131,5 ppm. Pentru diferențierea materiilor prime și pentru identificarea falsării ilicite, pot fi folosite chiar și valorile (D/H) II, deoarece acestea sunt de obicei mai mari de 125 ppm pentru etanolul din fructe și vin datorită îmbogățirii cu deuteriu în apa de fructe [74]. Etanolul din zahăr sau din alte legume are de obicei un (D/H) II mai scăzut [75],



iar amestecarea cu apă înainte de fermentare induce raportul descrescător. Diferențele de fotosinteză a plantelor C<sub>3</sub> (vița de vie) (ciclul fotosintetic Calvin) depind de disponibilitatea apei, rezultând mai puțin  $\delta^{13}\text{C}$  decât în comparație cu plantele C<sub>4</sub> (ciclul Hatch-Slack) [76]. Prin urmare, carbonul stabil (în principal  $\delta^{14}\text{C}$ ) trebuie să fie mai discutabil în evaluarea eficienței falsificării vinului datorită testelor nucleare din 1960 care au crescut incertitudinea. Pe baza carbonului stabil ( $\delta^{13}\text{C}$  de etanol) izotopi ai probelor de vin, am constatat diferențe între Transilvania (-27,74 la -24,56‰) și Muntenia (-28,21 la -24,06‰). Mai mult, am observat că  $\delta^{13}\text{C}$  a avut valori dezlegate între ani, așa cum a fost cazul Sauvignon Blanc la Jidvei (-24,6‰ (2012) și -27,74‰ (2013) comparativ cu Sebes (-26,18‰ (2012) și -24,56‰ (2013).

Semnăturile  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  sunt considerate amprente geologice pentru urmărirea trasoarelor de proveniență geografică fără informații consistente privind variabilitatea anuală [77]. Valorile  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  în vinurile analizate au variat între 0,705 (Corcova, Merlot, 2012) și 0,773 (Sebes, Riesling, 2012) (Fig. 3) C). Pe regiuni, cele mai mari valori medii ( $\pm$  abaterea standard) s-au constatat pentru Stefanesti (0,768  $\pm$  0,002), urmat de Jidvei (0,732  $\pm$  0,009), Samburesti (0,729  $\pm$  0,007), Sebes (0,720  $\pm$  0,006) și Corcova. (0,707  $\pm$  0,002). Studiile anterioare indică origini similare, iar posibilele diferențe între ani sunt asimilate cu contaminarea sau combinarea produselor din struguri de pe suprafețe mari [78]. Analizând un singur sit (Jidvei), Sr în 2012 și 2013 a avut valori aproape similare, la 0,732  $\pm$  0,009 și, respectiv, 0,738  $\pm$  0,008. Comparând rezultatele noastre cu cele realizate în podgoriile din estul și sudul României pentru recolta 2012–2016, am observat un nivel ridicat de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , comparativ cu 0,710–0,723 [49], 0,702–0,768 [49], raportat anterior [69] și 0,701–0,742 [70]. Semnătura izotopică  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  a fost ridicată, variind între 1,161 (Stefănești, Sauvignon Blanc, 2013) și 1,256 (Sămburești, Cabernet Sauvignon, 2012), indicând o influență a poluării mediului. Agenții de purificare și filtrare din practica enologică (utilizarea bentonitelor; un amestec de bentonite, cărbune activ și pământ de diatomee; și filtrare prin membrană) conțin concentrații scăzute de

Pb, care în cazul nostru ar trebui discutate. Modificările din ultimele decenii în atmosfera europeană și condițiile litosferei au fost studiate pe larg folosind diferite specii de vin și traserul Pb, indicând modificări ale semnăturii izotopice  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  [33]. Rezultatele noastre arată dificultăți în separarea fondului geogenic de poluarea atmosferică, iar valorile extreme sunt asociate cu surse de contaminare non-mediu (Figura 3 C).  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  din vinuri sunt comparabile cu cele măsurate în Franța, unde raportul izotopilor a variat între 1,151 și 1,191 [33].

#### *Statistici multivariate*

Matricea de corelație a lui Pearson a demonstrat dependențe semnificative între variabilele climatice și parametrii chimici mășurați în probele de vin (Fig. 4). În general, indicele de severitate a secetei Palmer (martie, aprilie, iunie, iulie și august) și frecvența zilei de îngheț la sol (februarie) nu au avut o corelație semnificativă cu metalele toxice, micronutrienții, macronutrienții și izotopii stabili. SCPDSI din februarie s-a corelat negativ cu Mg ( $r = 0,69$ ) și pozitiv cu (D/H) II ( $r = -0,69$ ). Raportul deuteriu-hidrogen a fost anterior asociat cu variabilele climatice (temperatură și umiditate) pentru vinurile analizate în podgoriile elvețiene (Valais și Graubünden) în anul 2000 [79]. Înghețul târziu din mai și aprilie a avut o relație pozitivă semnificativă cu raportul  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , Na și (D/H) I și o asociere negativă cu raportul  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , Al, Mn, Cd și Pb. O asociere negativă robustă ( $p < 0,001$ ) a fost dezvăluită între latitudine față de raportul izotopic  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ( $r = -0,62$ ) și a fost pozitivă pentru longitudine față de (D/H) I ( $r = 0,81$ ).

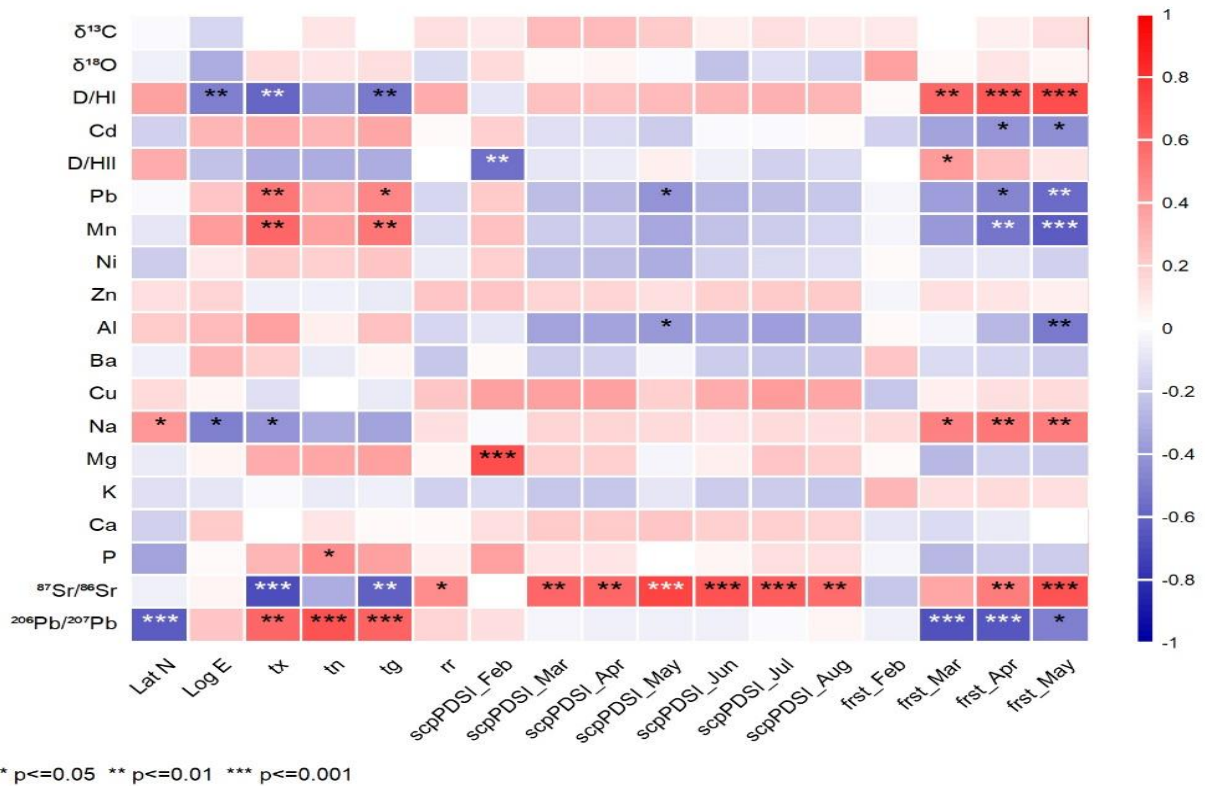


Figura 4. Matricea coeficientului de corelație a lui Pearson între climă, poziția geografică, anul de capitalizare, micro și macroelemente, elemente toxice și rapoarte izotopice. Intensitatea corelației a fost ilustrată de la coeficienți de corelație nesemnificativi (cercuri mai mici și culori transparente) la coeficienți semnificativi (diametre mai mari și culori închise). Intervalul de încredere al valorilor semnificative a fost prezentat diferențiat între 95%, 99% și 99,9%.

Matricea de corelație a descris interrelația semnificativă dintre parametri, indicând o origine similară și modele de acumulare în viță de vie. Concentrațiile de metal în viță de vie se bazează pe speciația metalelor, parametrii solului și parametrii de mediu caracteristici fiecărui tip de plantă. În schimb, creșterea plantelor și fenologia controlează absorbția de micro și macronutrienți în plante [80]. Acest studiu a prezentat interrelații specifice între elemente, indicând posibila relație pozitivă între metalele toxice (Pb și Cd), Mn ( $r = 0,66$ ;  $r = 0,60$ ) și Al ( $r = 0,55$ ) și o relație negativă cu Na ( $r = -0,40$ ). Sursa comună a acestor metale corespunde aplicării fungicidelor, pesticidelor și îngrășămintelor. Aplicarea lor intensivă pe termen lung este responsabilă pentru efectele negative asupra mediului, transferabile solului, apei și organismelor [10, 81]. Concentrațiile crescute de Al în vin sunt asociate cu utilizarea bentonitei pentru

clarificare [82], dar și cu utilizarea erbicidelor și insecticidelor [83] sau producției și depozitării vinului [19]. O corelație puternică între Cd, Pb și Al a fost găsită în vinul produs în podgoriile din apropierea traficului rutier, în special cu destinațiile industriale [82]. Am observat că Na a fost pozitiv ( $p < 0,01$ ) asociat cu raportul deuteriu-hidrogen al raportului metil ( $r = 0,57$ ) și negativ cu Mn ( $r = -0,49$ ) și Ni ( $r = -0,45$ ). Sodiul are surse antropice din tratarea sărării și îngrășământ și are o origine naturală în sărurile marine [84].  $\delta^{18}\text{O}$  a corelat pozitiv cu Mg și negativ cu raportul izotopic  $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ . Această relație pozitivă indică capacitatea Mg de a influența discriminarea și clasificarea originilor vinului pe baza conținutului maxim [85]. A fost testată o relație specifică între (D/H) Iraportul și câteva elemente asociate cu investigarea originii și trasabilitatea vinului, și anume, Cd ( $r = -0,41$ ), Mn ( $r = -0,50$ ) și  $^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$  ( $r = -0,40$ ). Cu toate acestea, Mn s-a corelat semnificativ cu Al ( $r = 0,60$ ) și Mg ( $r = 0,43$ ) și negativ cu Na ( $r = -0,49$ ), iar valorile mari au fost asociate cu utilizarea bentonitei. Cu și Zn au corelat pozitiv cu Mg ( $r = 0,45$  și  $r = 0,40$ , respectiv), indicând originile atât naturale, cât și antropice ale macro și microelementelor. Rezultatele obținute în studiul actual sunt comparabile cu valori similare discutate pentru vinurile românești [16, 59, 60, 86].

Analiza PLS-DA a fost utilizată pentru a afișa gruparea naturală a elementelor și originile vinului [87], chiar dacă vinurile trebuiau să fie mai bine distinse între anii de recoltare 2012 și 2013 (Fig. 5). Vinul transilvanean este bine diferențiat de Muntenia pe baza condițiilor geologice și climatice adecvate. Analiza PLS-DA a transformat vectorul de clasă într-o matrice inactivă Y, care conține apartenența fiecărui eșantion în formă binară. În plus, modelul PLS2 a fost calibrat pe baza matricei Y, iar probabilitatea ca eșantionul de atribuire unei clase a fost calculată pe baza valorilor estimate ale clasei [88]. Fiecare clasă modelată corespunde unei funcții de clasificare cu coeficienți de combinație liniară a variabilelor originale pentru a defini scorul de clasificare. Varianța explicată pentru efectele X a fost de 47,74% (factor 1), 34,10% (factor 2) și 8,96% (factor 3), rezultând o varianță X cumulativă de peste 90%. Varianța explicată pentru

răspunsurile Y a fost de 12,69% (factor 1), iar varianța cumulativă pentru primii 10 factori nu a depășit 55,52%. Rolul discriminant al fiecărei variabile a fost obținut prin analiza importanței acestora la coeficienții de clasificare ai modelelor PLS-DA. Doar temperatura maximă, temperatura minimă, indicele de severitate al secetei Palmer cu autocalibrare în februarie și frecvențele zilelor de îngheț la sol în martie și mai au depășit pragul de semnificație. Rezultatele au indicat că nu toți factorii de mediu ar putea induce asocieri semnificative între valorile clasei. Chiar și așa, cel mai considerabil parametru, cu excepția temperaturii extreme, a fost frecvența zilelor de îngheț la sol în mai. Durata înghețului și rezistența înghețului au fost afectate semnificativ de toleranța soiurilor de struguri și am observat o creștere a numărului mediu de zile cu îngheț în 2013 față de 2012. Viile transilvănene sunt supuse unui risc crescut de îngheț de primăvară. Rezultate similare au fost raportate pentru alte regiuni temperate, ca în cazul Ungariei și am observat o creștere medie a numărului de zile cu îngheț în 2013 față de 2012. Viile transilvănene sunt supuse unui risc crescut de îngheț de primăvară. Rezultate similare au fost raportate pentru alte regiuni temperate, ca în cazul Ungariei și am observat o creștere medie a numărului de zile cu îngheț în 2013 față de 2012. Viile transilvănene sunt supuse unui risc crescut de îngheț de primăvară. Rezultate similare au fost raportate pentru alte regiuni temperate, ca în cazul Ungariei [36], Serbia [89], sud-estul Angliei [54], Franța [90], China [37] și Canada [2]. Analiza PLS-DA sugerează o posibilă reducere a predicțiilor clasei de acuratețe pe baza factorilor de mediu datorită adaptărilor naturale mai evidente în sortimentul Pinot Noir și a practicilor induse de om (tăieri întârziate de iarnă).

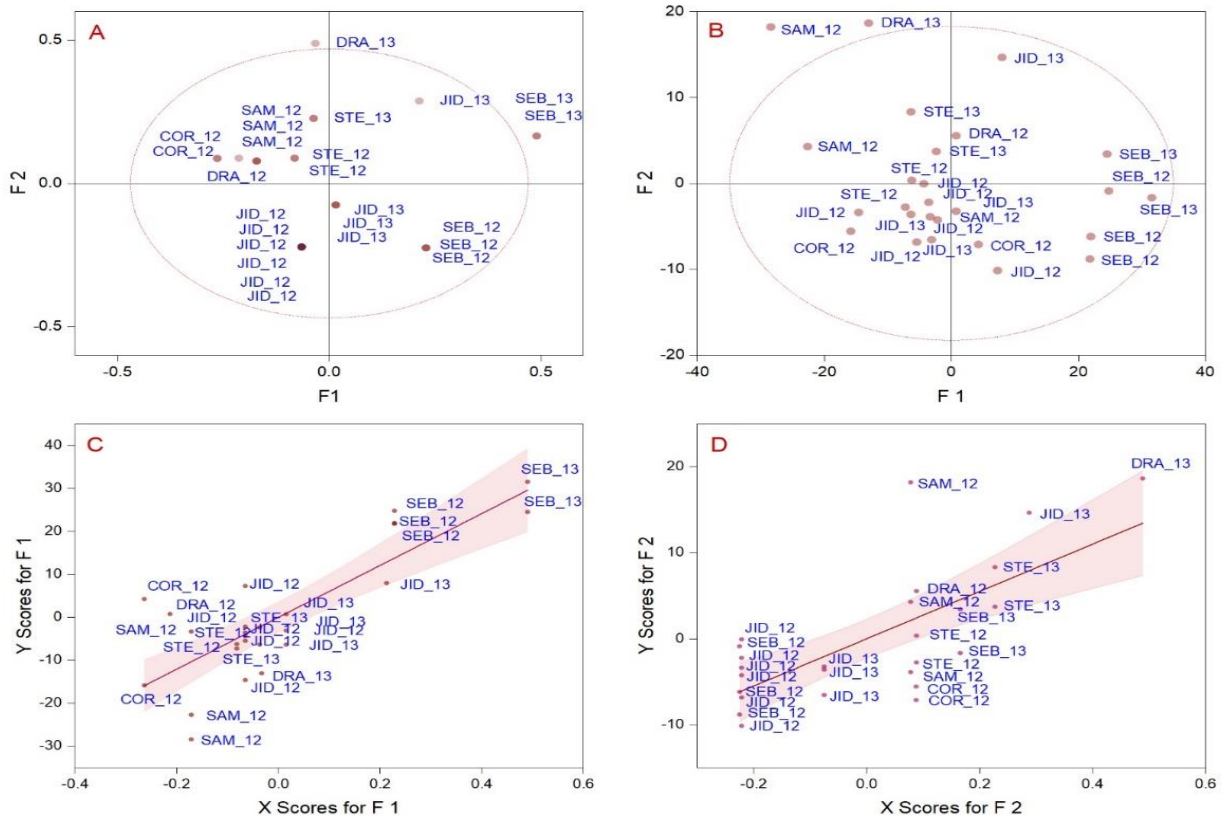


Figura 5. Graficul scorului analizei discriminante (PLS-DA) al primelor două componente principale. Elipsa de încredere de 95% este inclusă în diagrama scorului. (A) diagrama scor X; (B) diagrama punctaj Y; (C) graficul scor X1-Y1 ajustat; (D) graficul scor X2-Y2 ajustat. Numele reprezintă prescurtarea podgoriei (primele trei litere) urmată de anul de scriere cu majuscule, marcat cu citit (anul 2012) și albastru (anul 2013).

Analiza factorială a fost efectuată pentru toate datele analizate în experiment pentru a caracteriza vinul din Transilvania și Muntenia (Fig. 6 A). Microelementele vinului, macroelementele, elementele toxice, datele climatice, izotopi stabili, raportul izotopic și raportul deuteriu-hidrogen au arătat că primele trei dimensiuni au descris doar 52,96% din varianța totală (F1 = 29,75%, F2 = 13,30% și F3) = 9,90%. Variabilele care au definit F1 au fost rapoartele scPSDI\_May, frst\_Mar, frst\_Apr, frst\_May, (D/H) I, Cd, Pb, Mn, Al, Na,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  și  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  și tx. Valorile Cd, Pb, Mn și Al au prezentat valori extreme opuse, indicând dependența lor descrescătoare. Pe de altă parte, Cd, Pb, theRaportul  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  și tx au fost localizați în planul negativ F1/F2. Acest grup a asociat factorii climatici majori cu elemente toxice, microelemente, macroelemente și proprietăți

asociate cu trasabilitatea vinului, care erau toate foarte corelate. Chiar și așa, având în vedere toate interrelațiile discutate, este de menționat că temperatura a corelat puternic cu rapoartele izotopice  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  și  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  și elementele Pb și Mn. Acest comportament trebuie luat în considerare în ceea ce privește apariția actuală a climei extreme, deoarece poate fi esențial în discriminarea vinului în condițiile unei variații crescânde așteptate, în principal datorită adaptării plantelor la condițiile de mediu viitoare [91-92]. Schimbările la scară largă ale raportului izotopic Pb și Sr în stadiile timpurii ale Pământului au fost asociate cu temperatura corespunzătoare unui  $\delta^{18}\text{O}$  de aproximativ -39‰ [93]. În zilele noastre, trebuie luate în considerare condiții mai complexe din cauza schimbărilor rapide de mediu asociate condițiilor de mediu antropice care pot induce discrepanțe în corelația dintre vinuri și fracțiile labile. Diverse influențe sunt responsabile pentru mărirea discrepanțelor în raporturile izotopice  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  și  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  în sol, struguri, suc de pulpă, piele și semințe în timpul diferitelor stadii de creștere și dezvoltare [31]. F2 grupat  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ , (D/H) II, Cu, Mg, Ca și P. Cu excepția raportului deuteriu-hidrogen al metilenului față de Mg, toți parametrii au avut o corelație pozitivă semnificativă. Rezultatele confirmă o relație puternică între macroelemente și izotopi stabili și rolul acestora în discriminarea vinului produs în diferite regiuni [94, 95]. Variabilele cu cea mai semnificativă pondere în factorul trei au conținut Ni cu valori pozitive în planul F2-F3 și au fost negative în planul F1, iar Zn a fost pozitiv în toate cele trei planuri.

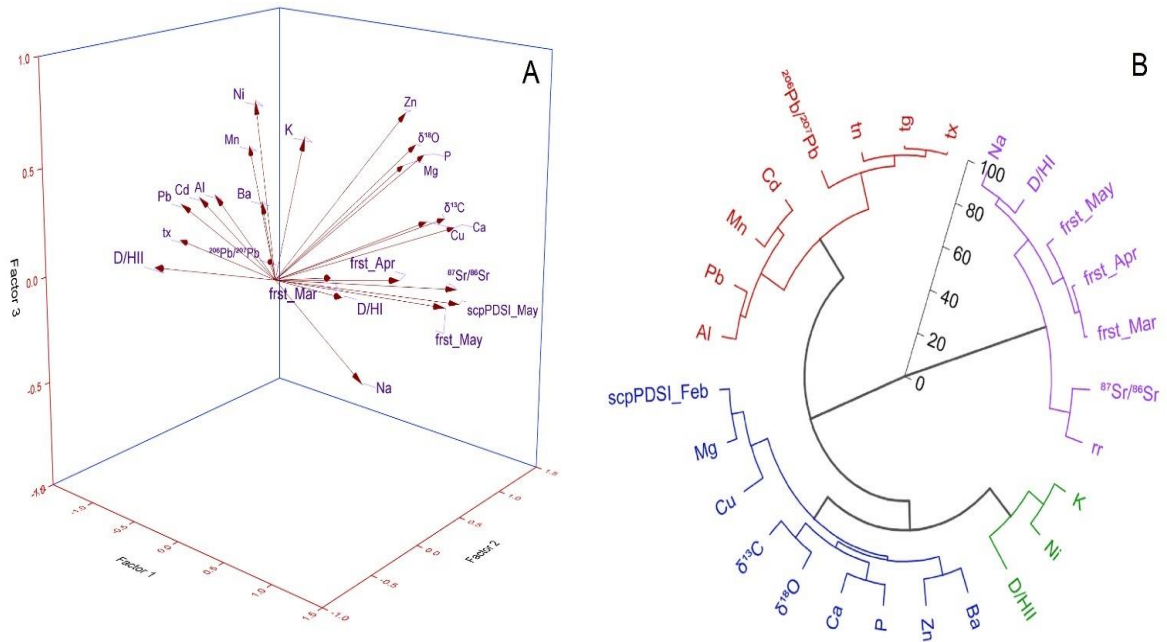


Figura 6. Reprezentarea grafică a primilor trei factori extrași din analiza factorială pe baza parametrilor vinului analizați și a variabilelor de mediu (A). Dendrograma clusterului ierarhic a rezultat din matricea de corelație a variabilelor și microelementelor de mediu, macroelementelor, izotopilor stabili de elemente toxice și raportului de izotopi pentru vinul românesc analizat (B).

Analiza cluster a fost utilizată pentru a identifica asemănările între parametrii vinului și factorii climatici folosind acele variabile care s-au corelat semnificativ ca date de intrare (Figura 6 B). Rezultatele arată că primul cluster a fost asociat cu  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , Pb, Cd, Mn și Al împreună cu tx, tg și tn. Cea mai reprezentativă variabilă a fost temperatura maximă, iar cea mai puțin reprezentativă variabilă a fost aluminiul. Al doilea grup s-a bazat pe variabilele cele mai reprezentative Mg, Cu, Ca, P, Zn, Ba,  $\delta^{13}\text{C}$  și  $\delta^{18}\text{O}$ . Al doilea cluster a asociat variabile pe baza corelației lor cu valorile din februarie ale indicelui de severitate al secetei Palmer auto-calibrant. Din aceeași ramură disociată în jurul macroelementului K a fost raportul Ni și deuteriu-hidrogen al metilenei. Al patrulea cluster a fost format pe baza frecvenței zilei de îngheț la sol din mai și a inclus Na și raportul deuteriu-hidrogen al metilului. Precipitațiile atmosferice reprezintă o forță dominantă pe  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Raportul izotopic Sr, care poate fi corelat și cu un



raport izotopic mai mare obținut în studiul de față în comparație cu altele realizate în aceleași regiuni. Analiza cluster ajută la înțelegerea microclimatului care controlează într-un mod semnificativ micronutrienții, macronutrienții, raportul izotopic și izotopii stabili din vinul comercial produs în Transilvania și Muntenia.

## CONCLUZII

Diferiți factori de mediu influențează puternic producția de vin, dar schimbările climatice sunt responsabile pentru diverse modificări, inclusiv creșterea pericolelor chimice. Prezentul studiu a investigat posibilele modificări ale compoziției chimice a vinului între anul secetos (2012) și postsecetă (2013). Conform indicilor scPDSI, siturile din Muntenia au fost cele mai afectate de secetă în sezonul de vegetație timpuriu din 2012, iar numărul mediu de zile de îngheț la sol a crescut în 2013 în Transilvania. Modificări minore ale profilurilor elementare s-au constatat între ani, și doar K a fost găsit într-o cantitate extrem de mare în 2012. Aici, raportăm o valoare extremă a Cd (regiunea Ștefanești) în vinul Riesling, remarcând, de asemenea, că Pb a avut o concentrație peste nivelul valorile menționate în literatură (‰). O diferență semnificativă între  $\delta^{18}\text{O}$  în 2012 și 2013 a fost determinată în Jidvei Sauvignon Blanc. Pe baza raporturilor izotopice stabile ale carbonului ( $\delta^{13}\text{C}$  de etanol și glicerol) ale probelor de vin, am găsit diferențe între Transilvania și Muntenia și, de asemenea, am observat valori dezlegate de  $\delta^{13}\text{C}$  între ani. Influența poluării mediului asupra siturilor investigate a fost asociată cu modificări anuale în  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  și  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . Modele izotopice Pb. S-a găsit o corelație semnificativă puternică între variabilele climatice și profilurile chimice. Cu toate acestea, vinul este un produs cu risc scăzut, cu îmbogățirea locală cu diverse substanțe chimice și nu s-a realizat nicio diferențiere semnificativă în ceea ce privește profilul elementar între ani cu modele climatice clar diferite.

## REFERINȚE

1. Pandey, J.; Verma, R.K.; Singh, S. Suitability of aromatic plants for phytoremediation of heavy metal contaminated areas: A review. *Int. J. Phytoremediat.* 2019, 21, 405–418. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
2. Hewer, M.J.; Gough, W.A. Assessing the impact of projected climate change on the future of grape growth and wine production in the Niagara Peninsula (Canada). *J. Wine Res.* 2020, 31, 6–34. [Google Scholar] [CrossRef]
3. Jobin Poirier, E.; Plummer, R.; Pickering, G. Climate change adaptation in the Canadian wine industry: Strategies and drivers. *Can. Geogr.* 2021, 65, 368–381. [Google Scholar] [CrossRef]
4. Li, C.; Zhou, K.; Qin, W.; Tian, C.; Qi, M.; Yan, X.; Han, W. A review on heavy metals contamination in soil: Effects, sources, and remediation techniques. *Soil Sediment Contam. Int. J.* 2019, 28, 380–394. [Google Scholar] [CrossRef]
5. Iordache, A.M.; Nechita, C.; Pluhacek, T.; Iordache, M.; Zgavarogea, R.; Ionete, R.E. Past and present anthropic environmental stress reflect high susceptibility of natural freshwater ecosystems in Romania. *Environ. Pollut.* 2020, 267, 115505. [Google Scholar] [CrossRef]
6. Bănăduc, D.; Voicu, R.; Bănăduc, A. Sediments as factor in the fate of the threatened endemic fish species *Romanichthys valsanicola* Dumitrescu, Bănărescu and Stoica, 1957 (Vâlsan River basin, Danube Basin). *Transylv. Rev. Syst. Ecol. Res.* 2020, 22, 15–30. [Google Scholar] [CrossRef]
7. Nechita, C.; Iordache, A.M.; Lemr, K.; Levanič, T.; Pluhacek, T. Evidence of declining trees resilience under long term heavy metal stress combined with climate change heating. *J. Clean. Prod.* 2021, 317, 128428. [Google Scholar] [CrossRef]
8. Stih, C.; Popescu, I.V.; Frontasyeva, M.; Radulescu, C.; Ene, A.; Culicov, O.; Zinicovscaia, I.; Dulama, I.D.; Cucu-Man, S.; Todoran, R.; et al. Characterization of Heavy Metal Air Pollution in Romania Using Moss Biomonitoring, Neutron Activation Analysis, and Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Lett.* 2017, 50, 2851–2858. [Google Scholar] [CrossRef]
9. Marinescu, E.; Elisei, A.M.; Aprotosoia, A.C.; Cioanca, O.; Trifan, A.; Miron, A.; Robu, S.; Ifrim, C.; Hancianu, M. Assessment of heavy metals content in some medicinal plants and spices commonly used in Romania. *Farmacia* 2020, 68, 1099–1105. [Google Scholar] [CrossRef]
10. Voica, C.; Nechita, C.; Iordache, A.M.; Roba, C.; Zgavarogea, R.; Ionete, R.E. ICP-MS Assessment of Essential and Toxic Trace Elements in Foodstuffs with Different Geographic Origins Available in Romanian Supermarkets. *Molecules* 2021, 26, 7081. [Google Scholar] [CrossRef]
11. Dumitriu, G.D.; Teodosiu, C.; Morosanu, I.; Plavan, O.; Gabur, I.; Cotea, V.V. Heavy metals assessment in the major stages of winemaking: Chemometric analysis and impacts on human health and environment. *J. Food Compos. Anal.* 2021, 100, 103935. [Google Scholar] [CrossRef]
12. Carrasco-Quiroz, M.; Martínez-Gil, A.M.; Gutiérrez-Gamboa, G.; Moreno-Simunovic, Y. Effect of rootstocks on volatile composition of Merlot wines. *J. Sci. Food Agric.* 2020, 100, 3517–3524. [Google Scholar] [CrossRef]
13. Ayestarán, B.; Martínez-Lapuente, L.; Guadalupe, Z.; Canals, C.; Adell, E.; Vilanova, M. Effect of the winemaking process on the volatile composition and aromatic profile of Tempranillo Blanco wines. *Food Chem.* 2019, 276, 187–194. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
14. Grainger, C.; Yeh, A.; Byer, S.; Hjelmeland, A.; Lima, M.M.; Runnebaum, R.C. Vineyard site impact on the elemental composition of Pinot noir wines. *Food Chem.* 2021, 334, 127386. [Google Scholar] [CrossRef]
15. Geană, E.I.; Marinescu, A.; Iordache, A.M.; Sandru, C.; Ionete, R.E.; Bala, C. Differentiation of Romanian wines on geographical origin and wine variety by elemental composition and phenolic components. *Food Anal. Methods* 2014, 7, 2064–2074. [Google Scholar] [CrossRef]

16. Geană, E.I.; Sandru, C.; Stanciu, V.; Ionete, R.E. Elemental profile and  $87\text{Sr}/86\text{Sr}$  isotope ratio as fingerprints for geographical traceability of wines: An approach on Romanian wines. *Food Anal. Methods* 2017, 10, 63–73. [Google Scholar] [CrossRef]
17. Fabjanowicz, M.; Płotka-Wasyłka, J. Metals and metal-binding ligands in wine: Analytical challenges in identification. *Trends Food Sci. Technol.* 2021, 112, 382–390. [Google Scholar] [CrossRef]
18. Astray, G.; Martinez-Castillo, C.; Mejuto, J.C.; Simal-Gandara, J. Metal and metalloid profile as a fingerprint for traceability of wines under any Galician Protected Designation of Origin. *J. Food Compos. Anal.* 2021, 102, 104043. [Google Scholar] [CrossRef]
19. Galani-Nikolakaki, S.; Kallithrakas-Kontos, N.; Katsanos, A.A. Trace element analysis of Cretan wines and wine products. *Sci. Total Environ.* 2002, 285, 155–163. [Google Scholar] [CrossRef]
20. Cravero, M.C. Organic and biodynamic wines quality and characteristics: A review. *Food Chem.* 2019, 295, 334–340. [Google Scholar] [CrossRef]
21. Aceto, M.; Gulino, F.; Calà, E.; Robotti, E.; Petrozziello, M.; Tsolakis, C.; Cassino, C. Authentication and traceability study on barbera d'asti and nizza docg wines: The role of trace- and ultra-trace elements. *Beverages* 2020, 6, 63. [Google Scholar] [CrossRef]
22. Granell, B.; Izquierdo-Llopart, A.; Sahuquillo, À.; López-Sánchez, J.F.; Saurina, J. Characterization of Musts, Wines, and Sparkling Wines Based on Their Elemental Composition Determined by ICP-OES and ICP-MS. *Beverages* 2022, 8, 3. [Google Scholar] [CrossRef]
23. Lima, M.M.; Hernandez, D.; Yeh, A.; Reiter, T.; Runnebaum, R.C. Reproducibility of elemental profile across two vintages in Pinot noir wines from fourteen different vineyard sites. *Food Res. Int.* 2021, 141, 110045. [Google Scholar] [CrossRef]
24. Sartor, S.; Toaldo, I.M.; Panceri, C.P.; Caliari, V.; Luna, A.S.; de Gois, J.S.; Bordignon-Luiz, M.T. Changes in organic acids, polyphenolic and elemental composition of rosé sparkling wines treated with mannoproteins during over-lees aging. *Food Res. Int.* 2019, 124, 34–42. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
25. Gajek, M.; Pawlaczyk, A.; Szyrkowska-Jozwik, M.I. Multi-Elemental Analysis of Wine Samples in Relation to Their Type, Origin, and Grape Variety. *Molecules* 2021, 26, 214. [Google Scholar] [CrossRef]
26. Beone, G.M.; Carini, F.; Guidotti, L.; Rossi, R.; Gatti, M.; Fontanella, M.C.; Cenci, R.M. Potentially toxic elements in agricultural soils from the Lombardia region of northern Italy. *J. Geochem. Explor.* 2018, 190, 436–452. [Google Scholar] [CrossRef]
27. Kaya, A.D.; Bruno de Sousa, R.; Curvelo-Garcia, A.S.; Ricardo-da-Silva, J.M.; Catarino, S. Effect of wood aging on wine mineral composition and  $87\text{Sr}/86\text{Sr}$  isotopic ratio. *J. Agric. Food Chem.* 2017, 65, 4766–4776. [Google Scholar] [CrossRef][Green Version]
28. Shimizu, H.; Akamatsu, F.; Kamada, A.; Koyama, K.; Iwashita, K.; Goto-Yamamoto, N. Variation in the mineral composition of wine produced using different winemaking techniques. *J. Biosci. Bioeng.* 2020, 130, 166–172. [Google Scholar] [CrossRef]
29. Xia, T.; Zhang, B.; Duan, W.; Zhang, J.; Wang, M. Nutrients and bioactive components from vinegar: A fermented and functional food. *J. Funct. Foods* 2020, 64, 103681. [Google Scholar] [CrossRef]
30. Braschi, E.; Marchionni, S.; Priori, S.; Casalini, M.; Tommasini, S.; Natarelli, L.; Buccianti, A.; Bucelli, P.; Costantini, E.A.C.; Conticelli, S. Tracing the  $87\text{Sr}/86\text{Sr}$  from rocks and soils to vine and wine: An experimental study on geologic and pedologic characterisation of vineyards using radiogenic isotope of heavy elements. *Sci. Total Environ.* 2018, 628–629, 1317–1327. [Google Scholar] [CrossRef][Green Version]

31. Tescione, I.; Casalini, M.; Marchionni, S.; Braschi, E.; Mattei, M.; Conticelli, S. Conservation of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  during wine-making of white wines: A geochemical fingerprint of geographical provenance and quality production. *Front. Environ. Sci.* 2020, 8, 153. [Google Scholar] [CrossRef]
32. Cellier, R.; Bérail, S.; Barre, J.; Epova, E.; Ronzani, A.-L.; Van Leeuwen, C.; Milcent, S.; Ors, P.; F. X. Donard, O. Specificity and Origin of the Stability of the Sr Isotopic Ratio in Champagne Wines. *Molecules* 2021, 26, 5104. [Google Scholar] [CrossRef]
33. Epova, E.N.; Bérail, S.; Séby, F.; Vacchina, V.; Bareille, G.; Médina, B. Strontium Elemental and Isotopic Signatures of Bordeaux Wines for Authenticity and Geographical Origin Assessment. *Food Chem.* 2019, 294, 35–45. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
34. Lancellotti, L.; Sighinolfi, S.; Ulrici, A.; Maletti, L.; Durante, C.; Marchetti, A.; Tassi, L. Tracing geographical origin of Lambrusco PDO wines using isotope ratios of oxygen, boron, strontium, lead and their elemental concentration. *Curr. Res. Food Sci.* 2021, 4, 807–814. [Google Scholar] [CrossRef]
35. Fu, L.; Shi, S. A novel strategy to determine the compositions of inorganic elements in fruit wines using ICP-MS/MS. *Food Chem.* 2019, 299, 125172. [Google Scholar] [CrossRef]
36. Lakatos, L.; Brotodjojo, R.R. Climatic features of spring and autumnal frost occurrences in the wine regions of Hungary (1961–2010). In *Proceedings of the 4th International Conference on Green Agro-Industry*, Kota Yogyakarta, Indonesia, 22–23 October 2019; Available online: <http://eprints.upnyk.ac.id/id/eprint/22878> (accessed on 17 January 2023).
37. Wang, X.; Wang, H.; Li, H. The influence of recent climate variability on viticultural zoning and variety regionalization of *Vitis vinifera* in China. *OENO One* 2020, 54, 523–541. [Google Scholar] [CrossRef]
38. Mosedale, J.R.; Wilson, R.J.; Maclean, I.M. Climate change and crop exposure to adverse weather: Changes to frost risk and grapevine flowering conditions. *PLoS ONE* 2015, 10, e0141218. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed] [Green Version]
39. Bernáth, S.; Šiška, B.; Paulen, O.; Zuzulová, V.; Pintér, E.; Žilinský, M.; Tóth, F. Grape Quality Parameters in Western Carpathian Region under Changing Climatic Conditions as Influenced by Drought. *J. Ecol. Eng.* 2020, 21, 39–45. [Google Scholar] [CrossRef]
40. Palmer, W.C. Meteorological droughts. In *Weather Bureau. Research Paper No. 45*, U.S.; Department of Commerce Weather Bureau: Washington, DC, USA, 1965; p. 58. [Google Scholar]
41. Vicente-Serrano, S.M.; Beguería, S.; López-Moreno, J.I. A multiscalar drought index sensitive to global warming: The standardized precipitation evapotranspiration index. *J. Clim.* 2010, 23, 1696–1718. [Google Scholar] [CrossRef] [Green Version]
42. Mozell, M.R.; Thach, L. The impact of climate change on the global wine industry: Challenges & solutions. *Wine Econ. Policy* 2014, 3, 81–89. [Google Scholar] [CrossRef] [Green Version]
43. Van Leeuwen, C.; Darriet, P. The impact of climate change on viticulture and wine quality. *J. Wine Econ.* 2016, 11, 150–167. [Google Scholar] [CrossRef] [Green Version]
44. Paterson, R.R.M.; Venâncio, A.; Lima, N.; Guilloux-Bénatier, M.; Rousseaux, S. Predominant mycotoxins, mycotoxigenic fungi and climate change related to wine. *Food Res. Int.* 2018, 103, 478–491. [Google Scholar] [CrossRef] [Green Version]
45. Sacchelli, S.; Fabbri, S.; Menghini, S. Climate change effects and adaptation strategies in the wine sector: A quantitative literature review. *Wine Econ. Policy* 2016, 5, 114–126. [Google Scholar] [CrossRef] [Green Version]
46. Richardson, J.B.; Chase, J.K. Transfer of Macronutrients, Micronutrients, and Toxic Elements from Soil to Grapes to White Wines in Uncontaminated Vineyards. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2021, 18, 13271. [Google Scholar] [CrossRef]

47. Nechita, C.; Čufar, K.; Macovei, I.; Popa, I.; Badea, O.N. Testing three climate datasets for dendroclimatological studies of oaks in the South Carpathians. *Sci. Total Environ.* 2019, 694, 133730. [Google Scholar] [CrossRef]
48. Coombe, B.G. Growth stages of the grapevine: Adoption of a system for identifying grapevine growth stages. *Aust. J. Grape Wine Res.* 1995, 1, 104–110. [Google Scholar] [CrossRef]
49. Gu, S.; Jacobs, S.D.; McCarthy, B.S.; Gohil, H.L. Forcing vine regrowth and shifting fruit ripening in a warm region to enhance fruit quality in ‘Cabernet Sauvignon’ grapevine (*Vitis vinifera* L.). *J. Hortic. Sci. Biotechnol.* 2012, 87, 287–292. [Google Scholar] [CrossRef]
50. Santos, J.A.; Fraga, H.; Malheiro, A.C.; Moutinho-Pereira, J.; Dinis, L.-T.; Correia, C.; Moriondo, M.; Leolini, L.; Dibari, C.; Costafreda-Aumedes, S.; et al. A review of the potential climate change impacts and adaptation options for European viticulture. *Appl. Sci.* 2020, 10, 3092. [Google Scholar] [CrossRef]
51. Wojdyło, A.; Samoticha, J.; Chmielewska, J. Effect of different pre-treatment maceration techniques on the content of phenolic compounds and color of Dornfelder wines elaborated in cold climate. *Food Chem.* 2021, 339, 127888. [Google Scholar] [CrossRef]
52. Centinari, M.; Smith, M.S.; Londo, J.P. Assessment of freeze injury of grapevine green tissues in response to cultivars and a cryoprotectant product. *HortScience* 2016, 51, 856–860. [Google Scholar] [CrossRef][Green Version]
53. Lisek, J.; Lisek, A. Cold hardiness of primary buds of wine and table grape cultivars in Poland. *South Afr. J. Enol. Vitic.* 2020, 41, 189–196. [Google Scholar] [CrossRef]
54. Llanaj, C.; McGregor, G. Climate Change, Grape Phenology, and Frost Risk in Southeast England. *Aust. J. Grape Wine Res.* 2022, 2022, 9835317. [Google Scholar] [CrossRef]
55. Vilanova, M.; Fandiño, M.; Frutos-Puerto, S.; Cancela, J.J. Assessment fertigation effects on chemical composition of *Vitis vinifera* L. cv. Albariño. *Food Chem.* 2019, 278, 636–643. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
56. Miller, S.; Chua, K.; Coggins, J.; Mohtadi, H. Heat waves, climate change, and economic output. *J. Eur. Econ. Assoc.* 2021, 19, 2658–2694. [Google Scholar] [CrossRef]
57. Patriche, C.V.; Irimia, L.M. Mapping the impact of recent climate change on viticultural potential in Romania. *Theor. Appl. Climatol.* 2022, 148, 1035–1056. [Google Scholar] [CrossRef]
58. Chrysargyris, A.; Xylia, P.; Antoniou, O.; Tzortzakis, N. Climate change due to heat and drought stress can alter the physiology of Maratheftiko local Cyprian grapevine variety. *J. Water Clim. Change* 2018, 9, 715–727. [Google Scholar] [CrossRef]
59. Geană, I.; Iordache, A.; Ionete, R.; Marinescu, A.; Ranca, A.; Culea, M. Geographical origin identification of Romanian wines by ICP-MS elemental analysis. *Food Chem.* 2013, 138, 1125–1134. [Google Scholar] [CrossRef]
60. Balç, R.; Tamas, T.; Popita, G.; Vasile, G.; Bratu, M.C.; Gligor, D.M.; Moldovan, C. Assessment of chemical elements in soil, grapes and wine from two representative vineyards in Romania. *Carpathian J. Earth Environ. Sci.* 2018, 13, 435–446. [Google Scholar] [CrossRef]
61. Orellana, S.; Johansen, A.M.; Gazis, C. Geographic classification of US Washington State wines using elemental and water isotope composition. *Food Chem. X* 2019, 1, 100007. [Google Scholar] [CrossRef]
62. Charnock, H.M.; Cairns, G.; Pickering, G.J.; Kemp, B.S. Production method and wine style influence metal profiles in sparkling wines. *Am. J. Enol. Vitic.* 2022, 73, 170–182. [Google Scholar] [CrossRef]
63. Vrček, I.V.; Bojić, M.; Žuntar, I.; Mendaš, G.; Medić-Šarić, M. Phenol content, antioxidant activity and metal composition of Croatian wines deriving from organically and conventionally grown grapes. *Food Chem.* 2011, 124, 354–361. [Google Scholar] [CrossRef]

64. Fermo, P.; Comite, V.; Sredojević, M.; Ćirić, I.; Gašić, U.; Mutić, J.; Baošić, R.; Tešić, Ž. Elemental analysis and phenolic profiles of selected Italian wines. *Foods* 2021, 10, 158. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
65. Ajtony, Z.; Szoboszlai, N.; Suskó, E.K.; Mezei, P.; György, K.; Bencs, L. Direct sample introduction of wines in graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper and lead content. *Talanta* 2008, 76, 627–634. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
66. Mena, C.; Cabrera, C.; Lorenzo, M.L.; Lopez, M.C. Cadmium levels in wine, beer and other alcoholic beverages: Possible sources of contamination. *Sci. Total Environ.* 1996, 181, 201–208. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
67. Freschi, G.P.; Dakuzaku, C.S.; de Moraes, M.; Nóbrega, J.A.; Neto, J.A.G. Simultaneous determination of cadmium and lead in wine by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2001, 56, 1987–1993. [Google Scholar] [CrossRef]
68. Castineira, M.M.; Brandt, R.; Von Bohlen, A.; Jakubowski, N. Development of a procedure for the multi-element determination of trace elements in wine by ICP–MS. *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001, 370, 553–558. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
69. Horacek, M.; Nives, O.; Magdas, A.; Wunderlin, D.; Sucur, S.; Maras, V.; Misurovic, A.; Eder, R.; Wyhlidal, S.; Cus, F.; et al. Isotope analysis ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) of wine from Central and Eastern Europe and Argentina, 2008 and 2009 vintages: Differentiation of origin, environmental indications and variations within the countries. *Front. Sustain. Food Syst.* 2021, 5, 638941. [Google Scholar] [CrossRef]
70. Wang, X.; Jansen, H.G.; Duin, H.; Meijer, H.A. Measurement of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  of water and ethanol in wine by off-axis integrated cavity output spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry. *Eur. Food Res. Technol.* 2021, 247, 1899–1912. [Google Scholar] [CrossRef]
71. Camin, F.; Dordevic, N.; Wehrens, R.; Neteler, M.; Delucchi, L.; Postma, G.; Buydens, L. Climatic and geographical dependence of the H, C and O stable isotope ratios of Italian wine. *Anal. Chim. Acta* 2015, 853, 384–390. [Google Scholar] [CrossRef]
72. Walker, R.R.; Blackmore, D.H. Potassium concentration and pH inter-relationships in grape juice and wine of Chardonnay and Shiraz from a range of rootstocks in different environments. *Aust. J. Grape Wine Res.* 2012, 18, 183–193. [Google Scholar] [CrossRef]
73. Perini, M.; Guzzon, R.; Simoni, M.; Malacarne, M.; Larcher, R.; Camin, F. The effect of stopping alcoholic fermentation on the variability of H, C and O stable isotope ratios of ethanol. *Food Control* 2014, 40, 368–373. [Google Scholar] [CrossRef]
74. Bauer-Christoph, C.; Wachter, H.; Christoph, N.; Rößmann, A.; Adam, L. Assignment of raw material and authentication of spirits by gas chromatography, hydrogen- and carbon-isotope ratio measurements I. Analytical methods and results of a study of commercial products. *Z. Für Lebensm. Und-Forsch. A* 1997, 204, 445–452. [Google Scholar] [CrossRef]
75. Rossmann, A.; Reniero, F.; Moussa, I.; Schmidt, H.L.; Versini, G.; Merle, M.H. Stable oxygen isotope content of water of EU data-bank wines from Italy, France and Germany. *Z. Für Lebensm. Und-Forsch. A* 1999, 208, 400–407. [Google Scholar] [CrossRef]
76. Martinelli, L.A.; Moreira, M.Z.; Ometto, J.P.; Alcarde, A.R.; Rizzon, L.A.; Stange, E.; Ehleringer, J.R. Stable carbon isotopic composition of the wine and  $\text{CO}_2$  bubbles of sparkling wines: Detecting  $\text{C}_4$  sugar additions. *J. Agric. Food Chem.* 2003, 51, 2625–2631. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]
77. Marchionni, S.; Buccianti, A.; Bollati, A.; Braschi, E.; Cifelli, F.; Molin, P.; Mattei, M.; Tommasini, S.; Conticelli, S. Conservation of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic ratios during the winemaking processes of 'Red' wines to validate their use as geographic tracer. *Food Chem.* 2016, 190, 777–785. [Google Scholar] [CrossRef] [Green Version]

78. Tescione, I.; Marchionni, S.; Casalini, M.; Vignozzi, N.; Mattei, M.; Conticelli, S.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopes in grapes of different cultivars: A geochemical tool for geographic traceability of agriculture products. *Food Chem.* 2018, 258, 374–380. [Google Scholar] [CrossRef] [Green Version]
79. Gremaud, G.; Quaile, S.; Piantini, U.; Pfammatter, E.; Corvi, C. Characterization of Swiss vineyards using isotopic data in combination with trace elements and classical parameters. *Eur. Food Res. Technol.* 2004, 219, 97–104. [Google Scholar] [CrossRef]
80. Bora, F.D.; Bunea, C.I.; Rusu, T.; Pop, N. Vertical distribution and analysis of micro-, macroelements and heavy metals in the system soil-grapevine-wine in vineyard from North-West Romania. *Chem. Cent. J.* 2015, 9, 19. [Google Scholar] [CrossRef] [Green Version]
81. Iordache, A.M.; Nechita, C.; Voica, C.; Pluháček, T.; Schug, K.A. Climate change extreme and seasonal toxic metal occurrence in Romanian freshwaters in the last two decades—Case study and critical review. *NPJ Clean Water* 2022, 5, 2. [Google Scholar] [CrossRef]
82. Tariba, B. Metals in wine—Impact on wine quality and health outcomes. *Biol. Trace Elem. Res.* 2011, 144, 143–156. [Google Scholar] [CrossRef]
83. Ponstein, H.J.; Meyer-Aurich, A.; Prochnow, A. Greenhouse gas emissions and mitigation options for German wine production. *J. Clean. Prod.* 2019, 212, 800–809. [Google Scholar] [CrossRef]
84. Pasvanka, K.; Tzachristas, A.; Kostakis, M.; Thomaidis, N.; Proestos, C. Geographic characterization of Greek wine by inductively coupled plasma–mass spectrometry macroelemental analysis. *Anal. Lett.* 2019, 52, 2741–2750. [Google Scholar] [CrossRef]
85. Su, Y.; Zhao, Y.; Cui, K.; Wang, F.; Zhang, J.; Zhang, A. Wine characterisation according to geographical origin using analysis of mineral elements and rainfall correlation of oxygen isotope values. *Int. J. Food Sci. Technol.* 2022, 57, 552–565. [Google Scholar] [CrossRef]
86. Dinca, O.R.; Ionete, R.E.; Costinel, D.; Geana, I.E.; Popescu, R.; Stefanescu, I.; Radu, G.L. Regional and vintage discrimination of Romanian wines based on elemental and isotopic fingerprinting. *Food Anal. Methods* 2016, 9, 2406–2417. [Google Scholar] [CrossRef]
87. Wu, H.; Lin, G.; Tian, L.; Yan, Z.; Yi, B.; Bian, X.; Jin, B.; Xie, L.; Zhou, H.; Rogers, K.M. Origin verification of French red wines using isotope and elemental analyses coupled with chemometrics. *Food Chem.* 2021, 339, 127760. [Google Scholar] [CrossRef]
88. Bronzi, B.; Brilli, C.; Beone, G.M.; Fontanella, M.C.; Ballabio, D.; Todeschini, R.; Consonni, V.; Grisoni, F.; Parri, F.; Buscema, M. Geographical identification of Chianti red wine based on ICP-MS element composition. *Food Chem.* 2020, 315, 126248. [Google Scholar] [CrossRef]
89. Vujadinović Mandić, M.; Vuković Vimić, A.; Ranković-Vasić, Z.; Đurović, D.; Čosić, M.; Sotonica, D.; Nikolić, D.; Đurđević, V. Observed Changes in Climate Conditions and Weather-Related Risks in Fruit and Grape Production in Serbia. *Atmosphere* 2022, 13, 948. [Google Scholar] [CrossRef]
90. Jones, G.; Reid, R.; Vilks, A. Climate, Grapes, and Wine: Structure and Suitability in a Variable and Changing Climate. In *The Geography of Wine*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2012; pp. 109–133. [Google Scholar] [CrossRef]
91. Parker, A.K.; de Cortázar-Atauri, I.G.; Trought, M.C.; Destrac, A.; Agnew, R.; Sturman, A.; Van Leeuwen, C. Adaptation to climate change by determining grapevine cultivar differences using temperature-based phenology models. *Oeno One* 2020, 54, 955–974. [Google Scholar] [CrossRef]
92. Knowling, M.J.; Bennett, B.; Ostendorf, B.; Westra, S.; Walker, R.B.; Pellegrino, A.; Edwards, E.J.; Collins, C.; Pagay, V.; Grigg, D. Bridging the gap between data and decisions: A review of process-based models for viticulture. *Agric. Syst.* 2021, 193, 103209. [Google Scholar] [CrossRef]

93. Burton, G.R.; Rosman, K.J.; Candelone, J.P.; Burn, L.J.; Boutron, C.F.; Hong, S. The impact of climatic conditions on Pb and Sr isotopic ratios found in Greenland ice, 7–150 ky BP. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2007, 259, 557–566. [Google Scholar] [CrossRef]
94. Griboff, J.; Horacek, M.; Wunderlin, D.A.; Monferrán, M.V. Differentiation between Argentine and Austrian red and white wines based on isotopic and multi-elemental composition. *Front. Sustain. Food Syst.* 2021, 5, 657412. [Google Scholar] [CrossRef]
95. Geana, E.I.; Popescu, R.; Costinel, D.; Dinca, O.R.; Ionete, R.E.; Stefanescu, I.; Artem, V.; Bala, C. Classification of red wines using suitable markers coupled with multivariate statistic analysis. *Food Chem.* 2016, 192, 1015–1024. [Google Scholar] [CrossRef] [PubMed]