

## RAPORT DE ACTIVITATE 2021

Pentru implementarea Proiectului Postdoctoral PD 90/2020

### Metode chemometrice avansate aplicate pentru autentificarea și trasabilitatea agroproduselor din Transilvania – AGRICHEM

#### Etapa 2. Evaluarea profilului elemental și izotopic al sucurilor naturale, folosind tehnicile ICP-MS și IRMS și prelucrarea datelor experimentale folosind tehnici chemometrice clasice și avansate

(ianuarie - octombrie 2021)

#### Rezumatul etapei

În această etapă a proiectului s-au analizat, din punct de vedere al conținutului izotopic și elemental, **108 de probe de sucuri**. Dintre acestea 35 de probe au fost din mere proaspăt stoarse, iar 37 de probe au fost de portocale. Restul probelor (36 de probe), au fost reprezentate de sucuri obținute din alte fructe (mango, fructe de pădure, piersici etc.). Rezultatele obținute au fost supuse prelucrărilor chemometrice utilizând metode clasice (analiza de varianță ANOVA și analiza liniară a discriminantului LDA) și metode avansate (rețele neuronale ANN). Cele mai bune modele chemometrice au fost obținute pentru diferențierea sucurilor de mere comerciale vs. proaspăt stoarse. Astfel, modelul LDA a fost construit pe baza **K, Mn, Sr și Rb**, în timp ce modelul ANN s-a bazat pe  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , K și Fe.

#### Conținutul raportului științific și tehnic (RST)

1. Colectarea, prepararea și analiza probelor de sucuri folosind tehnicile IRMS și ICP-MS.
2. Obținerea seturilor de date experimentale și aplicarea metodelor chemometrice
3. Diseminarea rezultatelor.

Rezultatele experimentale obținute în urma analizei IRMS și ICP-MS, au fost reunite într-un singur fișier de date, care a constituit matricea de lucru pentru prelucrarea chemometrică ulterioară. Prelucrarea inițială a matricei a constat în eliminarea unor elemente care se aflau sub limita de detecție pentru mai mult de jumătate din probele analizate și, altfel ar fi putut duce la rezultate statistice eronate.

Pentru sucurile de mere a fost construită o nouă matrice de date, formată din 54 de mostre, atât comerciale, cât și proaspăt stoarse. Între cele două grupuri, comerciale și proaspete, după analiza ANOVA, toate variabilele au fost evidențiate ca markeri de diferențiere, cu excepția Ca. În schimb, LDA a evidențiat doar patru markeri, K, Mn, Sr și Rb. Mn și Sr sunt cunoscuți a fi markeri geografici foarte puternici, fiind strâns legați de solul în care au crescut pomii fructiferi. Sucurile de mere proaspăt stoarse au fost preparate din fructe locale, culese din zona Clujului. Având în vedere că sucurile din comerț erau preparate din fructe provenite din alte părți ale țării, sau poate chiar din alte țări, aceste elemente pot fi considerate markeri geografici.

Pentru sucurile de portocale s-a construit o matrice de date de 37 de probe, folosind analiza LDA între suc și nectar, au fost evidențiați doar doi markeri de diferențiere și-anume As și Fe. As a avut valori medii mai mari în suc, în timp ce Fe a avut concentrații medii mai mari în nectar.

Prin aplicarea metodelor chemometrice avansate (ANN), folosind întreaga matrice de date (108 probe) s-a obținut un procent de clasificare total de 67,6% pentru subsetul de antrenament și 73,5% pentru subsetul de testare al modelului obținut. Variabilele cu cea mai importantă contribuție la aceste clasificări sunt Sr, Cu, Pb și  $\delta^{13}\text{C}$ . Pentru setul de sucuri comerciale (73 de probe), procentele de clasificare au fost ceva mai mari comparativ cu cazul precedent și-anume: 78,4% pentru subsetul de antrenament, respectiv 81,8% pentru subsetul de testare. Printre cei mai reprezentativi markeri ai modelului au fost Zn, Mn, K și Ni. Ultima aplicare a ANN a fost pentru setul de sucuri de mere (54 de probe), pentru care, ca și în cazul LDA, s-au obținut procente de 100% pentru ambele subseturi. Markerii în acest caz au fost:  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , K și Fe.

În concluzie, se observă că rezultatele obținute prin aplicarea ANN sunt complementare celor obținute prin metodele chemometrice clasice. De menționat că ANN este mult mai aproape de modelele reale, rezultatele acestora oferind o acuratețe mult mai bună în comparație cu alte metode de predicție.

#### **Diseminarea rezultatelor pentru această etapă:**

1. Actualizare pagina web a proiectului: <https://www.itim-cj.ro/PNCIDI/agricchem/#>
2. Set de date experimentale, cu valori izotopice și elementare, pentru probe de suc comercial și proaspăt stors (108 mostre de suc).
3. Model chemometric dezvoltat pe baza markerilor specifici pentru a diferenția sucurile de mere proaspăt stors de cele comerciale.
4. Prezentare la cea de-a 13-a Conferință Internațională „Processes in Isotopes and Molecules”, 22-24 septembrie 2021, Cluj-Napoca, România, cu lucrarea “Mushroom's evaluation based on FT-IR fingerprint and chemometrics”, I. Feher, V. Floare-Avram, F. Covaciu, O. Marincas, DA Magdas, C. Sârbu
5. Articol ISI publicat: Ioana Feher, Cornelia Veronica Floare-Avram, Florina-Dorina Covaciu, Olivian Marincas, Romulus Puscas, Dana Alina Magdas, Costel Sarbu, Evaluation of mushrooms based on FT-IR spectra and chemometrics, Applied Sciences, 2021, 11, 9577-9587 (ISI= 2,679)
6. Raport de etapă al proiectului
7. Participarea la 2 cursuri de formare, *Elements of Artificial Intelligence și Building Artificial Intelligence*, Universitatea din Helsinki, 2021.

Data  
08.11.2021

Director de proiect  
Dr. Ioana Feher