

UNIVERSITATEA „ȘTEFAN CEL MARE” DIN SUCEAVA
FACULTATEA DE INGINERIE ALIMENTARĂ
Domeniul Ingineria Produselor Alimentare

TEZĂ DE DOCTORAT

Coordonator științific,
Prof. univ. dr. ing. Mircea-Adrian OROIAN

Doctorand,
Ing. Paula-Andreea CIURSĂ (SIMIONIUC)

Suceava
2021

UNIVERSITATEA „ȘTEFAN CEL MARE” DIN SUCEAVA
FACULTATEA DE INGINERIE ALIMENTARĂ
Domeniul Ingineria Produselor Alimentare

CERCETĂRI PRIVIND DEPISTAREA MIERII DE
ALBINE FALSIFICATĂ CU DIFERITE TIPURI DE
SIROPURI CONCENTRATE DE GLUCIDE
UTILIZÂND TEHNICI INSTRUMENTALE

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Coordonator științific,
Prof. univ. dr. ing. Mircea-Adrian OROIAN

Doctorand,
Ing. Paula-Andreea CIURSĂ (SIMIONIUC)

Suceava
2021

Mulțumiri

Odată cu finalizarea acestei etape importante din viața mea, primele mulțumiri as dori să le înalț către Dumnezeu, deoarece cu ajutorul Lui visul meu începe să prindă contur.

Mulțumiri nemărginite se îndreaptă către domnul prof. univ. dr. ing. Mircea-Adrian Oroian, conducătorul științific al acestei teze de doctorat, pentru sprijinul, ajutorul, înțelegerea și îndrumarea necondiționată pe care mi le-a oferit de-a lungul anilor de studii doctorale.

De asemenea, doresc să mulțumesc membrilor comisiei de îndrumare: doamnei prof. univ. dr. ing. Sonia Amariei, domnului prof. univ. dr. ing. Gheorghe Gutt și doamnei prof. univ. dr. ing. Georgiana Codină pentru toate sugestiile și sfaturile acordate, care au avut o contribuție semnificativă în finalizarea cercetării doctorale.

Nu în ultimul rând, mulțumesc colegilor dar și familiei pentru toată susținerea și încurajarea oferită.

Paula-Andreea Ciursă (Simioniuc)

CUPRINS

Listă de abrevieri.....	11
Scopul și obiectivele tezei de doctorat.....	12
Capitolul I. Stadiul actual al cercetărilor privind depistarea mierii falsificate	13
1.1. Definiția și importanța mierii de albine.....	13
1.2. Clasificarea mierii.....	14
1.3. Compoziția chimică a mierii de albine.....	14
1.3.1. Glucide.....	15
1.3.2. Apa	15
1.3.3. Proteine	16
1.3.4. Enzime	16
1.3.5. Acizi organici	16
1.3.6. Vitamine	17
1.3.7. Substanțe minerale	17
1.3.8. Compuși fenolici	18
1.3.9. Compuși volatili.....	18
1.4. Metode de falsificare a mierii de albine.....	19
1.5. Agenți de falsificare.....	21
1.5.1. Siropul de porumb	21
1.5.2. Siropul de orez	22
1.5.3. Siropul de zahăr invertit	23
1.5.4. Siropul de agave	24
1.5.5. Siropul de arțar	24
1.6. Metode fizico-chimice de depistare a mierii falsificate cu diferite tipuri de siropuri concentrate de glucide.....	25
1.6.1. Umiditatea	25
1.6.2. Aciditatea liberă și pH-ul.....	25
1.6.3. Conductivitatea electrică	26
1.6.4. Culoarea	26
1.6.5. Conținutul de hidroximetilfurfural (HMF)	27
1.6.6. Conținutul de prolină.....	27
1.6.7. Conținutul de glucide	28
1.7. Metode alternative de depistare a mierii falsificate cu diferite tipuri de siropuri concentrate de glucide.....	28
1.7.1. Metode cromatografice.....	30
1.7.1.1. Cromatografia de gaze (GC)	30
1.7.1.2. Cromatografia de lichide de înaltă performanță (HPLC)	31

1.7.1.3. Cromatografie cu schimb anionic de înaltă performanță cu detecție pulsată amperometric (HPAEC-PAD).....	33
1.7.2. Metode spectroscopice	35
1.7.2.1. Spectroscopia în infraroșu	35
1.7.2.2. Spectroscopia Raman	37
1.7.2.3. Spectroscopia de fluorescență	40
1.7.2.4. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN)	41
1.7.3. Analiza raportului izotopilor stabili ai carbonului (SCIRA)	42
1.7.4. Sistem de tip limbă electronică.....	43
1.7.5. Calorimetria cu scanare diferențială (DSC).....	45
1.7.6. Reologia	47
1.7.7. Metoda PCR (reacția în lanț a polimerazei).....	49
1.8. Concluzii.....	49

Capitolul II. Studiu experimental privind depistarea mierii de albine falsificată cu diferite tipuri de siropuri prin determinarea parametrilor fizico-chimici	51
2.1. Introducere.....	51
2.2. Probe de miere și agenți de falsificare.....	52
2.3. Metode de analiză.....	52
2.3.1. Conținutul de umiditate	52
2.3.2. Conductivitatea electrică	53
2.3.3. pH-ul și aciditatea liberă.....	53
2.3.4. Conținutul de hidroximetilfurfural (HMF)	53
2.3.5. Conținutul de glucide	54
2.3.6. Culoarea	55
2.4. Analiza statistică.....	57
2.5. Rezultate și discuții.....	57
2.5.1. Conținutul de umiditate	57
2.5.2. Conductivitatea electrică	61
2.5.3. pH-ul și aciditatea liberă.....	61
2.5.4. Conținutul de hidroximetilfurfural (HMF)	62
2.5.5. Conținutul de glucide	63
2.5.6. Culoarea	64
2.6. Analiza componentelor principale (PCA).....	65
2.7. Concluzii.....	67

Capitolul III. Studiu experimental privind depistarea mierii falsificate utilizând metode potențiometrice	68
3.1. Introducere.....	68
3.2. Materiale și metode.....	69
3.2.1. Probe de miere și agenți de falsificare	69
3.2.2. Parametrii fizico-chimici	70
3.2.2.1. pH-ul și aciditatea liberă	70
3.2.2.2. Conductivitatea electrică	70

3.2.2.3. Conținutul de hidroximetilfurfural (HMF)	70
3.2.3. Măsurarea electrochimică.....	70
3.3. Analiza statistică.....	71
3.4. Rezultate și discuții.....	71
3.4.1. Influența mierii falsificate asupra parametrilor fizico-chimici	71
3.4.2. Sistemul de tip limbă electronică voltametrică	73
3.4.3. Clasificarea mierii prin folosirea analizei statistice	79
3.4.3.1. Analiza discriminantă liniară (LDA).....	80
3.4.3.2. Mașini cu vectori suport (SVM).....	80
3.4.4. Corelația de regresie parțială a celor mai mici pătrate a datelor limbii electronice cu parametri fizico-chimici	81
3.5. Concluzii.....	85

Capitolul IV. Studiu experimental privind depistarea mierii de albine falsificată cu diferite tipuri de siropuri utilizând spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier cu accesoriu de relexie totală atenuată (FT-IR-ATR).....

4.1. Introducere.....	86
4.2. Materiale și metode.....	87
4.2.1. Probe de miere și agenți de falsificare	87
4.2.2. Metode	87
4.2.2.1. Parametrii fizico-chimici.....	87
4.2.2.2. Analiza FT-IR	89
4.2.3. Analiza statistică	89
4.3. Rezultate și discuții.....	90
4.3.1. Proprietăți fizico-chimice	90
4.3.1.1. Parametrii fizico-chimici ai mierii autentice	90
4.3.1.2. Influența agenților de falsificare asupra parametrilor fizico- chimici ai mierii	92
4.3.2. Spectrele FT-IR ale probelor de miere autentică și falsificată	95
4.3.3. Clasificarea mierii prin utilizarea analizei statistice	102
4.3.3.1. Analiza discriminantă parțială a celor mai mici pătrate (PLS- DA)	102
4.3.3.2. Mașini cu vectori suport (SVM).....	104
4.3.4. Corelația de regresie parțială a celor mai mici pătrate a spectrelor FT- IR cu parametri fizico-chimici	104
4.3.4.1. Selecție spectrală.....	104
4.3.4.2. Evaluarea performanței modelelor	105
4.4. Concluzii.....	110

Capitolul V. Studiu experimental privind depistarea mierii de albine falsificată cu diferite tipuri de siropuri utilizând proprietățile reologice... 111

5.1. Introducere.....	111
5.2. Materiale și metode.....	112
5.2.1. Probe de miere și agenți de falsificare	112

5.2.2. Compoziția chimică.....	112
5.2.2.1. Conținutul de umiditate.....	112
5.2.2.2. Conținutul de glucide	112
5.2.3. Proprietățile reologice	113
5.2.3.1. Reologia dinamică.....	113
5.2.3.2. Reologia în domeniul negativ de temperatură	114
5.2.4. Analiza statistică	114
5.3. Rezultate și discuții.....	114
5.3.1. Compoziția chimică a probelor de miere autentică/falsificată	114
5.3.2. Reologia mierii	116
5.3.3. Reologia mierii la temperaturi negative.....	122
5.3.4. Predicția parametrilor reologici prin utilizarea PLS-R	125
5.3.5. Analiza componentelor principale (PCA).....	127
5.4. Concluzii.....	130
Capitolul VI. Concluzii generale	131
Diseminarea rezultatelor cercetărilor	133
Bibliografie.....	135

SCOPUL ȘI OBIECTIVELE TEZEI DE DOCTORAT

Scopul tezei de doctorat constă în depistarea mierii de albine falsificată prin adaos de siropuri de glucide (de porumb, de orez, de zahăr invertit, de agave și respectiv de arțar) în diferite concentrații, prin utilizarea de metode tradiționale și inovative, atât distructive cât și nedistructive.

Atingerea scopului propus prin cercetările realizate a vizat următoarele obiective:

- Elaborarea unui studiu al literaturii de specialitate ce urmărește stadiul actual al cercetărilor privind depistarea mierii de albine falsificate direct/indirect.
- Evidențierea diferențelor existente între probele de miere autentică/falsificată prin utilizarea parametrilor fizico-chimici (conținutul de umiditate, aciditatea liberă, pH-ul, conținutul de HMF, conținutul de glucide, conductivitatea electrică și culoarea).
- Utilizarea metodelor electrochimice bazate pe voltametrie ciclică (sistem de tip limbă electronică) în discriminarea probelor de miere autentică de cele falsificate prin adaos de sirop.
- Utilizarea spectroscopiei în infraroșu cu transformată Fourier cu accesoriu de reflexie totală atenuată (FT-IR-ATR) în identificarea probelor de miere falsificată precum și predicția parametrilor fizico-chimici pe baza spectrelor FT-IR.
- Caracterizarea reologică a probelor de miere autentică precum și a probelor falsificate prin utilizarea reologiei dinamice și a reologiei în domeniu negativ de temperatură.

Cuvinte cheie:

Miere, falsificare, agenți de falsificare, proprietăți fizico-chimice, proprietăți reologice, sistem de tip limbă electronică, analiza FT-IR-ATR.

Teza de doctorat intitulată „CERCETĂRI PRIVIND DEPISTAREA MIERII DE ALBINE FALSIFICATĂ CU DIFERITE SIROPURI CONCENTRATE DE GLUCIDE UTILIZÂND TEHNICI INSTRUMENTALE” este structurată pe șase capitole printre care se regăsesc și concluziile generale dar de asemenea, cuprinde și o listă de abrevieri, o listă cu diseminarea rezultatelor cercetării precum și referințele bibliografice.

Capitolul I „Stadiul actual al cercetărilor privind depistarea mierii falsificate” prezintă importanța, compoziția chimică și caracteristicile mierii de albine, metodele de falsificare și agenții de falsificare utilizați precum și metodele tradiționale și alternative de depistare a falsificării.

Mierea este un produs natural utilizat din cele mai vechi timpuri datorită proprietăților sale de gust, aromă, nutriționale (Liu et al., 2019) și terapeutice (activitate antibacterică, antivirală, antiinflamatorie, antioxidantă) (Sakač et al., 2019). Odată cu creșterea cererii, pe piață au apărut și practicile ilegale ale producătorilor, falsificarea directă sau indirectă fiind larg utilizate pentru a spori atât producția cât și profitul. Toți acești factori au dus la deteriorarea amprentelor componentelor bioactive ale mierii, în detrimentul calității acesteia. Conform Codex Alimentarius, mierea destinată consumului uman nu trebuie să conțină alte componente (aditivi alimentari, materii organice și anorganice străine) decât cele din compoziția mierii autentice (Comisia Europeană, 2001).

În figura 1.1 sunt prezentate diferite metode de falsificare a mierii de albine (Geană & Ciucure, 2020):

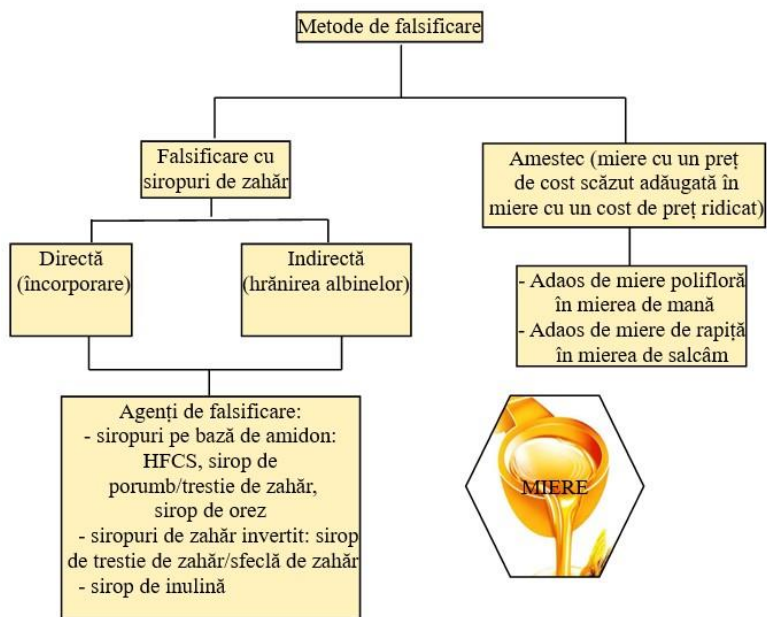


Figura 1.1. Metode de falsificare a mierii (Geană & Ciucure, 2020)

În prezent, garantarea autenticității și a calității mierii a devenit o problemă foarte importantă atât pentru piața națională dar și pentru cea internațională, fiind necesară instituirea unei proceduri analitice pentru depistarea mierii falsificate (Geană et al., 2020). Metodele de depistare a mierii falsificate necesită timp de analiză ridicat, sunt costisitoare iar unele metode sunt distructive. Astfel, se dorește dezvoltarea unor metode analitice

pentru cuantificarea agenților de falsificare din miere care să fie simple, rapide, ușoare, ieftine și care să nu implice pregătiri laborioase ale probelor de analizat (Gallardo-Velázquez et al., 2009). Metodele de detecție ale mierii falsificate disponibile sunt complexe și nu pot fi realizate *in situ*. Pentru a fi utilizată o anumită metodă la fața locului, trebuie cunoscute în primul rând toate detaliile compoziției chimice ale mierii autentice (conținutul de umiditate, glucide etc.) precum și a diferiților agenți de falsificare. Toate aceste date reprezintă indicatori esențiali în depistarea mierii falsificate.

Glucidele sunt principalele componente ale mierii de albine, fiind reprezentate în principal de glucoză, fructoză dar și alte oligoglucide în concentrații mai mici. Astfel, falsificarea prin adaos de glucide este un tip de fraudă care necesită un maxim de atenție, deoarece variațiile acestora în miere și asemănările cu compoziția siropului de zahăr fac dificilă detectarea acestor agenți de falsificare (Molares et al., 2008). Prezența glucidelor rezultate prin falsificarea mierii poate fi legată de adaosul direct după producție al diferitelor tipuri de siropuri de glucide în anumite concentrații pentru a potența gradul de dulceață al mierii sau prin stimularea albinelor în perioada principală de nectar pentru a produce o cantitate mai mare de miere. În acest scop sunt utilizate siropuri industriale cu un preț de cost scăzut, precum: siropul de porumb, siropul de porumb cu conținut ridicat de fructoză (HFCS), siropul de glucoză, siropul de zaharoză, siropul de zahăr invertit și siropul de inulină cu conținut ridicat de fructoză (Soares, et al, 2017).

Mierea cu un preț de cost ridicat poate fi falsificată cu un alt tip de miere cu un preț mai scăzut, un exemplu ar fi falsificarea mierii de salcâm cu cea de rapiță, datorită culorii asemănătoare. Culoarea mierii de salcâm este galben pal, gust caracteristic și acest sortiment de miere nu cristalizează. Mierea de rapiță este dulce, prezintă culoarea chihlimbarului și cristalizează ușor (Wang et al., 2014).

Falsificarea indirectă a mierii se realizează prin hrănirea intensivă a albinelor cu sirop de zahăr în perioada principală a fluxului de nectar. Nu se cunoaște modul în care albinele folosesc siropurile comerciale sau cum sunt transformate glucidele și care sunt nivelurile lor în mierea rezultată (Wu et al., 2017).

În ultimele decenii, cercetătorii au propus numeroase tehnici pentru depistarea mierii falsificate: prin cromatografie, raport izotopic și spectroscopie. Acestea includ cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC), cromatografie de schimb anionic de înaltă performanță cu detecție amperometrică pulsatorie (HPAEC-PAD), cromatografie de gaze cuplată cu spectrometrie de masă (GC-MS), analiza raportului izotopilor stabili ai carbonului (SCIRA), spectroscopia în infraroșu (IR) sau infraroșu apropiat (NIR), spectroscopie Raman, precum și spectroscopie RMN (Spectroscopie de rezonanță magnetică nucleară) etc. Fiecare metodă prezintă propriile caracteristici și intervalul de aplicare nu poate fi pentru toate siropurile. În

comparație cu siropurile provenite din plante C4 (ciclul de fotosinteză Hatch-Slack) cum sunt siropul de porumb și cel de glucoză, siropul de orez este extras din plantele C3 (ciclul de fotosinteză Calvin-Benson). Este dificilă detecția prezenței agenților de falsificare din compoziția mierii deoarece mierea în mare parte are la bază și plante C3 (Liu et al., 2019). Acestor metode li se pot alătura și altele precum: cromatografia în strat subțire (TLC), spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FT-IR), spectroscopia de fluorescență, calorimetria cu scanare diferențială (DSC), imagistica hiperspectrală, metoda reologică și sistemul de tip limbă electronică.

Capitolul II intitulat „*Studiu experimental privind depistarea mierii de albine falsificată cu diferite tipuri de siropuri prin determinarea parametrilor fizico-chimici*” prezintă necesarul probelor utilizate în realizarea studiului, metodele de analiză, precum și rezultatele și interpretarea statistică a acestora.

În acest scop s-au utilizat șase sortimente de miere (salcâm, tei, floarea-soarelui, zmeură, polifloră și mană) achiziționate de la apicultori din județul Suceava și falsificate în procente de 5%, 10% 20% și 50% cu sirop de agave (Clarks, Mexic), arțar (BioLogistic & Distribution Partener, Canada), porumb (Daesang Europe BV Companie Importatoare, Korea), orez (Panaisia de Hadels GMBH Companie importatoare, Korea) și zahăr invertit (obținut în laborator prin hidroliza zaharozei).

Parametrii fizico-chimici analizați au fost: pH-ul, aciditatea liberă determinate cu ajutorul unui dispozitiv automat Titroline (Instrument SCHOTT, Germania); conductivitatea electrică determinată prin utilizarea conductometrului XL 30 (Fisher Scientific, Germania); culoarea, care s-a măsurat prin utilizarea a două instrumente: un colorimetru CR-400 (Konica Minolta, Japonia) și un fotometru Pfund HI 96785 (Hanna Instruments, SUA); conținutul de hidroximetilfurfural determinat cu ajutorul unui spectrofotometru UV-3600 (Schimadzu Corporation, Japonia); conținutul de umiditate cu ajutorul unui refractometru Abbé (Leica Mark II Plus, Germania) și conținutul de glucide prin utilizarea instrumentului HPLC (Shimadzu, Japonia).

Analiza fizico-chimică este una dintre metodele utilizate pentru a măsura calitatea și autenticitatea mierii. Acestea sunt cruciale pentru a asigura consumatorilor o miere naturală, de calitate superioară și totodată să beneficieze de efectele pozitive pe care aceasta le are asupra sănătății. Una dintre problemele existente este lipsa datelor fizico-chimice prin care poate fi identificată și diferențiată mierea falsificată de cea naturală (Dan et al., 2018).

Mierea falsificată a prezentat o creștere semnificativă ($p < 0,001$) a conținutului de umiditate de la 16,50% (în mierea autentică) până aproape de limita maximă admisă (19,91%) în cazul probelor falsificate cu sirop de arțar. Gradul de falsificare a produs de asemenea, modificări majore, un

procent de 50% agent adăugat în miere a dus la creștere semnificativă până la valoarea medie de 19,57%.

Valoarea medie a conductivității electrice a probelor de miere autentică a fost de $346,75 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$. În funcție de agentul de falsificare utilizat, mierea a prezentat modificări semnificative ($p < 0,001$). Astfel, o scădere a valorii acesteia a fost în cazul mierii falsificate cu sirop de zahăr invertit ($292,79 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$), agave ($280,07 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$) și porumb ($276,59 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$). Această scădere poate fi explicată de concentrația scăzută în săruri minerale, acizi organici și proteine din compoziția unor agenți de falsificare comparativ cu probele de miere autentică. Siropurile de orez și arțar au condus la o creștere până la valori medii de $412,82 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ și respectiv $547,55 \mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Toate probele de miere, atât cele autentice cât și cele falsificate au prezentat un pH acid. Mierea falsificată a prezentat o creștere a valorii pH-ului de la 4,12 la 4,27 ($p < 0,05$). În funcție de agentul de falsificare, siropul de zahăr invertit a fost singurul care a produs o descreștere la 4,03, fiind explicată de adaosul de acid citric în soluția de sirop pentru a preveni cristalizarea.

În ceea ce privește aciditatea liberă, a existat o tendință de scădere a valorii acesteia de la 14,32 miliechivalenți acid/kg până la 12,00 miliechivalenți acid/kg (în mierea falsificată cu sirop de porumb). Siropul de orez a fost singurul agent de falsificare care a dus la o creștere de 15,95 miliechivalenți acid/kg. Cu toate acestea, nicio probă nu a depășit limita maximă admisă.

Mierea autentică a prezentat o valoare ridicată a conținutului de HMF ($31,43 \text{ mg/kg}$). Adaosul de sirop de zahăr invertit a produs o depășire a limitei maxime admise de 4 ori ($165,49 \text{ mg/kg}$), fiind urmat de siropul de agave ($49,92 \text{ mg/kg}$). Celelalte tipuri de siropuri au influențat în mod pozitiv de această dată, prin scăderea conținutului de HMF până la 25,36 (siropul de porumb).

Adaosul de sirop de arțar, porumb și de orez în mierea autentică au produs o scădere semnificativă a conținutului de fructoză și glucoză. Mierea falsificată cu sirop de zahăr invertit a prezentat un conținut de fructoză și glucoză apropiat de cel prezent în mierea autentică (35,23% fructoză, 30,30% glucoză în mierea autentică și 35,18% fructoză, 30,50% glucoză în mierea falsificată). Raportul F/G s-a modificat semnificativ în cazul mierii falsificate cu sirop de agave (1,41) și cu sirop de orez (1,02), spre deosebire de mierea autentică (1,17). Atunci când raportul F/G este mai mare de 1,3 mierea rămâne lichidă sau cristalizează lent (Pita-Calvo et al., 2017). În consecință, doar probele falsificate cu sirop de agave au o tendință de cristalizare, restul probelor sunt fluide datorită valorii raportului F/G apropiate de 1.

Conținutul de zaharoză a fost scăzut atât în probele autentice, cât și în cele falsificate cu sirop de agave, zahăr invertit, porumb și orez. Doar

siropul de arțar a produs o creștere de la 0,15% (mierea autentică) la 12,18%, cu depășirea limitei maxime admise de 5%.

O scădere semnificativă a conținutului de maltoză s-a produs în cazul tuturor probelor falsificate, aceasta nefiind detectată în nici un agent de falsificare. În plus, adaosul celor cinci tipuri de agenți de falsificare a dus și la scăderea conținutului de turanoză (fiind prezentă doar în siropul de agave) și rafinoză. În ceea ce privește conținutul de melezitoză, aceasta a crescut de aproximativ 11 ori în mierea falsificată cu sirop de porumb (8,11%) și cu sirop de orez (8,35%) comparativ cu mierea autentică (0,74%). În funcție de gradul de falsificare, concentrația de fructoză, glucoză, zaharoză, maltoză, trehaloză și melezitoză au fost influențate semnificativ.

În figura 2.1. este prezentată cromatograma probei autentice de salcâm dar și a probelor de sirop utilizate pentru falsificare. Se observă conținutul ridicat de fructoză al siropului de agave, respectiv concentrațiile scăzute pentru siropul de orez, porumb și arțar. În cazul concentrației de glucoză, siropul de zahăr invertit a prezentat cea mai ridicată valoare iar cele mai mici au fost în cazul siropurilor de porumb și arțar. Alte peak-uri semnificative se observă în cazul zaharozei (care aparține siropului de arțar) și melezitozei (care aparțin siropului de porumb și orez).

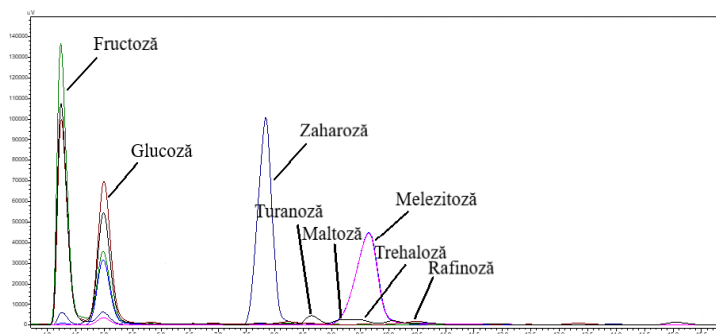


Figura 2.1. Cromatogramă rezultată la determinarea glucidelor pentru mierea de salcâm (linie neagră) și agenții de falsificare: sirop de porumb (linie roz), sirop de orez (linie albastru deschis), sirop de zahăr invertit (linie roșie), sirop de agave (linie verde) și sirop de arțar (linie albastru închis)

Valorile pozitive ale parametrilor a^* și b^* situează atât probele autentice cât și cele falsificate în primul cadran al spațiului CIE $L^*a^*b^*$, nuanțele de culoare fiind cuprinse între roșu și galben. Variațiile parametrului L^* au fost semnificative din punct de vedere al agentului utilizat, însă nesemnificative în funcție de gradul de falsificare. Utilizând scara Pfund, atât probele de miere autentică cât și cele falsificate cu sirop de agave, zahăr invertit și porumb s-au încadrat în nuanța de culoare „extra

light amber”, în timp ce mierea falsificată cu sirop de arțar și porumb au prezentat o nuanță mai închisă „light amber”.

Analiza componentelor principale (PCA) a fost utilizată pentru identificarea grupurilor din datele colectate. Figurile 2.2 și 2.3 conțin încărcările (influența parametrilor fizico-chimici) și scorurile PCA. Prima componentă (PC-1) a reprezentat 86% din varianță, a doua componentă (PC-2) 13% iar împreună au cumulat un procent de 99% din variabilitatea inițială. După cum se poate observa, parametrii care au variat semnificativ între probele de miere au fost: conductivitatea electrică, conținutul de HMF, conținutul de turanoză dar și parametrii de culoare (L^* , a^*), Pfund.

Conform PCA – scoruri, adaosul de sirop de agave, de porumb și de orez, în procente mici, nu a modificat semnificativ compoziția chimică a probelor falsificate comparativ cu cea a probelor de miere autentică deoarece sunt poziționate în apropiere unele de celelalte. Probele falsificate cu sirop de zahăr invertit sunt separate cel mai clar, un adaos de 50% a poziționat probele într-un cadran diferit (elipsa neagră). O separare clară se observă și în cazul probelor falsificate cu 20% sirop de zahăr invertit (elipsa roșie), 10% sirop de zahăr invertit (elipsa verde) și 50% sirop de arțar (elipsa galbenă). S-a evidențiat o corelație între probele falsificate cu sirop de zahăr invertit și conținutul de HMF, de turanoză, de glucoză, de fructoză și parametrul de culoare b^* .

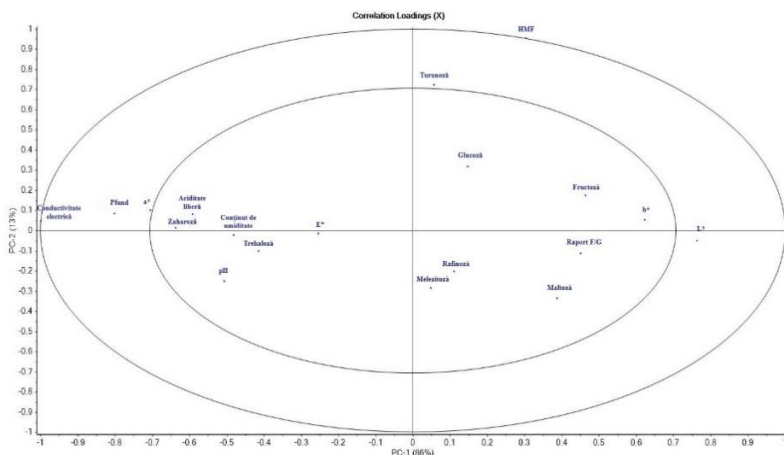


Figura 2.2. Analiza componentelor principale (PCA)
- încărcări - influența parametrilor fizico-chimici

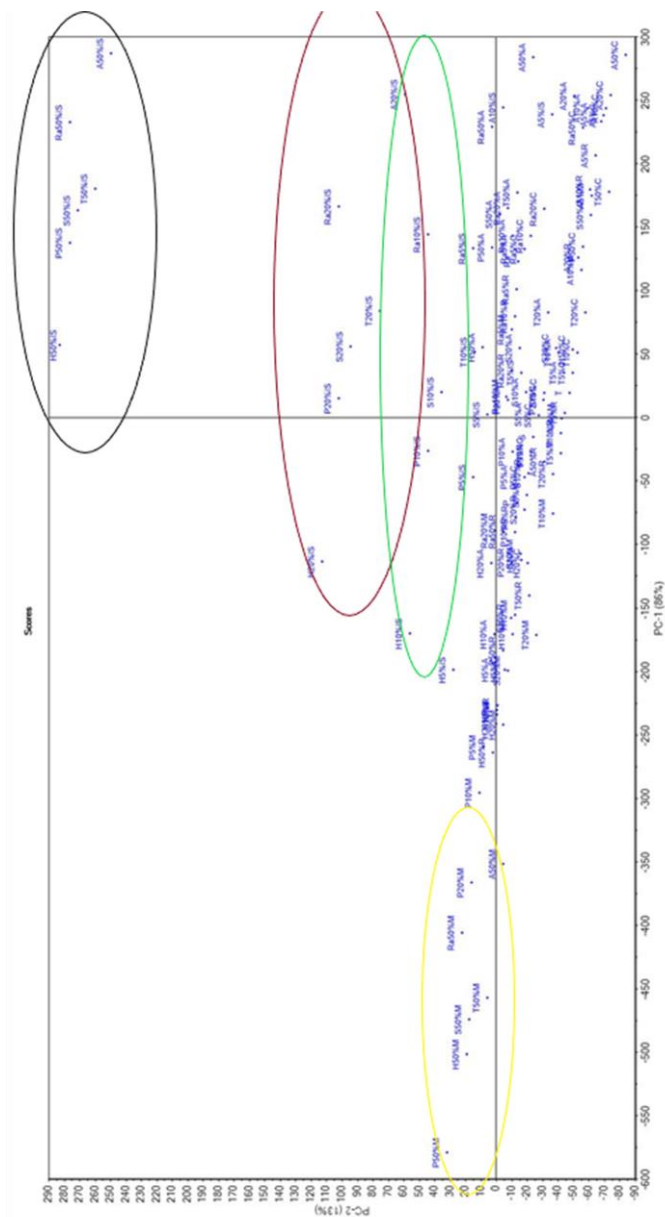


Figura 2.3. Analiza componentelor principale (PCA) - scoruri : A – miere de salcâm, T – miere de tei, Ra – miere de zmeură, P – miere polifloră, S – miere de floarea-soarelui, H – miere de mână; 50%, 10%, 20%, 50% - gradul de falsificare cu următorii agenți de falsificare: A – sirop de agave, C – sirop de porumb, R – sirop de orez, M- sirop de arțar și IS – sirop de zahăr invertit; elipsa neagră – probele falsificate cu 50% sirop de zahăr invertit, elipsa roșie – probele falsificate cu 20% sirop de zahăr invertit, elipsa verde – probele falsificate cu 10% sirop de zahăr invertit și elipsa galbenă – probele falsificate cu 50% sirop de arțar

Potrivit rezultatelor obținute, analiza PCA împreună cu parametrii fizico-chimici furnizează informații esențiale pentru discriminarea probelor de miere autentică de cele falsificate cu siropuri de glucide în diferite concentrații.

Capitolul III „*Studiu experimental privind depistarea mierii falsificate utilizând metode potențiometrice*”, evidențiază utilitatea unui sistem de tip limbă electronică bazat pe voltametrie ciclică prin folosirea a cinci electrozi de lucru (aur, argint, cupru, platină și sticlă) în detectarea mierii falsificate. Probele autentice de miere de origine botanică diferită (salcâm, tei, floarea-soarelui, polifloră și zmeură) au fost falsificate cu sirop de agave, arșar, zahăr invertit, porumb și orez în procente de 5%, 10%, 20% și 50%. Rezultatele obținute cu ajutorul sistemului de tip limbă electronică au fost corelate cu parametrii fizico-chimici (pH, aciditate liberă, conținut de hidroximetilfurfural-HMF și conductivitate electrică-EC). Discriminarea probelor de miere autentică de cele falsificate s-a realizat cu ajutorul metodelor statistice precum analiza liniară discriminantă (LDA) și mașini cu vectori suport (SVM) iar modelul regresiei parțiale a celor mai mici pătrate (PLS-R) a fost utilizat în predicția parametrilor fizico-chimici.

Măsurarea electrochimică s-a realizat cu sistem PGSTAT 204 cu modul FRA32M (Metrohm, Filderstadt, Germania) ce folosește o celulă compusă din: electrod de referință (Ag/AgCl), electrod auxiliar (platină) și electrod de lucru (de sticlă, aur - Au, argint - Ag, platină - Pt și cupru - Cu). Electrozii au fost achiziționați de la Methrom (Filderstadt, Germania). Analiza se realizează prin utilizarea voltametriei ciclice, variația tensiunii fiind cuprinsă între -1 V și +1 V până la -1 V.

Rezultatele parametrilor fizico-chimici obținute pentru mierea autentică și cea falsificată sunt prezentate în tabelul 3.1. Pentru aciditatea liberă și pentru conținutul de HMF modificările au fost semnificative ($p < 0,001$), în timp ce pentru conductivitatea electrică și pH acestea au fost nesemnificative ($p > 0,05$).

Tabelul 3.1. Parametrii fizico-chimici pentru probele de miere autentică și falsificată prin folosirea analizei de varianță (ANOVA) (valori medii)

Parametru	Miere		Valoare F
	Falsificată	Autentică	
Aciditate liberă (miliechivalenți acid/kg)	11,69 (1,28) ^a	28,14(1,57) ^b	66,05***
pH	4,29(0,04) ^a	4,31(0,05) ^a	0,07 ^{ns}
EC ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	328,91(18,39) ^a	373,08(22,52) ^a	2,31 ^{ns}
HMF (mg/kg)	64,62(7,18) ^b	8,94(8,9) ^a	24,06***

ns – $p > 0,05$, *** – $p < 0,0001$, ^{a-b} – grupuri statistice diferite

Probele de miere falsificată au prezentat o scădere semnificativă ($p < 0,001$) a valorii acidității libere de la 28,14 miliechivalenți acid/kg în mierea autentică la 11,69 miliechivalenți acid/kg. Valoarea pH-ului probelor falsificate a arătat o scădere nesemnificativă. Mierea falsificată a prezentat o scădere a valorii conductivității electrice care poate fi explicată prin prezența unui conținut mic de săruri minerale, proteine și acizi organici în compoziția siropurilor comerciale comparativ cu mierea autentică. Falsificarea probelor de miere a dus la o creștere semnificativă a conținutului de HMF (de 7 ori mai mare), fiind depășită limita maximă permisă de legislație (40 mg/kg).

Voltamogramele ciclice ale soluțiilor de miere autentică și falsificată prezintă variațiile curentului în funcție de agentul de falsificare/gradul de falsificare iar acestea s-au observat cel mai clar atunci când au fost utilizați electrozii de Ag și Cu. Prin aplicarea unei tensiuni de 1 V, se disting diferențele dintre proba de miere autentică, sirop și probele de miere falsificate (figurile 3.1 și 3.2).

Cea mai mare valoare a intensității curentului pentru proba autentică s-a înregistrat atunci când s-a utilizat electrodul de Cu (0,2089 mA) iar cea mai mică a fost măsurată prin utilizarea electrodului de sticlă (0,0006 mA). La fel ca și în cazul mierii autentice, pentru siropuri s-au înregistrat cele mai mari valori ale intensității curentului prin utilizarea electrodului de Cu (0,6715 mA - sirop de arțar urmat de 0,3777 mA - sirop de orez) iar cele mai mici s-au observat în cazul electrodului de sticlă (0,0002 mA - sirop de porumb, 0,0003 mA - siropurile de agave și de zahăr invertit).

Pentru electrodul de Au, siropurile de arțar și orez adăugate într-un procent de 50% au condus la o creștere de la 0,0011 mA în mierea autentică, la 0,0014 mA în mierea falsificată cu ambele tipuri de siropuri iar în cazul celorlalte tipuri de siropuri a avut loc o scădere la 0,0008 mA în mierea falsificată cu 50% sirop de porumb. În ceea ce privește electrodul de Cu, creșterea a fost de la 0,2089 mA (miere autentică) la 0,3589 mA (în mierea falsificată cu 50% sirop de arțar), respectiv 0,2984 mA (în mierea falsificată cu 50% sirop de orez) și cea mai semnificativă scădere s-a produs în mierea falsificată cu 50% sirop de agave (0,1082 mA).

Deși, prin utilizarea electrozilor de Cu și Ag, probele falsificate ar putea fi diferențiate prin vizualizarea voltamogramelor, ceilalți electrozi au fost, de asemenea, utili în furnizarea datelor care au fost folosite în analiza statistică. În plus, a fost studiată, pe lângă valoarea maximă a intensității curentului și valoarea minimă a acestuia. Diferențele nu pot fi văzute cu ochiul liber deoarece există multiple suprapuneri.

În figurile 3.1 și 3.2 sunt prezentate voltamogramele ciclice ale soluțiilor de miere autentică de tei, a siropurilor de orez și porumb precum și a probelor falsificate prin utilizarea celor cinci electrozi de lucru.

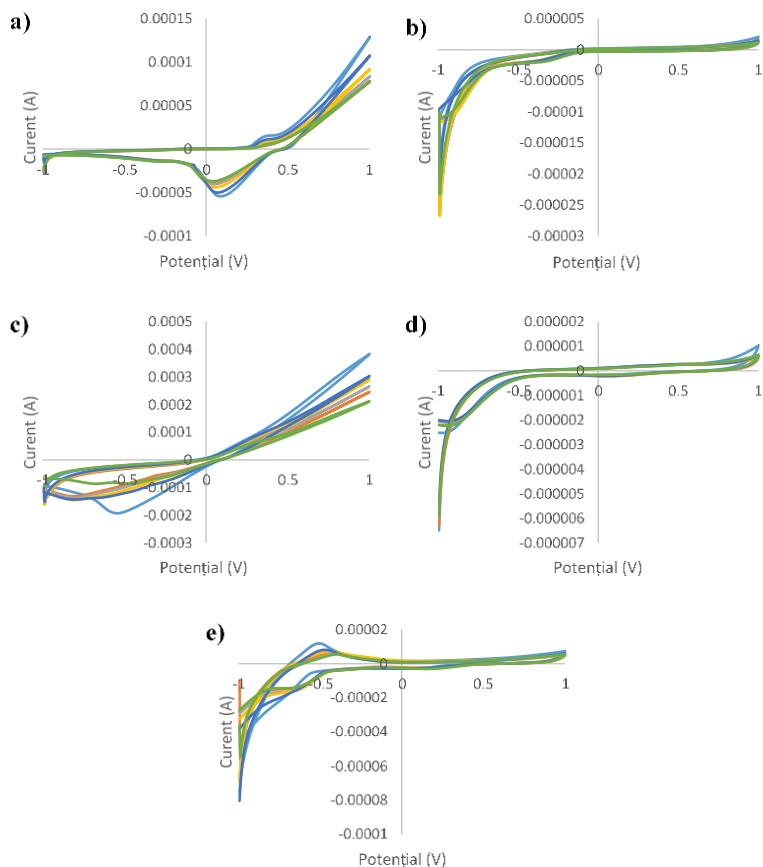


Figura 3.1. Voltamogramele ciclice ale soluțiilor de miere de tei autentică și falsificată (cu sirop de orez) pentru: a) electrod de argint; b) electrod de aur; c) electrod de cupru; d) electrod de sticlă; e) electrod de platină și linia verde - miere autentică; linia albastru deschis - sirop de agave; linia roșie - miere falsificată cu 5% sirop; linia gri - miere falsificată cu 10% sirop ; linia portocalie - miere falsificată cu 20% sirop; linia albastru închis - miere falsificată cu 50% sirop.

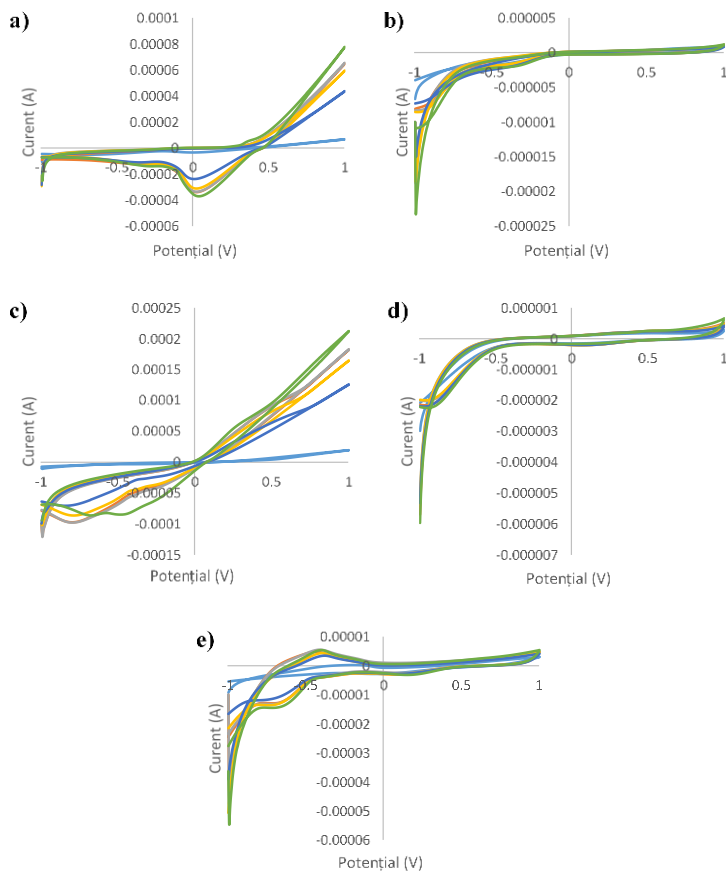


Figura 3.2. Voltamogramele ciclice ale soluțiilor de miere de tei autentică și falsificată (cu sirop de porumb) pentru: a) electrod de argint; b) electrod de aur; c) electrod de cupru; d) electrod de sticlă; e) electrod de platină și linie verde - miere autentică; linia albastru deschis - sirop de așăve; linia roșie - miere falsificată cu 5% sirop; linia gri - miere falsificată cu 10% sirop; linia portocalie - miere falsificată cu 20% sirop; linia albastru închis - miere falsificată cu 50% sirop.

Clasificarea mierii (autentică versus falsificată) a fost realizată prin utilizarea analizei liniare discriminante (LDA) și a mașinilor cu vectori suport (SVM) în trei moduri diferite: a. datele obținute cu sistemul de tip limbă electronică (intensitatea minimă și maximă a curentului observat pentru toți cei cinci electrozi de lucru), b. parametri fizico-chimici (aciditate liberă, pH, HMF și conductivitate electrică) și c. parametri fizico-chimici și datele obținute cu ajutorul sistemului de tip limbă electronică.

Precizia, sensibilitatea și specificitatea modelelor generate de utilizarea datelor furnizate de sistemul de limbă electronică cu LDA și SVM sunt raportate în tabelul 3.2. Precizia LDA (modelul construit cu datele obținute prin utilizarea sistemului de tip limbă electronică) a fost de 92,31% pentru etapa de calibrare și 96,55% pentru etapa de validare, sensibilitatea a fost de 82,61% pentru etapa de calibrare și 91,67% pentru etapa de validare, în timp ce specificitatea a fost de 98,59% pentru etapa de calibrare și 100,00% pentru etapa de validare. Din cele 71 de probe falsificate 70 au fost clasificate corect în etapa de calibrare, în timp ce în etapa de validare toate cele 34 de probe falsificate au fost clasificate corect. În etapa de calibrare din cele 46 probe de miere autentică, 8 nu au fost clasificate corect, în timp ce în etapa de validare doar 2 eșantioane din 24 au fost clasificate ca fiind falsificate. În cazul modelului SVM, toate probele au fost clasificate corect (cele autentice și cele falsificate).

Tabel 3.2. Parametrii statistici ai discriminării LDA și SVM ai probelor de miere autentică și falsificată

		Acuratețe (%)	Sensibilitate (%)	Specificitate (%)
Limba electronică				
LDA	Calibrare	92,31	82,61	98,59
	Validare	96,55	91,67	100,00
SVM	Calibrare	100,00	100,00	100,00
	Validare	100,00	100,00	100,00
Parametrii fizico-chimici				
LDA	Calibrare	84,61	61,70	100,00
	Validare	89,65	73,91	100,00
SVM	Calibrare	100,00	100,00	100,00
	Validare	100,00	100,00	100,00
Parametrii fizico-chimici + limba electronică				
LDA	Calibrare	94,87	85,71	100,00
	Validare	89,65	78,57	100,00
SVM	Calibrare	100,00	100,00	100,00
	Validare	100,00	100,00	100,00

Modelul PLS-R a fost construit prin folosirea datelor rezultate prin utilizarea sistemului de tip limbă electronică după cum urmează: intensitatea minimă și maximă a curentului obținut pentru toți electrozii, intensitatea minimă a curentului obținut pentru toți electrozii și respectiv intensitatea

maximă a curentului obținut pentru toți electrozii, pentru predicția acidității libere, a pH-ului, a conductivității electrice și a conținutului de HMF. Doar predicția conductivității electrice a atins coeficienți de regresie ridicați pentru datele limbii electronice. În cazul pH-ului, intensitatea minimă și maximă a curentului ar putea prezice acest parametru prin utilizarea PLS-R, dar nu cu precizie ridicată (coeficientul de determinare pentru etapa de calibrare a fost de 0,704, în timp ce pentru etapa de validare a fost de 0,516).

Pe baza rezultatelor LDA și SVM, la care se adaugă și faptul că procedura de limbă electronică necesită puțin timp și consumă puțini solvenți, se poate afirma că această metodă este utilă în detectarea mierii falsificate.

Capitolul IV al tezei „*Studiu experimental privind depistarea mierii de albine falsificată cu diferite tipuri de siropuri utilizând spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier cu accesoriu de reflexie totală atenuată (FT-IR-ATR)*” prezintă posibilitatea diferențierii probelor de miere autentică de cele falsificate pe baza spectrelor FT-IR. Trei tipuri de miere autentică (tei, floarea-soarelui și salcâm) au fost falsificate cu sirop de agave, de porumb, de zahăr invertit, de arțar și de orez în diferite procente (5%, 10% și 20%). Spectrele FT-IR au fost supuse unor pretratamente spectrale pentru a îmbunătăți discriminarea probelor de miere autentică de cele falsificate prin folosirea mașinilor cu vectori suport (SVM) și a analizei discriminante parțiale a celor mai mici pătrate (PLS-DA). Regresia parțială a celor mai mici pătrate (PLS-R) a fost utilizată pentru predicția parametrilor fizico-chimici pe baza spectrelor FT-IR.

Analiza FT-IR s-a efectuat cu ajutorul spectrometrului Nicolet iS-20 (Thermo Scientific, Germania) iar citirea s-a obținut prin plasarea unei picături a probei de analizat pe suprafața cristalului ATR.

În funcție de agentul de falsificare, toți parametrii fizico-chimici au prezentat modificări semnificative ($p < 0,001$), cu excepția conținutului de maltoză și a parametrului h^*_{ab} , pentru care modificările au fost nesemnificative ($p > 0,05$). În funcție de gradul de falsificare, s-au observat modificări semnificative pentru conținutul de HMF și glucide (fructoză, glucoză, zaharoză, turanoză, trehaloză, melezitoză și rafinoză).

Spectrele FT-IR ale mierii autentice (salcâm, floarea-soarelui și tei) și ale agenților de falsificare (sirop de agave, arțar, zahăr invertit, orez și porumb) analizate sunt prezentate în figura 4.1. Regiunea de analiză acoperită a fost cuprinsă între 4000 și 650 cm^{-1} și conține informații despre vibrațiile moleculare specifice compoziției chimice. Regiunea spectrală cea mai importantă pentru diferențierea probelor de miere și a agenților de falsificare este 1300-650 cm^{-1} , deoarece include aria de la 950 la 750 cm^{-1} , care este caracteristică pentru analiza spectrală a glucidelor în spectroscopia IR. Benzile caracteristice de la 1175 la 950 cm^{-1} au fost atribuite vibrațiilor de întindere din compoziția glucidelor, după cum urmează: 1148 cm^{-1} a fost specifică întinderii C-O din legătura C-O-C a zaharozei, în timp ce 1080 și

1022 cm^{-1} a corespuns cu întinderea C-O din gruparea C-OH din structura chimică a glucozei și fructozei (Horvatinec & Svečnjak, 2020; Huang et al., 2020). În plus, zona de vibrații cuprinsă între 950 și 750 cm^{-1} , recunoscută ca regiunea anomeră a glucidelor, a furnizat informații suplimentare cu privire la compoziția probelor (Kozłowiec et al., 2020; Li-Chan et al., 2011). Cele patru benzi caracteristice (920 cm^{-1} , 870 cm^{-1} , 820 cm^{-1} și 775 cm^{-1}) din această regiune spectrală au fost atribuite vibrațiilor de deformare a legăturilor C-H și C-C din structura glucidelor (Gok et al., 2015; Subari et al., 2012).

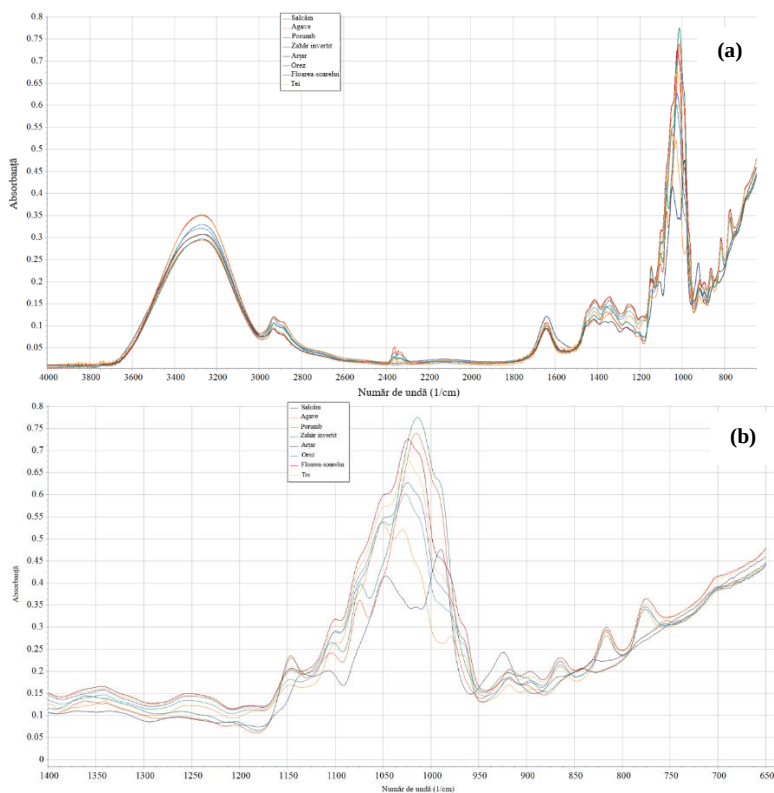


Figura 4.1. Spectrele FT-IR ale mierii autentice (salcâm, floarea-soarelui și tei) și ale agenților de falsificare (sirop de agave, porumb, zahăr invertit, arțar și orez) în regiunea cuprinsă între 4000-650 cm^{-1} (a) și între 1400-650 cm^{-1} (b)

Probele de miere falsificate cu sirop de porumb au prezentat variații majore ale spectrelor între 1180 și 950 cm^{-1} (vibrații de întindere ale legăturilor C-O și C-C), în timp ce pentru mierea falsificată cu sirop de orez diferențele nu au fost notabile în aceeași regiune spectrală (Li et al., 2020; Pataca et al., 2007). După cum se poate observa în figura 4.1, atât probele de miere autentică cât și agenții de falsificare prezintă benzi identice și suprapuneri spectrale puternice iar singura diferență este intensitatea benzilor specifice și prin urmare, este foarte dificil să se deosebească cu ochiul liber mierea autentică de cea mierea falsificată (Huang et al., 2020).

Modelele PLS-DA au fost utilizate pentru a deosebi probele autentice de cele falsificate (miere falsificată cu sirop de zahăr invertit, sirop de agave, sirop de porumb, sirop de orez și sirop de arțar); modelul descompune spectrele supuse analizei statistice și tipul eșantionului în același timp pentru extragerea informațiilor eficiente care pot fi utilizate pentru clasificare. Primele două componente ale PLS-DA au prezentat mai puțin de 50% din varianța spectrală cu o variație de la 25,14% la 47,74% atunci când datelor spectrale li s-au aplicat diferite pretratamente (fără pretratare, SNV, linia de bază, prima derivată, „netezirea”-smoothing-de ordin I polinomial și respectiv, „netezirea”-smoothing-de ordin II polinomial). Doar atunci când s-a aplicat derivata a doua, primele două componente au prezentat mai mult de 50% din varianța spectrală (58,73%).

Pentru modelul PLS-DA, precizia calibrării a variat de la 78,18% („netezirea”-smoothing-spectrelor de ordinul II polinomial) la 92,18% (a doua derivată spectrală). Sensibilitatea PLS-DA a variat în etapa de calibrare de la 39,58% („netezirea”-smoothing-spectrelor de ordinul II polinomial) la 79,38% (a doua derivată spectrală). Specificitatea calibrării a variat de la 92,14% (prima derivată) la 98,10% (a doua derivată). În cazul validării, precizia a variat de la 74,34% (fără pretratare) la 84,87% (a doua derivată), sensibilitatea a variat de la 38,78% („netezirea”-smoothing-spectrelor de ordin II polinomial) la 66,67% (a doua derivată spectrală), în timp ce specificitatea a variat de la 90,38% (fără pretratare) până la 99,00% (spectru de bază).

Având în vedere parametrii statistici studiați, a doua derivată a oferit cele mai bune rezultate de distingere a mierii autentice față de mierea falsificată, astfel: în etapa de calibrare din 97 de probe de miere autentică 77 au fost clasificate corect, în timp ce din 210 probe de miere falsificată doar 4 au fost clasificate ca fiind autentice; în etapa de validare din cele 48 de probe de miere autentică 32 au fost clasificate corect, în timp ce din 104 probe de miere falsificată 7 au fost clasificate ca autentice.

Pentru modelul SMV, precizia calibrării a variat de la 95,44% („netezirea”-smoothing-spectrelor de ordinul I polinomial și fără pretratare) la 100% (prima și a doua derivată). Sensibilitatea SMV a variat în etapa de calibrare de la 86,60% (fără pretratare) la 100% (prima și a doua derivată). Specificitatea calibrării a variat de la 99,05% (spectrele de bază) la 100% (SNV, prima și a doua derivată spectrală). În cazul validării, precizia a

variat de la 81,58% (a doua derivată spectrală) la 92,11% („netezirea”-smoothing-spectrelor de ordinul I polinomial), sensibilitatea a variat de la 69,39% (derivata a doua) la 84,00% (spectrele SNV), în timp ce specificitatea a variat de la 87,38% (derivata a doua) la 98,97% („netezirea”-smoothing-spectrelor de ordin I polinomial). Conform parametrilor statistici studiați, prima derivată a oferit cea mai bună diferențiere a probelor de miere autentică față de cele falsificate, după cum urmează: în etapa de calibrare din 97 de probe de miere autentică 97 au fost clasificate corect, în timp ce din 210 probe de miere falsificată toate au fost clasificate ca fiind falsificate; în etapa de validare din cele 48 de probe de miere autentică, 39 au fost clasificate corect, în timp ce din 104 de probe de miere falsificată, 6 au fost clasificate ca autentice.

Regresia parțială a celor mai mici pătrate a fost utilizată în predicția parametrilor fizico-chimici. Pentru a obține un model PLS-R bun, spectrele FT-IR se supun unor pretratamente diferite pentru reducerea/îndepărtarea zgomotului sau a informațiilor de fundal, deoarece acestea influențează potrivirea modelului (Luybaert et al., 2004; Shi & Yu, 2017). În prezentul studiu au fost aplicate: niciun tratament, linia de bază, „eliminarea tendinței” (detrending), „netezire” (smoothing) de ordin I, „netezire” (smoothing) de ordin II, SNV, SNV + „eliminarea tendinței” (detrending), SNV + prima derivată, SNV + a doua derivată, MSC, MSC + prima derivată, MSC + a doua derivată, prima și a doua derivată pentru predicția conținutului de umiditate, conductivității electrice, pH-ului, parametrilor de culoare (L^* , h^*ab , C^*ab), glucide (fructoză, glucoză, zaharoză, turanoză, maltoză, trehaloză, melezitoză și rafinoză) și aciditate liberă.

Predicția parametrilor fizico-chimici cu ajutorul spectrelor FT-IR pretratate poate fi făcută în două moduri diferite: prin folosirea întregului spectru sau prin alegerea câtorva numere de undă care oferă informații legate de compusul vizat. În prima posibilitate, predicția nu este satisfăcătoare, deoarece există unele numere de undă care nu conțin informații spectrale legate de parametrul țintă și prin urmare, nu sunt utile pentru model și îl pot distorsiona (Moros et al., 2010; Shi & Yu, 2017). Pentru predicția conținutului de umiditate, a HMF, a conductivității electrice, a pH-ului, a conținutului de glucide (fructoză, glucoză, zaharoză, turanoză, maltoză, trehaloză, melezitoză și rafinoză) și a acidității libere s-au studiat diferite combinații de intervale spectrale, după cum se poate observa în tabelul 4.1.

Tabel 4.1. Combinații spectrale utilizate în predicția parametrilor fizico-chimici

Parametru	Regiuni spectrale
Conținut de umiditate	3650-2840 cm^{-1} 3650-2840 + 1810-700 cm^{-1} (Shi & Yu, 2017)
pH	3700-2600 + 1900-750 cm^{-1} (Węglińska et al., 2020)
Conductivitate electrică	3700-600 cm^{-1} 3700-2400 + 1800-700 cm^{-1} 1800-700 cm^{-1} (Svečnjak et al., 2015)
Aciditate liberă	1710-1010 cm^{-1} (Bureau et al., 2012)
HMF	2900-2750 + 1750-1050 cm^{-1} (Stöbener et al., 2019)
Conținut de glucide (fructoză, glucoză, zaharoză, turanoză, maltoză, trehaloză, melezitoză, rafinoză)	3000-2800 cm^{-1} 1700-1600 cm^{-1} 1540-700 cm^{-1} 3000-2800 + 1700-1600 cm^{-1} 3000-2800 + 1540-700 cm^{-1} 1700-1600 + 1540-700 cm^{-1} 3000-2800 + 1700-1600 + 1540-700 cm^{-1} (Anjos et al., 2015; Gok et al., 2015)

Modelul prezis a fost verificat iar pentru adecvarea sa s-au utilizat următorii parametri statistici: coeficient de determinare (R^2), pantă, decalare și rădăcina pătrată a erorii medii pătratice (RMSE); datele au fost supuse procedurii de calibrare și validare (66% din date au fost utilizate pentru procedura de calibrare și 33% din date au fost utilizate pentru procedura de validare). Valorile coeficientului de determinare au fost mai ridicate de 0,748 în etapa de calibrare și 0,638 în etapa de validare.

Potrivit rezultatelor obținute se poate afirma că spectrele FT-IR-ATR combinate cu modelul SVM pot fi un instrument util pentru a analiza calitatea mierii, deoarece pot detecta mierea falsificată indiferent de originea sa botanică precum și de agenții de falsificare utilizați.

Capitolul V, „Studiu experimental privind depistarea mierii de albine falsificată cu diferite tipuri de siropuri utilizând proprietățile reologice” prezintă influența diferiților agenți de falsificare (sirop de agave, arțar, porumb, orez și zahăr invertit) asupra reologiei mierii. A fost studiată influența diferitelor procente (5%, 10%, 20% și 50%) asupra reologiei dinamice precum și a reologiei în domeniul negativ de temperatură. În plus, modelul PLS-R (regresie parțială a celor mai mici pătrate) a fost utilizat pentru predicția parametrilor reologici (η - vâscozitate, G' - modul elastic și G'' - modul vâscos) și a temperaturii de tranziție sticloasă (T_g) în funcție de compoziția chimică a mierii autentice/falsificate (conținut de umiditate, glucoză, fructoză, zaharoză, maltoză, rafinoză, trehaloză, turanoză, melezitoză și raport F/G). Comportamentul reologic dinamic și cel în domeniul negativ s-a determinat cu ajutorul unui reometru Mars 40 (Thermo Haake, Germania).

În ceea ce privește compoziția chimică, mierea autentică a prezentat un conținut de umiditate de 15,96%. Toți agenții de falsificare au produs o

creștere a conținutului de umiditate, limita maximă permisă de 20% fiind depășită numai în cazul mierii falsificate cu 50% sirop de arțar (24,08%). Adaosul de sirop de arțar, de porumb și de orez în mierea autentică a produs o scădere semnificativă a conținutului de fructoză și glucoză. Mierea falsificată cu sirop de zahăr invertit a prezentat un conținut de fructoză și glucoză apropiat de cel prezent în mierea autentică. Siropul de arțar a produs o creștere a conținutului de zaharoză de la 0,45% (miere autentică) la 28,32% în mierea falsificată cu 50% sirop, valoarea maximă admisă de 5% fiind astfel depășită de 5,6 ori. Conținutul de melezitoză a crescut de aproximativ 14 ori în mierea falsificată cu 50% sirop de porumb (18,18%) și sirop de orez (18,76%) comparativ cu mierea autentică (1,32%).

În figura 5.1 este prezentată o reogramă dinamică tipică pentru miere (modulul elastic, modulul vâcos și vâscozitatea complexă), în timp ce în tabelul 5.1 este prezentată vâscozitatea dinamică, modulul elastic și modulul vâcos pentru mierea de salcâm și pentru probele falsificate cu diferite siropuri. Mierea de salcâm s-a comportat ca un lichid newtonian, indiferent de temperatura și frecvența aplicată. În cazul probelor de miere falsificate, tendința newtoniană a fost prezentă în toate probele. Comportamentul newtonian este prezentat ca un platou de vâscozitate, indiferent de frecvența aplicată materialului de testare, în literatura științifică fiind raportate comportamente similare pentru miere (Belay et al., 2017; Escriche et al., 2017; Kamboj et al., 2020; Nayik et al., 2019; Oroian et al., 2013b; Oroian et al., 2014). Vâscozitatea dinamică (tabelul 5.1) a mierii autentice a fost de 65,12 Pa·s și se poate observa că adăugarea agenților de falsificare în mierea autentică duce la o scădere a valorii parametrului (de la 65,12 Pa·s pentru mierea autentică la 2,15 Pa·s în cazul mierii falsificate cu 50% sirop de arțar). Adăugarea siropurilor de agave și arțar a scăzut cel mai mult vâscozitatea dinamică, fiind urmate de siropul de porumb. În cazul siropurilor de zahăr invertit și de orez, adăugarea de 5%, 10% și 20% duce la o scădere lentă a vâscozității până la 23% (mierea falsificată cu 20% sirop de orez), în timp ce adăugarea de 50% sirop duce la o scădere a vâscozității până la 59%.

Parametrii vârsoelastici ai mierii și ai probelor falsificate au fost puternic influențați de frecvență. Se observă o corelație pozitivă între frecvența aplicată și magnitudinea modulelor. Modulul de disipare este mult mai mare decât modulul de înmagazinare ($G'' \gg G'$), acest comportament este tipic materialelor similare cu cele macromoleculare de tip lichid (Oroian et al., 2013b; Oroian et al., 2013a). În tabelul 5.1 sunt prezentați coeficienții de corelație pentru potrivirea modulului elastic și modulului vâcos ai mierii de salcâm și ai probelor falsificate cu diferite siropuri la ecuații de gradul I; toate probele s-au comportat ca materiale lichide, deoarece K'' (13,63 - 405,35) $\gg$ K' (0,87 - 3,54). Valorile lui G' și G'' pentru toate probele analizate au avut o dependență mare de frecvența aplicată ($n' = 0,42-1,17$, $n'' = 0,94-1,00$).

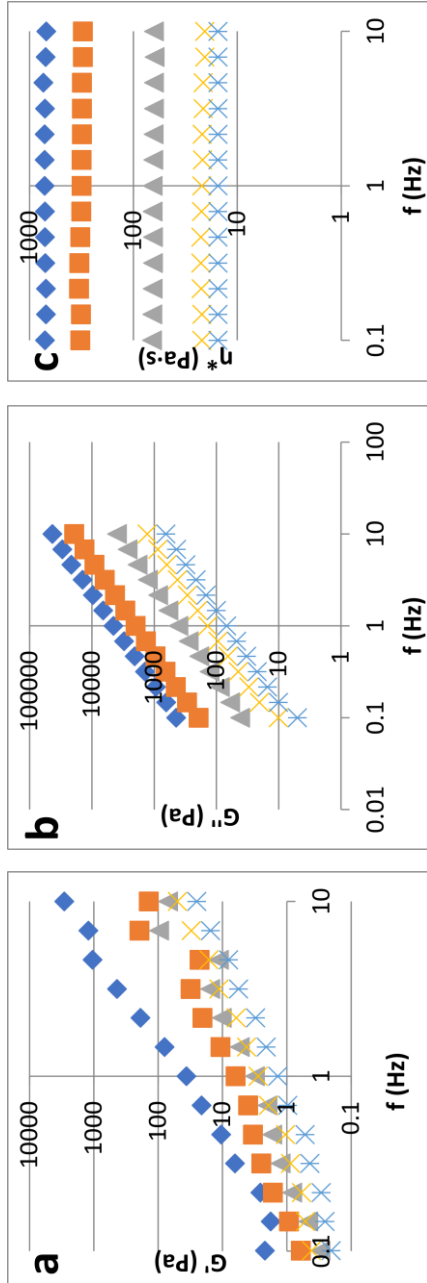


Figura 5.1. Evoluția parametrilor viscoelastici ai mierii de salcâm în funcție de temperatură: (a) modulul elastic, (b) modulul vâscos, (c) vâscozitatea complexă: romb - 5 °C, pătrat - 10 °C, triunghi - 20 °C, X - 30 °C, semn de multiplicare - 40 °C

Tabel 5.1. Vâscozitatea dinamică și indicii obținuți pentru modulele elastic și vâsco ale mierii de salcâm și ale probelor falsificate cu diferite siropuri

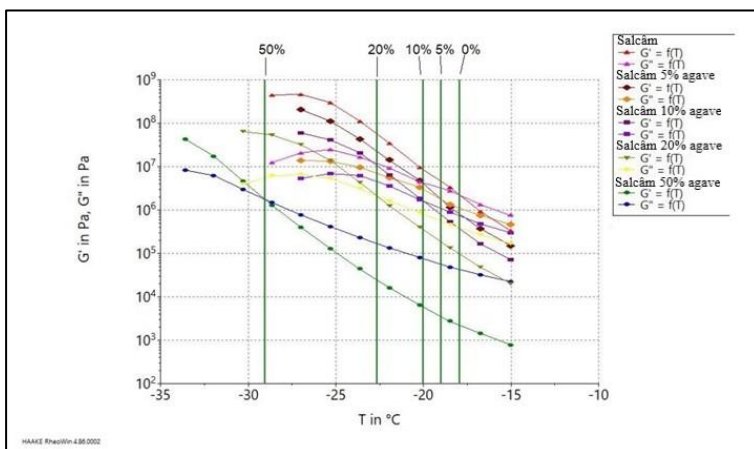
Proba	Vâscozitate dinamică (Pa·s)	G'			G''			T_g (°C)
		K'	n'	R^2	K''	n''	R^2	
Salcâm	65,12	1,68	0,83	0,92	405,35	0,99	1	-17,12
Sagave 5%	56,32	3,54	0,83	0,97	345,21	0,97	1	-19,08
Sagave 10%	47,47	2,31	0,85	0,96	295,19	0,98	1	-20,18
Sagave 20%	39,87	2,25	0,98	0,98	245,15	0,97	0,99	-22,76
Sagave 50%	10,20	0,95	0,58	0,9	64,43	0,99	1	-29,05
Sârțar 5%	34,30	2,48	0,95	0,99	214,89	0,99	1	-20,72
Sârțar 10%	26,38	3,99	0,42	0,02	184,07	0,94	0,96	-23,39
Sârțar 20%	14,04	1,16	0,83	0,95	87,57	0,98	0,99	-28,96
Sârțar 50%	2,15	0,87	0,73	0,89	13,63	0,97	0,99	-36,14
Szahăr invertit 5%	62,48	1,63	0,83	0,92	388,94	0,98	1	-17,60
Szahăr invertit 10%	59,84	1,58	1,17	0,46	372,54	0,98	1	-18,34
Szahăr invertit 20%	54,57	1,49	0,84	0,92	339,73	0,98	1	-19,70
Szahăr invertit 50%	38,74	1,22	0,87	0,94	241,3	0,98	1	-22,91
Sporumb 5%	39,01	1,41	0,79	0,94	243,17	0,99	1	-18,33
Sporumb 10%	33,85	1,23	1,03	0,9	214,98	0,98	0,99	-19,74
Sporumb 20%	32,19	1,31	0,93	0,95	202,14	0,98	0,99	-21,83
Sporumb 50%	28,68	0,91	0,57	0,76	182,48	0,99	1	-26,76
Sorez 5%	58,72	2,20	0,94	0,97	392,21	0,98	0,99	-17,24
Sorez 10%	54,34	1,86	0,75	0,93	344,23	1	0,99	-17,91
Sorez 20%	48,89	2,06	0,86	0,96	331,64	0,98	0,99	-18,79
Sorez 50%	39,91	2,47	0,85	0,95	324,11	0,99	1	-20,55

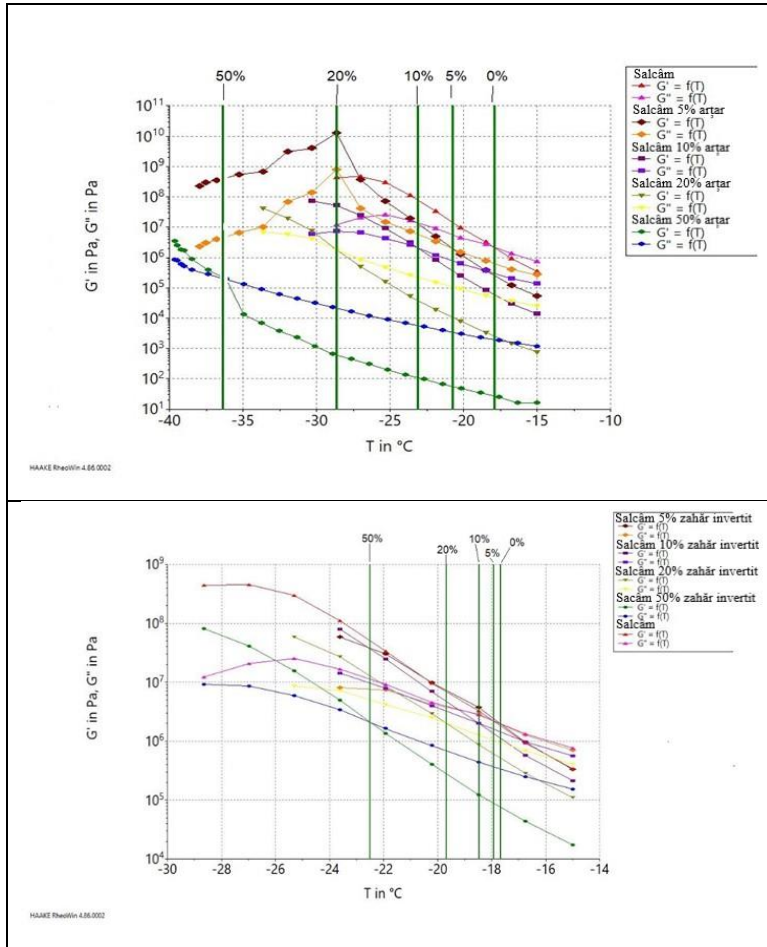
K' și K'' - interceptare elastică și vâscoasă și n' , n'' - panta elastică și respectiv vâscoasă

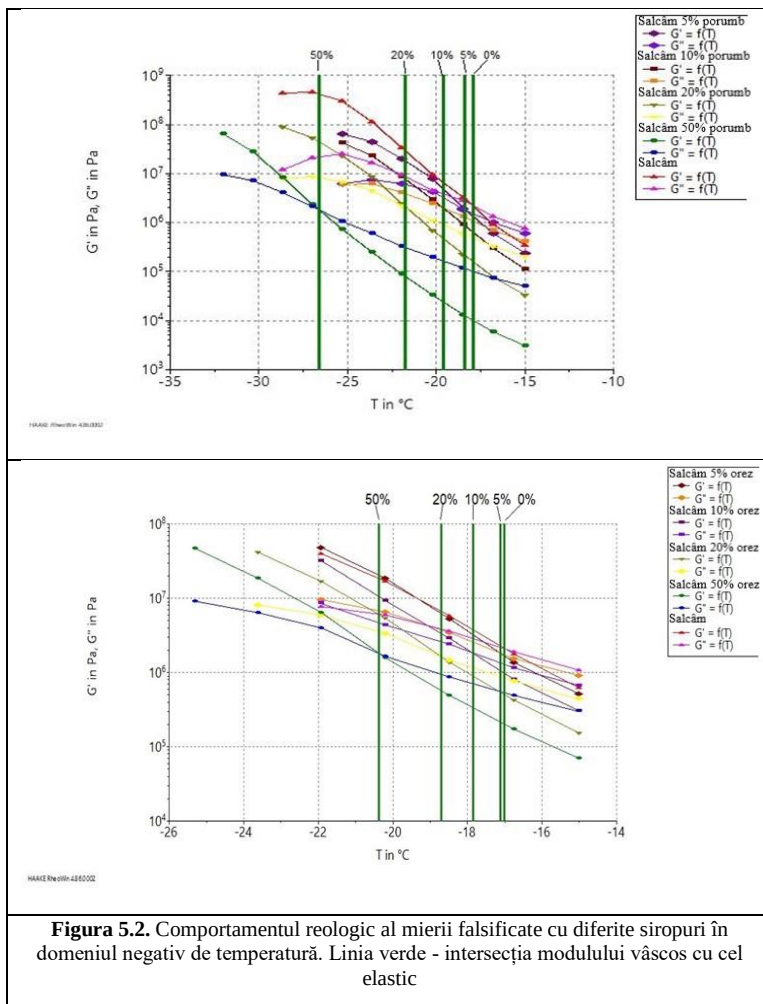
Comportamentul reologic al mierii la temperaturi pozitive este asemănător lichidelor, unde modulul vâscos G'' este mult mai mare decât modulul elastic G' (Panyoyai et al., 2015). Pentru a evalua comportamentul reologic al probelor la temperaturi negative, măsurătorile au fost efectuate la temperaturi începând cu $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ până la $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figura 5.2). Se poate observa că există o creștere pronunțată a modulelor de la 10^3 la 10^9 Pa odată cu scăderea temperaturii aplicate.

Regiunea din domeniul negativ este cunoscută sub denumirea de regiune de tranziție sticloasă, regiune în care componenta elastică prezintă o creștere superioară componentei vâskoase ($G' > G''$); aceasta se mai numește și stare sticloasă, o stare în care reacțiile fizico-chimice sunt limitate datorită mișcărilor moleculare pe termen lung (Nguyen et al., 2018). Punctul în care cele două componente au aceeași magnitudine este cunoscut sub numele de punct de tranziție sticloasă, care corespunde unei temperaturi de tranziție sticloasă. După cum se poate observa în figura 5.2, temperatura de tranziție sticloasă (T_g) a mierii de salcâm a fost de $-17,12\text{ }^{\circ}\text{C}$ și a scăzut odată cu creșterea procentului de falsificare până la $-36,14\text{ }^{\circ}\text{C}$ (miere falsificată cu 50% sirop de arțar) (tabelul 5.1 și figura 5.2).

În figura 5.2 se poate observa evoluția T_g pentru fiecare tip de agent de falsificare. În cazul adaosului de sirop de zahăr invertit și orez în mierea autentică nu s-a observat o scădere ridicată a temperaturii de tranziție sticloasă, în timp ce în cazul mierii falsificate cu concentrații ridicate de sirop de arțar, porumb sau agave, diferența este notabilă. Conform corelației Pearson s-a observat o corelație puternic negativă între T_g și conținutul de umiditate ($r = -0.961^*$) și zaharoză ($r = -0.782^*$) și o corelație puternic pozitivă între T_g și fructoză ($r = 0.436^*$), glucoză ($r = 0.743^*$), maltoză ($r = 0.694^*$), trehaloză ($r = 0.687^*$), rafinoză ($r = 0.711^*$).







Modelul PLS-R a fost utilizat pentru predicția parametrilor reologici (η , G' și G'') și a temperaturii de tranziție sticloasă (T_g) în funcție de compoziția chimică (conținut de umiditate, fructoză, glucoză, zaharoză, turanoză, maltoză, trehaloză, melezitoză, rafinoză și raportul F/G). Datele au fost împărțite în două categorii: calibrare (66,6% din probe) și validate (33,3% din probe) pentru a realiza modelul dorit. Numărul factorilor maximi pentru predicția parametrilor a fost stabilit la 7. Au fost utilizați diferiți parametri statistici pentru a verifica modelul prezis: panta, decalajul, rădăcina pătrată a erorii medii pătratice (RMSE) și coeficientul de determinare (R^2).

Cu excepția modulului elastic, toți ceilalți parametri analizați au prezentat un coeficient de determinare ridicat atât în etapa de calibrare ($> 0,810$) cât și în cea de validare ($> 0,790$). Modulul de disipare și vâscozitatea dinamică au avut același coeficient de determinare și acest lucru poate fi atribuit lichidului, adică mierii, în care comportamentul vâcos este mult mai mare decât comportamentul elastic, miera fiind un lichid newtonian (Oroian et al., 2013a).

Analiza componentelor principale (PCA) a fost utilizată pentru a distinge proba de miere autentică de cele falsificate cu cei cinci agenți de falsificare. Prima componentă (PC-1) a reprezentat 99% din varianță și a doua componentă (PC-2) 1%, iar împreună au cumulat un procent de 100% din variabilitatea inițială. După cum se poate observa, proba autentică, precum și cele falsificate cu 5%, 10% și 20% sirop de zahăr invertit, 5% și 10% sirop de agave și 5% sirop de orez sunt plasate în același cadran, ceea ce înseamnă că probele falsificate cu acești agenți imită foarte bine proprietățile mierii autentice. Probele falsificate cu sirop de porumb și arțar sunt în cadrane diferite datorită compoziției lor diferite. Totodată, a existat o similaritate între probele falsificate cu 50% sirop de zahăr invertit, 20% și 50% sirop de agave, 5% și 10% sirop de porumb și 5%, 10% și 20% sirop de arțar.

Conform încărcărilor PCA, probele de miere au fost în mare parte influențate de următorii parametri: conținutul de fructoză, glucoză, melezitoză, raportul F/G, conținutul de umiditate dar și de vâscozitate (η -eta), modulul elastic (G'') și temperatura tranziției sticloase (T_g). În plus, suprapunerea parametrilor reologici vâscozitate-modul elastic indică o corelație puternică.

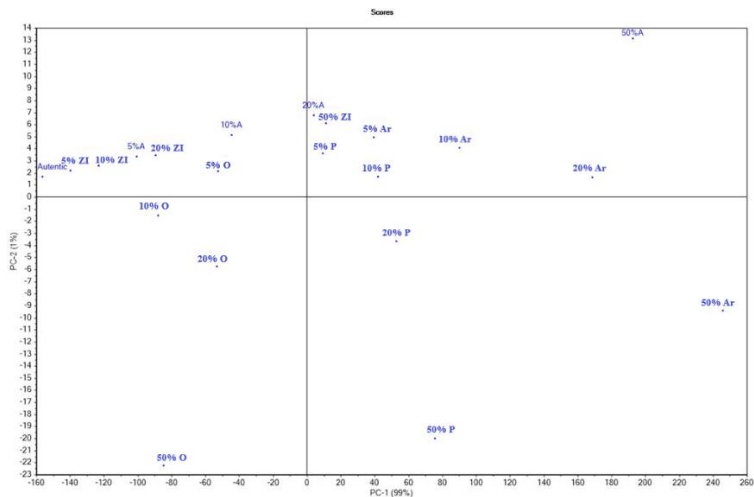


Figura 5.7. Analiza componentelor principale (PCA) - reprezentarea probelor: A - sirop de agave, Ar - sirop de arțar, P - sirop de porumb, ZI - sirop de zahăr invertit, O - sirop de orez și 5%, 10%, 20% și 50% - gradul de falsificare

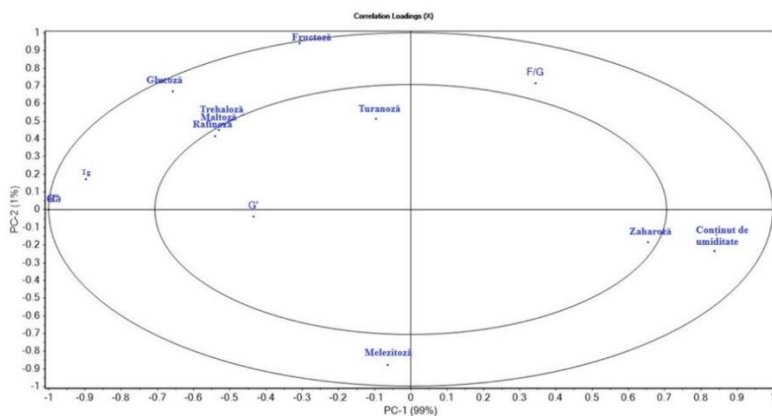


Figura 5.8. Analiza componentelor principale (PCA) - încărcări: G' - modul vâscos, G'' - modul elastic, η - vâscozitate și Tg- temperatura de tranziție sticloasă

Rezultatele obținute în acest studiu indică aplicabilitatea cu succes a parametrilor reologici în detectarea mierii falsificate prin adaos de siropuri de agave, arțar, porumb, orez și zahăr invertit în procente diferite.

Capitolul VI cuprinde *Concluziile generale* ca urmare a rezultatelor experimentale obținute în această teză de doctorat.

Teza de doctorat intitulată „CERCETĂRI PRIVIND DEPISTAREA MIERII DE ALBINE FALSIFICATĂ CU DIFERITE SIROPURI CONCENTRATE DE GLUCIDE UTILIZÂND TEHNICI INSTRUMENTALE” a urmărit ca studiile teoretice precum și cele experimentale realizate să înlesnească nivelul actual de cunoaștere și dezvoltare în domeniul depistării mierii de albine falsificate. Această teză prezintă metodele de falsificare a mierii, agenții utilizați, metodele de depistare a probelor falsificate dar și modificările care apar ca urmare a falsificării asupra diferiților parametri fizico-chimici. Tododată, este evidențiată necesitatea dezvoltării de metode rapide, care nu implică pregătiri laborioase ale probelor de analizat prin care să se poată realiza depistarea mierii falsificate. Prin parcurgerea acestei lucrări se desprind următoarele concluzii generale:

- Cererea ridicată pe piață a mierii de albine a condus către falsificarea directă sau indirectă a acesteia pentru a spori atât producția cât și profitul. Toți acești factori contribuie în detrimentul calității mierii și conduc astfel, către deteriorarea amprentelor componentelor bioactive.
- Falsificarea prin adaos de siropuri concentrate de glucide este un tip de fraudă care necesită un maxim de atenție, deoarece unii agenți imită foarte bine proprietățile mierii de albine autentice, ceea ce face dificilă detectarea acestora.
- Pentru depistarea probelor de miere falsificate în diferite concentrații cu sirop de orez, porumb, zahăr invertit, agave și arțar, s-au utilizat metode analitice clasice dar și instrumentale, aparatura de laborator fiind folosită din dotarea Facultății de Inginerie Alimentară.
- Analiza fizico-chimică este una dintre metodele utilizate pentru a măsura calitatea și autenticitatea mierii. Majoritatea parametrilor fizico-chimici au prezentat modificări semnificative, atât în funcție de agentul de falsificare cât și de procentul de sirop adăugat în miere. Un conținut ridicat de umiditate poate fi asociat cu o miere falsificată, deoarece adaosul de agent în mierea autentică a condus către o creștere a umidității, însă valori apropiate de limita maximă de 20% au existat doar în cazul falsificării cu sirop de arțar. Conținutul de HMF a crescut de aproximativ 5 ori în mierea falsificată cu sirop de zahăr invertit comparativ cu mierea autentică. În ceea ce privește conținutul de glucide, adaosul de sirop de arțar, porumb și de orez în mierea autentică au produs o scădere semnificativă a conținutului de fructoză și glucoză, în timp ce siropul de agave a produs o creștere a conținutului de fructoză. Conținutul de maltoză a scăzut semnificativ în cazul tuturor probelor falsificate iar conținutul de meleziroză a crescut de aproximativ 11 ori în mierea falsificată cu sirop de porumb și cu sirop de orez în comparație cu valorile obținute pentru mierea

autentică. Limita maximă admisă de 5%, stabilită pentru conținutul de zaharoză a fost depășită doar în cazul probelor falsificate cu sirop de arțar. Prin utilizarea metodei PCA s-a obținut o separare clară, în special a probelor de miere falsificată cu sirop de zahăr invertit de la un adaos de 10%.

➤ Sistemul de tip limbă electronică voltmetrică și-a demonstrat utilitatea în depistarea mierii falsificate, fiind o metodă rapidă și consumatoare de puțini solvenți. Electrozii de argint și cupru au furnizat voltamogramele cele mai clare, diferențele dintre probele de miere autentice și falsificate fiind evidențiate de intensitatea maximă a curentului. Prin utilizarea metodelor statistice precum LDA și SMV s-a obținut o precizie de 94,87% și 100% în etapa de calibrare și respectiv, 89,65% și 100% în etapa de validare. Modelul PLS-R a fost utilizat în predicția parametrilor fizico-chimici, cele mai ridicate valori ale coeficienților de regresie fiind obținute pentru conductivitatea electrică și pH.

➤ Analiza FT-IR-ATR s-a dovedit a fi cea mai rapidă și eficientă metodă de depistare a probelor de miere falsificată. Spectrele FT-IR au fost supuse unor diferite pretratamente spectrale pentru a îmbunătăți discriminarea probelor de miere autentică de cele falsificate folosind metodele statistice: SVM și PLS-DA. Prin utilizarea primei derivate spectrale, SVM a oferit cel mai bun model de detectare în diferențierea eșantioanelor. Modelul PLS-R a fost utilizat pentru predicția parametrilor fizico-chimici având la bază spectrele FT-IR. Valoarea cea mai ridicată a coeficientului de determinare a fost în cazul conținutului de HMF (0,889) fiind urmată de conținutul de zaharoză (0,883).

➤ Parametrii reologici, de asemenea, au fost utilizați cu succes în detectarea mierii falsificată cu diferite siropuri. Comportamentul newtonian a fost prezent la toate eșantioanele. Adăugarea siropurilor de agave și arțar a scăzut cel mai mult vâscozitatea dinamică, fiind urmate de siropul de porumb. În cazul siropurilor de zahăr invertit și de orez, adăugarea de 5%, 10% și 20% a produs o scădere lentă a vâscozității până la 23% (mierea falsificată cu 20% sirop de orez) în timp ce adăugarea de 50% sirop a produs o scădere a vâscozității până la 59%. În plus, reologia în domeniul negativ de temperatură a fost utilizată, pentru prima dată, în depistarea mierii falsificate. La temperaturi negative, sub -15 °C, a existat o creștere a valorilor modulului elastic cu o dominație asupra modulului vâscos, cu apariția intersecției celor două module, cunoscută sub numele de punct de tranziție sticloasă, căruia îi corespunde o temperatură de tranziție sticloasă. Acesta a scăzut odată cu creșterea procentului de falsificare, cele mai remarcabile diferențe fiind observate în cazul probelor de miere falsificate cu concentrații mari de sirop de arțar, porumb și agave.

Studiile efectuate în această teză de doctorat oferă informații esențiale legate de discriminarea probelor de miere autentică de cele falsificate. Contribuția originală se concretizează prin depistarea diferiților agenți de falsificare în diverse procente cu ajutorul datelor furnizate de sistemul de tip limbă electronică, de spectrele FT-IR și nu în ultimul rând prin utilizarea pentru prima dată a reologiei în domeniul negativ de temperatură ca instrument util în depistarea probelor falsificate.

Diseminarea rezultatelor cercetărilor

Rezultatele cercetărilor experimentale efectuate în vederea îndeplinirii obiectivelor stabilite au fost valorificate prin publicarea sau comunicarea unor lucrări științifice, după cum urmează:

A. Articole publicate în reviste indexate ISI Web of Knowledge

1. **Ciursă, P.**, Pauliuc, D., Dranca, F., Ropciuc, S., & Oroian, M., 2021. Detection of honey adulterated with agave, corn, inverted sugar, maple and rice syrups using FTIR analysis. *Food Control*, 108266. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108266> (factor de impact 5.548) – **articol Q1**, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713521004047>
2. Pauliuc, D., **Ciursă, P.**, Ropciuc, S., Dranca, F., & Oroian, M., 2021. Physicochemical parameters prediction and authentication of different monofloral honeys based on FTIR spectra. *Journal of Food Composition and Analysis*, 102, 104021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2021.104021> (factor de impact 4.556) – **articol Q1**, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0889157521002210>
3. **Ciursa, P.**, & Oroian, M., 2021. Voltammetric E-Tongue for Honey Adulteration Detection. *Sensors*, 21(15), 5059. DOI: <https://doi.org/10.3390/s21155059> (factor de impact 3.576) – **articol Q1**, <https://www.mdpi.com/1424-8220/21/15/5059>
4. Pauliuc, D., Oroian, M., & **Ciursă, P.**, 2021. Organic acids content, sugars content and physicochemical parameters of Romanian acacia honey. *Ukrainian Food Journal*, 10(1). DOI: 10.24263/2304-974X-2021-10-1-14; <http://ufj.ho.ua/Archiv/UKRAINIAN%20FOOD%20JOURNAL%202021%20V.10%20Is.1.pdf#page=158>

B. Articole publicate în reviste indexate în Baze de Date Internaționale (BDI)

1. Oroian, M., Paduret, S., **Ciursa, P.**, & Pauliuc, D., 2019. Influence of different adulteration agents (glucose, fructose, inverted sugar, hydrolysed syrup and malt wort syrups) on honey textural properties. *International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM*, 19(6.3), 111-118. DOI:10.5593/sgem2019V/6.3/S08.015; <https://www.proquest.com/openview/bc96c07b80aa198789a365c23ed84d09/1?pq-origsite=gscholar&cbl=1536338>
2. **Ciursa, P.**, & Oroian, M., 2020. Impact of corn and rice syrup adulteration on physico-chemical properties of tilia honey. *Food and Environment Safety Journal*, 19(2). <http://fia-old.usv.ro/fiajournal/index.php/FENS/article/view/718>
3. **Ciursa, P.**, & Oroian, M., 2020. Influence of corn syrup and inverted sugar adulteration on physicochemical properties of romanian acacia honey. *Scientific Bulletin. Series F. Biotechnologies*, Vol. XXIV, No. 2, ISSN 2285-1364, http://biotechnologyjournal.usamv.ro/pdf/2020/issue_2/Art12.pdf
4. Pauliuc, D., **Ciursa, P.**, Dranca, F., Ropciuc, S., & Oroian, M., 2021. Tilia honey's fructose, glucose and sucrose content prediction using FT-IR spectra with partial least squares regression. *Food and Environment Safety Journal*, 19(4), <http://fia-old.usv.ro/fiajournal/index.php/FENS/article/view/748/0>

C. Lucrări comunicate la manifestări științifice internaționale

1. **Ciursa, P.**, Oroian, M., 2020. Influence of corn syrup and inverted sugar adulteration on physicochemical properties of romanian acacia honey. Conferința „Agriculture for life, life for agriculture”, București, iunie 2020.
2. **Ciursa, P.**, Oroian, M., 2020. Influence of corn, rice and inverted sugar syrups on physico-chemical properties of sunflower honey. Conferința internațională „Student in Bucovina”, Suceava, 18 decembrie 2020.
3. **Ciursa, P.**, Oroian, M., 2021. Detection of raspberry honey adulterated with agave, maple, rice, corn and inverted sugar syrups using instrumental techniques. 87 International scientific conference of young scientists and students "Youth scientific achievements to the 21st century nutrition problem solution",

April 15-16, 2021, Ukraine, Kyiv National University of Food Technologies.

Bibliografie selectivă

- Abdel-Aal, E. M., Ziena, H. M., & Youssef, M. M. (1993). Adulteration of honey with high-fructose corn syrup: Detection by different methods. *Food chemistry*, 48(2), 209-212.
- Abdulkhaliq, A., & Swaileh, K. M. (2017). Physico-chemical properties of multi-floral honey from the West Bank, Palestine. *International Journal of Food Properties*, 20(2), 447-454.
- Aburomman, A. A., & Reaz, M. B. I. (2016). Ensemble of binary SVM classifiers based on PCA and LDA feature extraction for intrusion detection. In *2016 IEEE Advanced Information Management, Communicates, Electronic and Automation Control Conference (IMCEC)* (pp. 636-640). IEEE.
- Ahmed, J., Prabhu, S. T., Raghavan, G. S. V., & Ngadi, M. (2007). Physico-chemical, rheological, calorimetric and dielectric behavior of selected Indian honey. *Journal of Food Engineering*, 79(4), 1207-1213.
- Aider, M., De Halleux, D., & Belkacemi, K. (2007). Production of granulated sugar from maple syrup with high content of inverted sugar. *Journal of food engineering*, 80(3), 791-797.
- Akarachantachote, N., Chadcham, S., & Saithanu, K. (2014). Cutoff threshold of variable importance in projection for variable selection. *International Journal of Pure and Applied Mathematics*, 94(3), 307-322.
- Almeida-Muradian, L. B. D., Matsuda, A. H., & Bastos, D. H. M. (2007). Physicochemical parameters of Amazon Melipona honey. *Química nova*, 30(3), 707-708.
- Anjos, O., Campos, M. G., Ruiz, P. C., & Antunes, P. (2015). Application of FTIR-ATR spectroscopy to the quantification of sugar in honey. *Food Chemistry*, 169, 218-223.
- Baloš, M. Ž., Popov, N., Vidaković, S., Pelić, D. L., Pelić, M., Mihaljev, Ž., & Jakšić, S. (2018). Electrical conductivity and acidity of honey. *Archives of Veterinary Medicine*, 11(1), 91-101.
- Barbosa, R. M., de Paula, E. S., Paulelli, A. C., Moore, A. F., Souza, J. M. O., Batista, B. L., ... Barbosa, F. (2016). Recognition of organic rice samples based on trace elements and support vector machines. *Journal of Food Composition and Analysis*, 45, 95-100.618-625.
- Belay, A., Haki, G. D., Birringer, M., Borck, H., Addi, A., Baye, K., & Melaku, S. (2017). Rheology and botanical origin of Ethiopian

- monofloral honey. *LWT - Food Science and Technology*, 75, 393-401.
- Bogdanov, S., & Baumann, E. (1988). Bestimmung von Honigzucker mit HPLC. *Mitt Geb Lebensmittelunters Hyg*, 79, 198-206.
- Bogdanov, S., & Martin, P. (2002). Honey authenticity. *Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, 93(3), 232-254.
- Bogdanov, S., Martin, P., & Lullmann, C. (2002). Harmonised methods of the international honey commission. *Swiss Bee Research Centre, FAM, Liebefeld*.
- Bougrini, M., Tahri, K., Saidi, T., El Hassani, N. E. A., Bouchikhi, B., & El Bari, N. (2016). Classification of honey according to geographical and botanical origins and detection of its adulteration using voltammetric electronic tongue. *Food Analytical Methods*, 9(8), 2161-2173.
- Bratov, A., Abramova, N., & Ipatov, A. (2010). Recent trends in potentiometric sensor arrays—A review. *Analytica chimica acta*, 678(2), 149-159.
- Bureau, S., Scibisz, I., Le Bourvellec, C., & Renard, C. M. (2012). Effect of sample preparation on the measurement of sugars, organic acids, and polyphenols in apple fruit by mid-infrared spectroscopy. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(14), 3551-3563.
- Cengiz, M. F., & Durak, M. Z. (2019). Rapid detection of sucrose adulteration in honey using Fourier transform infrared spectroscopy. *Spectroscopy Letters*, 52(5), 267-273.
- Chen, Q., Qi, S., Li, H., Han, X., Ouyang, Q., & Zhao, J. (2014). Determination of rice syrup adulterant concentration in honey using three-dimensional fluorescence spectra and multivariate calibrations. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131, 177-182.
- Chen, L., Xue, X., Ye, Z., Zhou, J., Chen, F., & Zhao, J. (2011). Determination of Chinese honey adulterated with high fructose corn syrup by near infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 128(4), 1110-1114.
- Çinar, S. B., Ekşi, A., & Coşkun, İ. (2014). Carbon isotope ratio ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) of pine honey and detection of HFCS adulteration. *Food chemistry*, 157, 10-13.
- Ciulu, M., Solinas, S., Floris, I., Panzanelli, A., Pilo, M. I., Piu, P. C., ... & Sanna, G. (2011). RP-HPLC determination of water-soluble vitamins in honey. *Talanta*, 83(3), 924-929.
- Ciursa, P., & Oroian, M., (2020). Impact of corn and rice syrup adulteration on physico-chemical properties of tilia honey. *Food and Environment Safety Journal*, 19(2).
- Ciursa, P., & Oroian, M. (2020). Influence of corn syrup and inverted sugar adulteration on physicochemical properties of Romanian acacia honey. *Scientific Bulletin. Series F. Biotechnologies*, 24(2), 85-93.

- Ciursa, P., & Oroian, M. (2021). Voltammetric E-Tongue for Honey Adulteration Detection. *Sensors*, 21(15), 5059.
- Ciursă, P., Pauliuc, D., Dranca, F., Ropciuc, S., & Oroian, M. (2021). Detection of honey adulterated with agave, corn, inverted sugar, maple and rice syrups using FTIR analysis. *Food Control*, 108266.
- Cocchi, M., Biancolillo, A., & Marini, F. (2018). Chemometric methods for classification and feature selection. In *Comprehensive analytical chemistry* (Vol. 82, pp. 265-299). Elsevier.
- Codex Alimentarius Commission. (2001). Revised codex standard for honey. Codex Stan, 12-1981.
- Council Directive 2001/110/EC of 20 December 2001 relating to honey Official Journal of the European Communities, L 10/47-L10/51.
- Damto, T. (2019). A Review on Effect of Adulteration on Honey Properties. Available at SSRN 3359494.
- Da Silva, P. M., Gauche, C., Gonzaga, L. V., Costa, A. C. O., & Fett, R. (2016). Honey: Chemical composition, stability and authenticity. *Food Chemistry*, 196, 309-323.
- Dan, P. N. S. M., Omar, S., & Ismail, W. I. W. (2018, October). Physicochemical Analysis of Several Natural Malaysian Honeys and Adulterated Honey. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 440, No. 1, p. 012049). IOP Publishing.
- Das, C., Chakraborty, S., Acharya, K., Bera, N. K., Chattopadhyay, D., Karmakar, A., & Chattopadhyay, S. (2017). FT-MIR supported Electrical Impedance Spectroscopy based study of sugar adulterated honeys from different floral origin. *Talanta*, 171, 327-334.
- Del Valle, M. (2012). Sensor arrays and electronic tongue systems. *International Journal of Electrochemistry*, 2012.
- Directiva Consiliului 2001/110/CE din 20 decembrie 2001 privind mierea.
- Di Rosa, A. R., Marino, A. M., Leone, F., Corpina, G. G., Giunta, R. P., & Chiofalo, V. (2018). Characterization of sicilian honeys pollen profiles using a commercial e-tongue and melissopalynological analysis for rapid screening: A pilot study. *Sensors*, 18(11), 4065.
- Dobre, I., Georgescu, L. A., Alexe, P., Escuredo, O., & Seijo, M. C. (2012). Rheological behavior of different honey types from Romania. *Food Research International*, 49(1), 126-132.
- Dominguez, M. A., & Centurión, M. E. (2015). Application of digital images to determine color in honey samples from Argentina. *Microchemical Journal*, 118, 110-114.
- El-Biale, N. M., & Sorour, M. a. (2011). Effect of adulteration on honey properties. *International Journal of Applied Science and Technology*, 1(6), 122-132.
- Escriche, I., Kadar, M., Domenech, E., & Gil-Sanchez, L. (2012). A potentiometric electronic tongue for the discrimination of honey according to the botanical origin. Comparison with traditional

- methodologies: Physicochemical parameters and volatile profile. *Journal of Food Engineering*, 109(3), 449-456.
- Escriche, I., Tanleque-Alberto, F., Visquert, M., & Oroian, M. (2017). Physicochemical and rheological characterization of honey from Mozambique. *LWT - Food Science and Technology*, 86, 108-115.
- Fakhlai, R., Selamat, J., Khatib, A., Razis, A. F. A., Sukor, R., Ahmad, S., & Babadi, A. A. (2020). The toxic impact of honey adulteration: A review. *Foods*, 9(11), 1538.
- Farooq Khan, Z., & Maqbool, T. (2008). Physical and spectroscopic characterization of Pakistani honey. *Ciencia e investigación agraria*, 35(2), 199-204.
- Gallardo, J., Alegret, S., & Del Valle, M. (2005). Application of a potentiometric electronic tongue as a classification tool in food analysis. *Talanta*, 66(5), 1303-1309.
- Gallardo-Velázquez, T., Osorio-Revilla, G., Loa, M. Z. de, & Rivera-Espinoza, Y. (2009). Application of FTIR-HATR spectroscopy and multivariate analysis to the quantification of adulterants in Mexican honeys. *Food Research International*, 42(3), 313-318.
- Gan, Z., Yang, Y., Li, J., Wen, X., Zhu, M., Jiang, Y., & Ni, Y. (2016). Using sensor and spectral analysis to classify botanical origin and determine adulteration of raw honey. *Journal of Food Engineering*, 178, 151-158.
- Geana, E. I., & Ciucure, C. T. (2020). Establishing authenticity of honey via comprehensive Romanian honey analysis. *Food chemistry*, 306, 125595.
- Geană, E. I., Ciucure, C. T., Costinel, D., & Ionete, R. E. (2020). Evaluation of honey in terms of quality and authenticity based on the general physicochemical pattern, major sugar composition and $\delta^{13}\text{C}$ signature. *Food Control*, 109, 106919.
- Gok, S., Severcan, M., Goormaghtigh, E., Kandemir, I., & Severcan, F. (2015). Differentiation of Anatolian honey samples from different botanical origins by ATR-FTIR spectroscopy using multivariate analysis. *Food Chemistry*, 170, 234-240.
- Guellis, C., Valério, D. C., Bessegato, G. G., Boroski, M., Dragunski, J. C., & Lindino, C. A. (2020). Non-targeted method to detect honey adulteration: Combination of electrochemical and spectrophotometric responses with principal component analysis. *Journal of Food Composition and Analysis*, 89, 103466.
- Guler, A., Bakan, A., Nisbet, C., & Yavuz, O. (2007). Determination of important biochemical properties of honey to discriminate pure and adulterated honey with sucrose (*Saccharum officinarum* L.) syrup. *Food Chemistry*, 105(3), 1119-1125.
- Hermosín, I., Chicon, R. M., & Cabezudo, M. D. (2003). Free amino acid composition and botanical origin of honey. *Food Chemistry*, 83(2), 263-268.

- Holmin, S., Krantz-Rülcker, C., & Winquist, F. (2004). Multivariate optimisation of electrochemically pre-treated electrodes used in a voltammetric electronic tongue. *Analytica chimica acta*, 519(1), 39-46.
- Horvatinec, J., & Svečnjak, L. (2020). Infrared (FTIR) spectral features of honey bee (*apis mellifera* L.) hemolymph. *Journal of Central European Agriculture*, 21(1), 37–41.
- Huang, F., Song, H., Guo, L., Guang, P., Yang, X., Li, L., ... Yang, M. (2020). Detection of adulteration in Chinese honey using NIR and ATR-FTIR spectral data fusion. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 235, 118297.
- Irudayaraj, J., Xu, F., & Tewari, J. (2003). Rapid determination of invert cane sugar adulteration in honey using FTIR spectroscopy and multivariate analysis. *Journal of Food Science*, 68(6), 2040-2045.
- Kamboj, R., Nayik, G. A., Bera, M. B., & Nanda, V. (2020). Sugar profile and rheological behaviour of four different Indian honey varieties. *Journal of Food Science and Technology*, 1-9.
- Karabagias, I. K., Badeka, A., Kontakos, S., Karabournioti, S., & Kontominas, M. G. (2014). Characterisation and classification of Greek pine honeys according to their geographical origin based on volatiles, physicochemical parameters and chemometrics. *Food chemistry*, 146, 548-557.
- Kelly, J. D., Petisco, C., & Downey, G. (2006). Application of Fourier transform midinfrared spectroscopy to the discrimination between Irish artisanal honey and such honey adulterated with various sugar syrups. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(17), 6166-6171.
- Khalil, M., Moniruzzaman, M., Boukraâ, L., Benhanifia, M., Islam, M., Sulaiman, S. A., & Gan, S. H. (2012). Physicochemical and antioxidant properties of Algerian honey. *Molecules*, 17(9), 11199-11215.
- Kozłowicz, K., Różyło, R., Gładyszewska, B., Matwijczuk, A., Gładyszewski, G., Chocyk, D., ... & Smolewska, M. (2020). Identification of sugars and phenolic compounds in honey powders with the use of GC–MS, FTIR spectroscopy, and X-ray diffraction. *Scientific Reports*, 10(1), 1-10.
- Lawal, R. A., Lawal, A. K., & Adekalu, J. B. (2009). Physico-chemical studies on adulteration of honey in Nigeria. *Pakistan journal of biological sciences: PJBS*, 12(15), 1080-1084.
- Lazaridou, A., Biliaderis, C. G., Bacandritsos, N., & Sabatini, A. G. (2004). Composition, thermal and rheological behaviour of selected Greek honeys. *Journal of Food Engineering*, 64(1), 9–21.
- Li, Q., Zeng, J., Lin, L., Zhang, J., Zhu, J., Yao, L., ... Wu, Z. (2020). Low risk of category misdiagnosis of rice syrup adulteration in three

- botanical origin honey by ATR-FTIR and general model. *Food Chemistry*, 332, 127356.
- Li, S., Shan, Y., Zhu, X., Zhang, X., & Ling, G. (2012). Detection of honey adulteration by high fructose corn syrup and maltose syrup using Raman spectroscopy. *Journal of Food Composition and Analysis*, 28(1), 69-74.
- Li, S., Zhang, X., Shan, Y., Su, D., Ma, Q., Wen, R., & Li, J. (2017). Qualitative and quantitative detection of honey adulterated with high-fructose corn syrup and maltose syrup by using near-infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 218, 231–236.
- Li-Chan, E., Chalmers, J., & Griffiths, P. (2011). Applications of Vibrational Spectroscopy in Food Science, 872.
- Liu, C., Hao, G., Su, M., Chen, Y., & Zheng, L. (2017). Potential of multispectral imaging combined with chemometric methods for rapid detection of sucrose adulteration in tomato paste. *Journal of Food Engineering*, 215, 78-83.
- Liu, Y., Qu, F., Luo, L., Xu, W., & Zhong, M. (2019). Detection of rice syrup from acacia honey based on lubrication properties measured by tribology technique. *Tribology International*, 129, 239-245.
- Major, N., Marković, K., Krpan, M., Šarić, G., Hruškar, M., & Vahčić, N. (2011). Rapid honey characterization and botanical classification by an electronic tongue. *Talanta*, 85(1), 569-574.
- Martín, I. G., Macías, E. M., Sánchez, J. S., & Rivera, B. G. (1998). Detection of honey adulteration with beet sugar using stable isotope methodology. *Food Chemistry*, 61(3), 281-286.
- Mărghitaș, L. A. (2005). *Albinele și produsele lor*, Ed. Ceres.
- Megherbi, M., Herbreteau, B., Faure, R., & Salvador, A. (2009). Polysaccharides as a marker for detection of corn sugar syrup addition in honey. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(6), 2105-2111.
- Morales, V., Corzo, N., & Sanz, M. L. (2008). HPAEC-PAD oligosaccharide analysis to detect adulterations of honey with sugar syrups. *Food Chemistry*, 107(2), 922-928.
- Moros, J., Garrigues, S., & de la Guardia, M. (2010). Vibrational spectroscopy provides a green tool for multi-component analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29(7), 578-591.
- Mouhoubi-Tafnine, Z., Ouchemoukh, S., Louaileche, H., & Tamendjari, A. (2018). Effect of storage on hydroxymethylfurfural (HMF) and color of some Algerian honey. *International food research journal*, 25(3).
- Naila, A., Flint, S. H., Sulaiman, A. Z., Ajit, A., & Weeds, Z. (2018). Classical and novel approaches to the analysis of honey and detection of adulterants. *Food Control*, 90, 152–165.
- Ngadi, M. O., & Yu, L. J. (2004). Rheological properties of Canadian maple syrup. *Canadian Biosystems Engineering*, 46(3.15).

- Nguyen, H. T. L., Panyoyai, N., Paramita, V. D., Mantri, N., & Kasapis, S. (2018). Physicochemical and viscoelastic properties of honey from medicinal plants. *Food Chemistry*, 241, 143-149.
- Nozal, Maria J., et al. "High-performance liquid chromatographic determination of methyl anthranilate, hydroxymethylfurfural and related compounds in honey. *Journal of Chromatography A* 917.1-2 (2001): 95-103.
- Nwalor, J. U., Babalola, F. U., & Anidiobu, V. O. (2018). Rheological modeling of the effects of adulteration on nigerian honey. *Open Journal of Fluid Dynamics*, 8(03), 249.
- Oddo, L. P., Piro, R., Bruneau, É., Guyot-Declerck, C., Ivanov, T., Piskulová, J., ... & Ruoff, K. (2004). Main European unifloral honeys: descriptive sheets. *Apidologie*, 35(Suppl. 1), S38-S81.
- Oroian, M., & Ropciuc, S. (2017). Honey authentication based on physicochemical parameters and phenolic compounds. *Computers and Electronics in Agriculture*, 138, 148-156.
- Oroian, M., Amariei, S., Escriche, I., & Gutt, G. (2013a). A Viscoelastic Model for Honeys Using the Time-Temperature Superposition Principle (TTSP). *Food and Bioprocess Technology*, 6(9), 2251-2260..
- Oroian, M., Amariei, S., Escriche, I., & Gutt, G. (2013b). Rheological Aspects of Spanish Honeys. *Food and Bioprocess Technology*, 6(1), 228-241.
- Oroian, M., Amariei, S., Escriche, I., Leahu, A., Damian, C., & Gutt, G. (2014). Chemical composition and temperature influence on the rheological behaviour of honeys. *International Journal of Food Properties*, 17(10), 2228-2240.
- Oroian, M., Olariu, V., & Ropciuc, S. (2018a). Influence of Adulteration Agents on Physico-Chemical and Spectral Profile of Different Honey Types. *International Journal of Food Engineering*, 4(1), 66-70.
- Oroian, M., Paduret, S., Amariei, S., & Gutt, G. (2016). Chemical composition and temperature influence on honey texture properties. *Journal of Food Science and Technology*, 53(1), 431-440.
- Oroian, M., Paduret, S., & Ropciuc, S. (2018b). Honey adulteration detection: voltammetric e-tongue versus official methods for physicochemical parameter determination. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(11), 4304-4311.
- Oroian, M., Ropciuc, S., & Paduret, S. (2018c). Honey adulteration detection using Raman spectroscopy. *Food analytical methods*, 11(4), 959-968.
- Oroian, M., Ropciuc, S., Paduret, S., & Todosi, E. (2018d). Rheological analysis of honeydew honey adulterated with glucose, fructose, inverted sugar, hydrolysed inulin syrup and malt wort. *LWT*, 95, 1-8.

- Panyoyai, N., Bannikova, A., Small, D. M., & Kasapis, S. (2015). Controlled release of thiamin in a glassy κ -carrageenan/glucose syrup matrix. *Carbohydrate Polymers*, 115, 723-731.
- Pasias, I. N., Kiriakou, I. K., & Proestos, C. (2017). HMF and diastase activity in honeys: A fully validated approach and a chemometric analysis for identification of honey freshness and adulteration. *Food Chemistry*, 229, 425-431.
- Pauliuc, D., Ciursă, P., Ropciuc, S., Dranca, F., & Oroian, M. (2021). Physicochemical parameters prediction and authentication of different monofloral honeys based on FTIR spectra. *Journal of Food Composition and Analysis*, 102. 104021.
- Pérez-Ràfols, C., Serrano, N., Ariño, C., Esteban, M., & Díaz-Cruz, J. M. (2019). Voltammetric electronic tongues in food analysis. *Sensors*, 19(19), 4261.
- Persano Oddo, L., & Bogdanov, S. (2004). Determination of honey botanical origin: problems and issues. *Apidologie*, 35(Suppl. 1), S2–S3.
- Pita-Calvo, C., Guerra-Rodriguez, M. E., & Vazquez, M. (2017). Analytical methods used in the quality control of honey. *Journal of agricultural and food chemistry*, 65(4), 690-703.
- Ropciuc, S., Oroian, M., Pădureț, S., & Buculei, A. (2017). Honeydew honey adulteration: E-tongue and physico-chemical analyses. *Food and Environment Safety Journal*, 16(2).
- Ruiz-Matute, A. I., Soria, A. C., Martínez-Castro, I., & Sanz, M. L. (2007). A new methodology based on GC–MS to detect honey adulteration with commercial syrups. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(18), 7264-7269.
- Ruiz-Matute, A. I., Soria, A. C., Sanz, M. L., & Martínez-Castro, I. (2010). Characterization of traditional Spanish edible plant syrups based on carbohydrate GC–MS analysis. *Journal of food composition and analysis*, 23(3), 260-263.
- Saito, K., & Tomita, F. (2000). Difructose anhydrides: their mass-production and physiological functions. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 64(7), 1321-1327.
- Sakač, M. B., Jovanov, P. T., Marić, A. Z., Pezo, L. L., Kevrešan, Ž. S., Novaković, A. R., & Nedeljković, N. M. (2019). Physicochemical properties and mineral content of honey samples from Vojvodina (Republic of Serbia). *Food Chemistry*, 276, 15-21.
- Sak-Bosnar, M., & Sakač, N. (2012). Direct potentiometric determination of diastase activity in honey. *Food chemistry*, 135(2), 827-831.
- Se, K. W., Wahab, R. A., Yaacob, S. N. S., & Ghoshal, S. K. (2019). Detection techniques for adulterants in honey: Challenges and recent trends. *Journal of Food Composition and Analysis*, 80, 16-32.
- Shi, H., & Yu, P. (2017). Comparison of grating-based near-infrared (NIR) and Fourier transform mid-infrared (ATR-FT/MIR) spectroscopy

- based on spectral preprocessing and wavelength selection for the determination of crude protein and moisture content in wheat. *Food Control*, 82, 57-65.
- Soares, S., Amaral, J. S., Oliveira, M. B. P., & Mafra, I. (2017). A comprehensive review on the main honey authentication issues: Production and origin. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(5), 1072-1100.
- Sobrinho-Gregorio, L., Bataller, R., Soto, J., & Escriche, I. (2018). Monitoring honey adulteration with sugar syrups using an automatic pulse voltammetric electronic tongue. *Food Control*, 91, 254-260.
- Sobrinho-Gregorio, L., Tanleque-Alberto, F., Bataller, R., Soto, J., & Escriche, I. (2020). Using an automatic pulse voltammetric electronic tongue to verify the origin of honey from Spain, Honduras, and Mozambique. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 100(1), 212-217.
- Sobrinho-Gregorio, L., Vargas, M., Chiralt, A., & Escriche, I. (2017). Thermal properties of honey as affected by the addition of sugar syrup. *Journal of Food Engineering*, 213, 69-75.
- Sobrinho-Gregorio, L., Vilanova, S., Prohens, J., & Escriche, I. (2019). Detection of honey adulteration by conventional and real-time PCR. *Food control*, 95, 57-62.
- Stöbener, A., Naefken, U., Kleber, J., & Liese, A. (2019). Determination of trace amounts with ATR FTIR spectroscopy and chemometrics: 5-(hydroxymethyl)furfural in honey. *Talanta*, 204, 1-5.
- Subari, N., Mohamad Saleh, J., Md Shakaff, A., & Zakaria, A. (2012). A Hybrid Sensing Approach for Pure and Adulterated Honey Classification. *Sensors*, 12(10), 14022–14040.
- Svečnjak, L., Bubalo, D., Baranović, G., & Novosel, H. (2015). Optimization of FTIR-ATR spectroscopy for botanical authentication of unifloral honey types and melissopalynological data prediction. *European food research and technology*, 240(6), 1101-1115.
- Tan, P., & Steinbach, M. (2006). *Introduction to Data Mining Instructor's Solution Manual*. Names, 28(1).
- Tewari, J., & Irudayaraj, J. (2004). Quantification of Saccharides in Multiple Floral Honeys Using Fourier Transform Infrared Microattenuated Total Reflectance Spectroscopy. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(11), 3237-3243.
- Tiwari, K., Tudu, B., Bandyopadhyay, R., & Chatterjee, A. (2013). Identification of monofloral honey using voltammetric electronic tongue. *Journal of Food Engineering*, 117(2), 205-210.
- Trávníček, P., & Přidal, A. (2017). Thixotropic behavior of honey from *Eucalyptus* spp. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41(4), e13094.

- Tuberoso, C. I. G., Jerković, I., Sarais, G., Congiu, F., Marijanović, Z., & Kuš, P. M. (2014). Color evaluation of seventeen European unifloral honey types by means of spectrophotometrically determined CIE L $\ast$ a - C $\ast$ b - H $\ast$ a chromaticity coordinates. *Food Chemistry*, 145, 284–291.
- Uarota, V. G., Moresco, R., Coelho, B., da Costa Nunes, E., Peruch, L. A. M., de Oliveira Neubert, E., ... & Maraschin, M. (2014). Metabolomics combined with chemometric tools (PCA, HCA, PLS-DA and SVM) for screening cassava (*Manihot esculenta* Crantz) roots during postharvest physiological deterioration. *Food Chemistry*, 161, 67–78.
- Wang, J., Xue, X., Du, X., Cheng, N., Chen, L., Zhao, J., ... & Cao, W. (2014). Identification of acacia honey adulteration with rape honey using liquid chromatography–electrochemical detection and chemometrics. *Food analytical methods*, 7(10), 2003–2012.
- Węglińska, M., Szostak, R., Kita, A., Nemš, A., & Mazurek, S. (2020). Determination of nutritional parameters of bee pollen by Raman and infrared spectroscopy. *Talanta*, 212, 120790.
- Wold, S., Trygg, J., Berglund, A., & Antti, H. (2001). Some recent developments in PLS modeling. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 58(2), 131–150.
- Wu, L., Du, B., Vander Heyden, Y., Chen, L., Zhao, L., Wang, M., & Xue, X. (2017). Recent advancements in detecting sugar-based adulterants in honey—A challenge. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 86, 25–38.
- Xie, Y., & Zhang, T. (2015). A fault diagnosis approach using SVM with data dimension reduction by PCA and LDA method. In 2015 Chinese Automation Congress (CAC) (pp. 869–874). IEEE.
- Yanniotis, S., Skaltsi, S., & Karaburnioti, S. (2006). Effect of moisture content on the viscosity of honey at different temperatures. *Journal of Food Engineering*, 72(4), 372–377.
- Yilmaz, M. T., Tatlisu, N. B., Toker, O. S., Karaman, S., Dertli, E., Sagdic, O., & Arici, M. (2014). Steady, dynamic and creep rheological analysis as a novel approach to detect honey adulteration by fructose and saccharose syrups: Correlations with HPLC-RID results. *Food Research International*, 64, 634–646.
- Yin, T., Yang, Z., Miao, N., Zhang, X., Li, Q., Wang, Z., ... & Lan, Y. (2021). Development of a remote electronic tongue system combined with the VMD-HT feature extraction method for honey botanical origin authentication. *Measurement*, 171, 108555.
- Zábrodská, B., & Vorlová, L. (2015). Adulteration of honey and available methods for detection—a review. *Acta Veterinaria Brno*, 83(10), 85–102.