



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di un sistema automatico di monitoraggio dei prodotti alimentari freschi nelle celle frigorifero usate per lo stoccaggio ed il trasporto

L. Quercia, D. Palumbo, P. Di Lorenzo, F. Lazzaroni,
S. Chiavarini, T. Beltrani

SVILUPPO DI UN SISTEMA AUTOMATICO DI MONITORAGGIO DEI PRODOTTI ALIMENTARI FRESCHI NELLE CELLE
FRIGORIFERO USATE PER LO STOCCAGGIO ED IL TRASPORTO.

L. Quercia, D. Palumbo, P. Di Lorenzo, F. Lazzaroni, S. Chiavarini, T. Beltrani (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Razionalizzazione e risparmio nell'uso dell'energia elettrica

Progetto: Risparmio di energia elettrica nei settori: civile, industria e servizi

Obiettivo: Tecnologie per l'industria del freddo

Responsabile del Progetto: Ing. Ilaria Bertini



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 CAMPAGNA SPERIMENTALE SUSINE	5
2.1.1 <i>Caratterizzazione mediante naso elettronico</i>	5
2.1.2 <i>Caratterizzazione mediante nodi sensoriali</i>	15
2.1.3 <i>Caratterizzazione analitica spazio di testa susine</i>	18
2.2 CAMPAGNA SPERIMENTALE PERE	22
2.2.1 <i>Caratterizzazione mediante naso elettronico</i>	23
2.2.2 <i>Caratterizzazione nodi sensoriali</i>	36
2.2.3 <i>Caratterizzazione analitica spazio di testa</i>	43
2.3 CAMPAGNA SPERIMENTALE FRAGOLE	47
2.3.1 <i>Caratterizzazione analitica spazio di testa</i>	48
2.3.2 <i>Caratterizzazione mediante naso elettronico</i>	52
2.3.3 <i>Caratterizzazione con nodi sensoriali</i>	59
2.4 CAMPAGNA SPERIMENTALE PESCHE NOCE	67
2.4.1 <i>Naso elettronico sviluppato con la collaborazione di Tor Vergata</i>	68
3 CONCLUSIONI.....	73
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	74
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	76

Sommario

Nel corso di una attività di ricerca triennale è stato sviluppato un sistema di monitoraggio automatico integrabile con la regolazione delle condizioni di esercizio degli impianti frigoriferi per lo stoccaggio ed il trasporto refrigerato dell'ortofrutta al fine di ottimizzare il consumo energetico e migliorare la qualità organolettica dei prodotti refrigerati. Il sistema è stato sviluppato a partire da una piattaforma commerciale che fornisce un hardware flessibile e configurabile con l'obiettivo di realizzare una rete di nodi sensoriali a basso costo e limitato consumo di energia al fine di monitorare un ambiente complesso come quello all'interno di una cella frigorifero. La configurazione e le caratteristiche del sistema sviluppato sono state ottenute attraverso l'allestimento di un laboratorio dove fosse possibile ricreare le condizioni sperimentali tipiche, monitorando con una opportuna strumentazione analitica vari prodotti ortofrutticoli durante campagne sperimentali opportunamente progettate e realizzate. L'obiettivo più significativo ed interessante raggiunto è stato quello di sviluppare dei nodi sensoriali in grado di monitorare lo spazio di testa (il volume di aria in contatto ed in equilibrio con il prodotto alimentare da analizzare) all'interno di celle frigorifero in condizioni operative significative, ottenendo un'ottima correlazione con un naso elettronico commerciale da noi scelto come "benchmark" per guidarne lo sviluppo e valutarne le prestazioni nelle campagne sperimentali.

Il naso elettronico commerciale, PEN3 della Aisense Analytics, pur non fornendo una descrizione in termini analitici dello spazio di testa è un vero e proprio strumento di laboratorio, un analizzatore di odori in grado di classificare e discriminare tutte le situazioni sperimentali affrontate nel corso di questi tre anni ma, per costo, consumo energetico e praticità d'uso in campo, è paragonabile al resto della strumentazione analitica da noi usata per allestire il laboratorio e verificarne il funzionamento (analizzatore di etilene, analizzatore di anidride carbonica, spettrofotometro FT-IR, gascromatografo). Per contro i nodi sensoriali in fase di sviluppo hanno come limiti un costo complessivo molto basso (due ordini di grandezza inferiore al PEN3), consumi energetici compatibili con il funzionamento autonomo per tempi superiori al mese, dimensioni ridotte per essere facilmente trasportabili ed installabili, assenza di parti meccaniche che ne limitino l'affidabilità e finiscono per far lievitare il costo totale. In quest'ultimo anno è stata avviata una collaborazione con il Gruppo Sensori di Tor Vergata per sviluppare e testare nel nostro laboratorio un naso elettronico dedicato dalle potenzialità "intermedie" tra i nostri nodi sensoriali e un naso elettronico commerciale come il PEN3. Il naso elettronico sviluppato può alloggiare fino a dodici sensori del tipo microbilancia al quarzo. In questo caso solo i cristalli di quarzo con contatti in oro sono di provenienza commerciale, mentre la loro conversione in sensori chimici avviene dopo la funzionalizzazione con uno strato di materiale assorbente, consentendo quindi molta più libertà nell'ottimizzarne il funzionamento. I sensori sviluppati sono prevalentemente funzionalizzati con un film molecolare di macrocicli pirrolici, in particolare porfirine e corroli, un'ampia classe di materiali particolarmente adatti a interagire con composti volatili organici. Inoltre, questi materiali sensibili non hanno bisogno di elevate temperature per funzionare come gli ossidi metallici, consentendo quindi anche di progettare un dispositivo consumo energetico davvero ridotto.

1 Introduzione

Nel corso del terzo anno in particolare sono state effettuate sperimentazioni in camere refrigerate di differenti dimensioni e a differenti temperature (camera MISA di 4 m³ e Angelantoni di 0,1 m³) riempiendo le camere di frutti all'80% o comunque in modo significativo.

Le sperimentazioni sono state condotte su susine, pere, fragole e, infine, pesche noce. Sono state effettuate misure dello spazio di testa con i nostri nodi sensoriali equipaggiati con i sensori definiti dalle sperimentazioni precedenti e montati su piattaforma Libelium.

Per ogni sperimentazione sono stati utilizzati vari nodi, con differenti configurazioni di lavoro nella prima sperimentazione con le susine, e con la stessa configurazione nelle sessioni successive.

Il sistema di campionamento automatico "multipoint" (fino a 6 punti diversi di campionamento) da noi sviluppato nel corso del primo anno del progetto ha consentito la sincronizzazione tra i nodi sensoriali, il PEN3 per tutte le campagne di misura ed infine il naso elettronico sviluppato da Tor Vergata nella campagna con le pesche noce. Il sistema di campionamento "multipoint" ha consentito anche di utilizzare altri strumenti analitici, quali l'analizzatore di etilene e quello di anidride carbonica per misure manuali senza necessità di aprire le porte delle celle frigo, così come la possibilità di prelevare campioni d'aria per le analisi al gascromatografo. E' stato quindi possibile evolvere la metodologia di condotta delle varie campagne sperimentali riducendo l'apertura delle porte solo alle misure distruttive (durezza, contenuto di zuccheri, etc.) ed ottiche che richiedevano il prelievo di campioni della frutta in esame per avere una correlazione e una verifica tra i dati ottenuti dallo spazio di testa e i dati ottenuti da misure dirette sulla frutta.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Campagna sperimentale susine

La cella refrigerata MISA da 4m³ è stata divisa con un setto non ermetico per ottenere due zone termicamente ben definite, una dal lato del gruppo refrigerante impostato a 5°C caricata con le susine, circa al 80% del volume disponibile, l'altra caratterizzata da una temperatura di circa 10°C in cui abbiamo posizionato barattoli del volume di circa 3 litri contenenti susine.

La cella refrigerata Angelantoni con temperatura impostata a 15°C è stata caricata di susine nello stesso rapporto volumetrico e conteneva anche un contenitore di 3 litri con le susine. Un ulteriore contenitore con le susine tenuto alla temperatura ambiente del laboratorio era infine monitorato con il PEN 3. Il sistema multipoint monitorava quindi automaticamente lo spazio di testa sia delle susine tenute in cella a 5°C (in due punti a diversa distanza dall'evaporatore della cella frigorifero) e 15°C, che di quelle tenute nei contenitori a 5°C, 10°C e temperatura ambiente. Sono stati poi utilizzati 6 nodi sensoriali diversamente configurati, i primi tre con tutti i sensori montati inclusi quelli per l'ossigeno e l'anidride carbonica, gli ultimi tre senza i sensori per ossigeno e anidride carbonica ma configurati senza ottimizzare il consumo energetico. Questi ultimi non hanno fornito il monitoraggio continuo ma piuttosto creato problemi al resto del monitoraggio imponendo frequenti aperture delle porte delle celle frigorifero, evidenziando la criticità del consumo energetico in una corretta programmazione della campagna sperimentale. Il primo nodo sensoriale completo ha monitorato lo spazio di testa delle susine nel contenitore a 15°C funzionando durante tutta la campagna con la sola carica della batteria, inviando i dati con frequenza oraria e preriscaldando i sensori a ossidi metallici per 30 secondi. Gli altri due nodi sensoriali completi sono stati posti entrambi nel contenitore con le susine a 10°C, ma configurati diversamente, uno come il precedente, l'altro alimentato anche con cavo per mantenere i sensori sempre caldi.

2.1.1 Caratterizzazione mediante naso elettronico

Il naso elettronico commerciale, PEN3 della Aisense Analytics, è stato utilizzato in tutti gli esperimenti per avere un controllo dell'andamento dell'atmosfera emessa dai frutti, mediante uno strumento affidabile.

Il naso elettronico PEN3 misura lo spazio di testa in associazione con un “autosampler”, simulato dal sistema automatico di apertura delle elettrovalvole, che determina i tempi di campionamento. Le sperimentazioni sono state condotte tenendo presente le condizioni operative, le configurazioni e le analisi condotte in esperimenti simili con il naso elettronico [1-6] e dei sensori wireless [7-13].

Le sperimentazioni iniziali, descritte nei report precedenti, ci hanno permesso di determinare condizioni per le quali il PEN3 acquisisce misure che sono sicuramente significative. In altre parole i tempi di misura sono stati settati pari ad almeno 600 secondi e con intervalli tra un prelievo ed il successivo sullo stesso spazio di testa di almeno 4 ore in modo che si riformi l’atmosfera perturbata dalla misura precedente. Il flusso di aspirazione del PEN3 è fissato a 400 ml/min.

Il tempo di misura di 600 secondi è più che sufficiente affinché i sensori del PEN3, dopo un transitorio iniziale, siano stabili.

Lo step temporale tra due punti di misura è fissato ad un secondo.

Nelle elaborazioni seguenti, sarà effettuata, per ogni punto mostrato, una media di un determinato numero di campioni di ogni sensore del PEN3 in modo da eliminare eventuali fluttuazioni.

Le misure effettuate sono state numerose e per ragioni di chiarezza e sintesi ne mostreremo solo alcune insieme alle relative elaborazioni.

Il PEN3 ha lavorato aspirando su 6 spazi di testa così definiti:

Tubo 0 camera a 5° C posizionato in alto, susine aperte.

Tubo 1 camera a 5° C posizionato in basso, susine aperte.

Tubo 2 camera a 10° C susine in barattolo chiuso.

Tubo 3 camera a 5° C susine in barattolo chiuso.

Tubo 4 camera a 15° C susine aperte.

Tubo 5 camera a T ambiente susine in barattolo chiuso.

Vediamo l’andamento dei segnali registrati a 5 gradi, tubo 0 in camera aperta posizionato in alto.

Mostriamo i segnali di tutti e dieci i sensori del PEN3 in cui ogni punto è stato ottenuto grazie alla media degli ultimi 400 campioni. Sarà mostrato un punto di misura al giorno alla stessa ora, quando possibile.

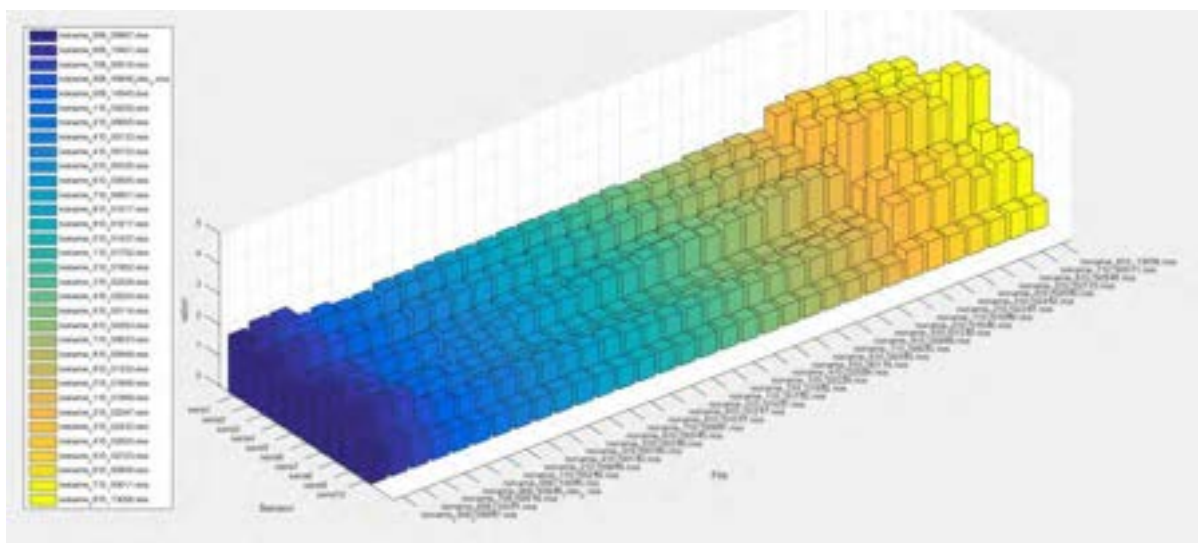


Figura 2.1: susine a 5 °C in camera. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Sull’asse delle ascisse vi sono i giorni (una misura per un giorno alla stessa ora).

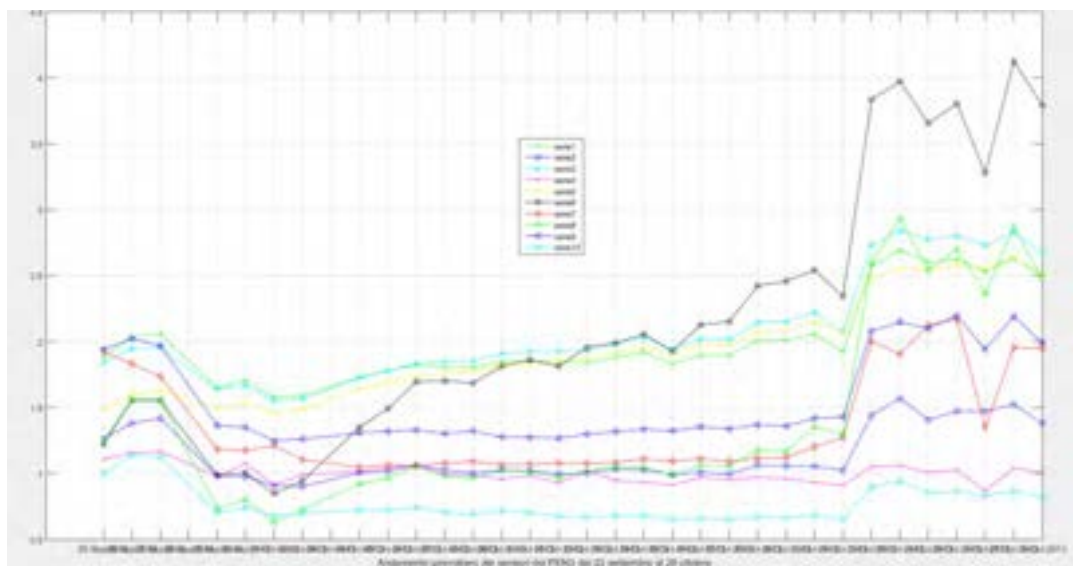


Figura 2.2: susine a 5 °C in camera. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Sull'asse delle ascisse vi sono i giorni (una misura per un giorno alla stessa ora). Differente visualizzazione.

Ai segnali precedenti possiamo associare una impronta olfattiva che mostra “visivamente” l’evoluzione dei sensori: tale impronta è caratteristica della sostanza misurata. Naturalmente sostanze simili mostrano impronte simili.

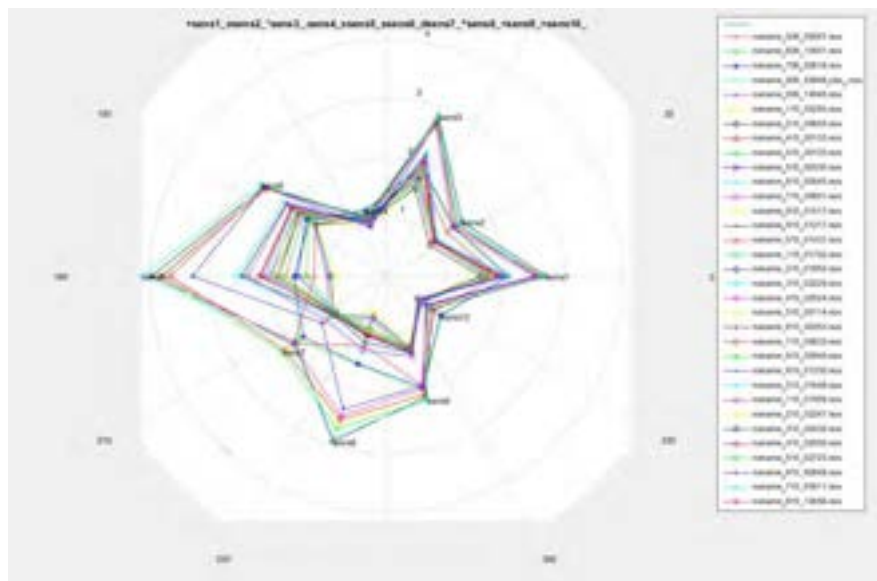


Figura 2.3: susine a 5 °C in camera. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Evoluzione dell'impronte sensoriali.

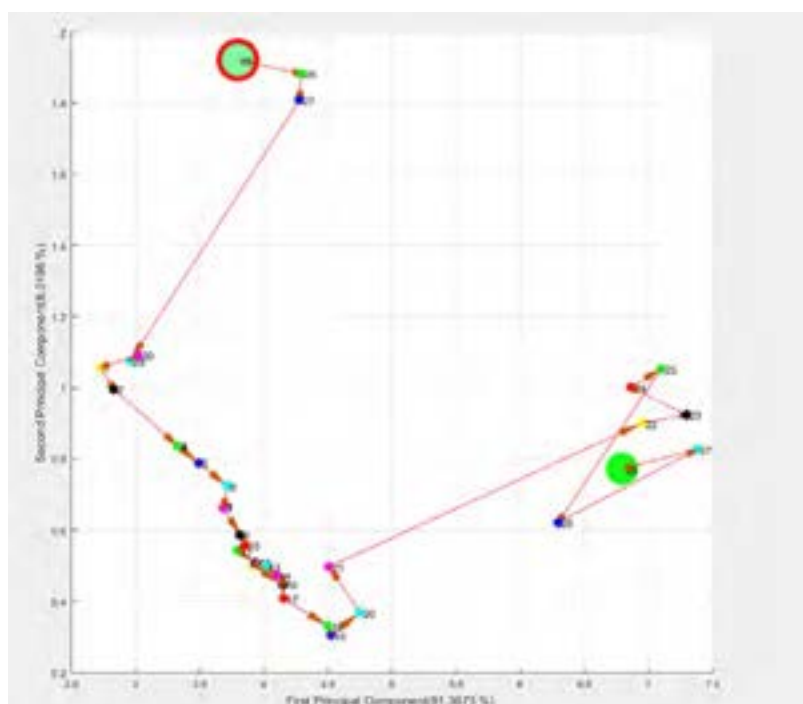


Figura 2.4: susine a 5 °C in camera. PCA (14) (15) (16) (17) (18). Il punto verde più grande con contorno rosso è il punto di partenza. I numeri indicano il giorno del mese. E' anche indicata la varianza delle componenti principali.

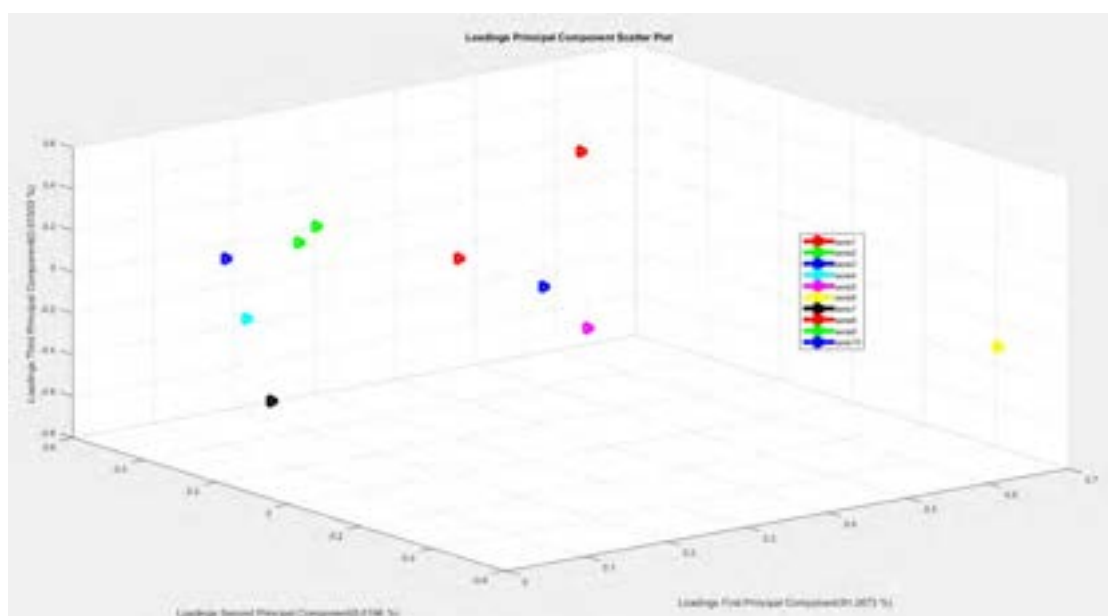


Figura 2.5: susine a 5 °C in camera. PCA. Loadings PCA plot. Il grafico mostra i pesi dei sensori.

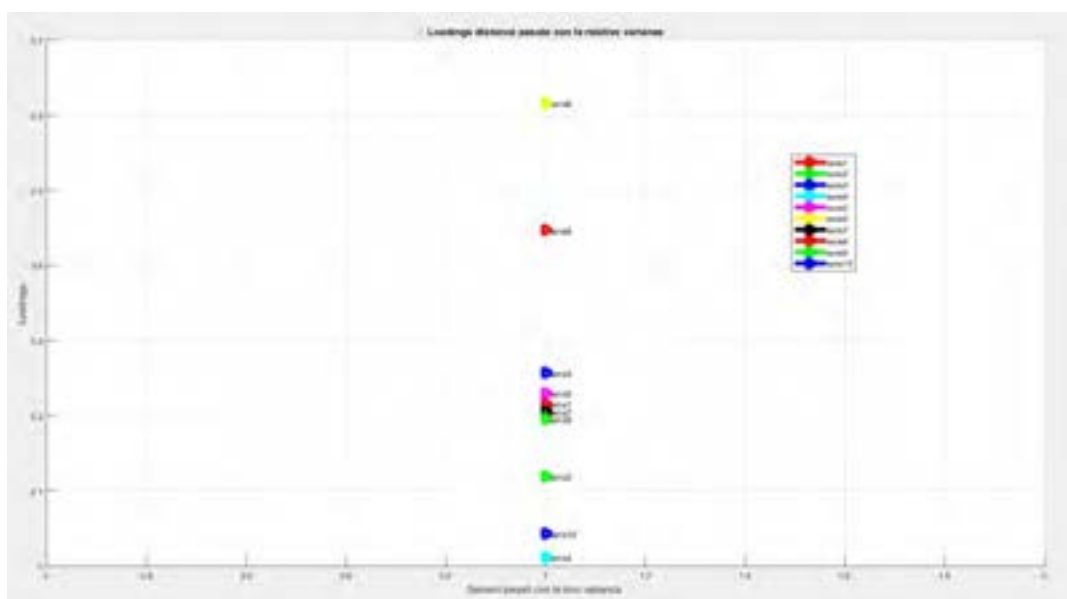


Figura 2.6: susine a 5 °C in camera. PCA. Loadings distance. Il grafico mostra il valore dei sensori in funzione della loro varianza.

Il grafico precedente indica quanto un determinato sensore contribuisce alla varianza complessiva dei dati. In altre parole, un sensore con andamento piatto, apporta un contributo nell'intorno di zero mentre sensori con alta variabilità sono più significativi. In questo caso specifico i primi 6 sensori più significativi a 5°C risultano essere 6 8 3 5 1 e 7. Tali sensori, richiamando la relazione tra numero di sensori e informazione contenuta negli stessi, calcolata e descritta nei report precedenti, portano una informazione nell'intorno del 90%, sufficiente ai nostri scopi.

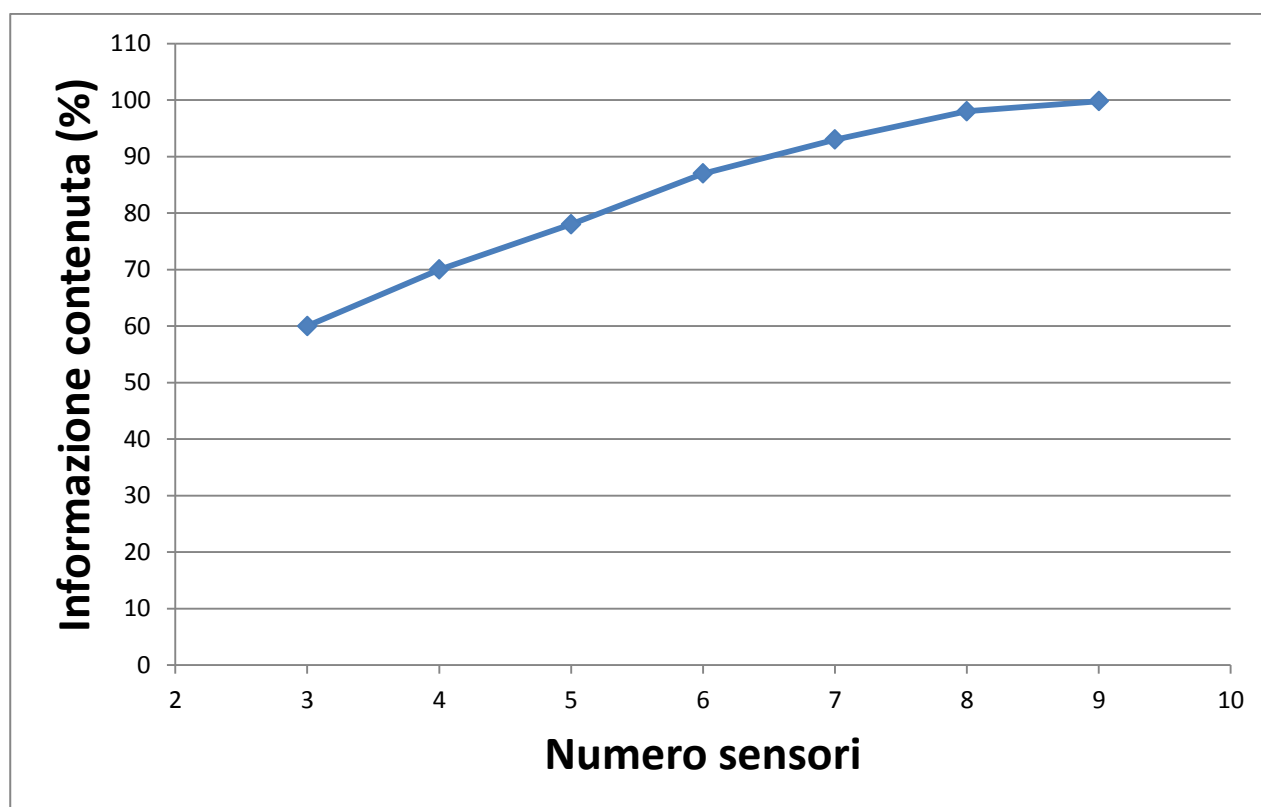


Figura 2.7: Sensori-Informazione. Relazione tra numero di sensori e informazione contenuta negli stessi.

Per chiarire tale problematica possiamo affermare che utilizzando un numero di sensori ridotto l'informazione contenuta negli stessi, rispetto al caso in cui sono presenti tutti i sensori, naturalmente si riduce ma rimane comunque sufficiente a poter discriminare lo stato dell'evoluzione dei frutti.

A titolo di esempio mostriamo come tale affermazione si rifletta nello spazio delle PCA. Utilizzando 10 sensori, 6 oppure 3 sensori, quelli più significativi, l'evoluzione delle PCA è più ampia nel caso di 10 sensori, meno nel caso di 6 e ancora di meno nel caso di 3 ma rimane comunque una evoluzione intellegibile che permette, come vedremo approfonditamente in seguito, di poter seguito la maturazione della frutta con più sufficiente discernimento.

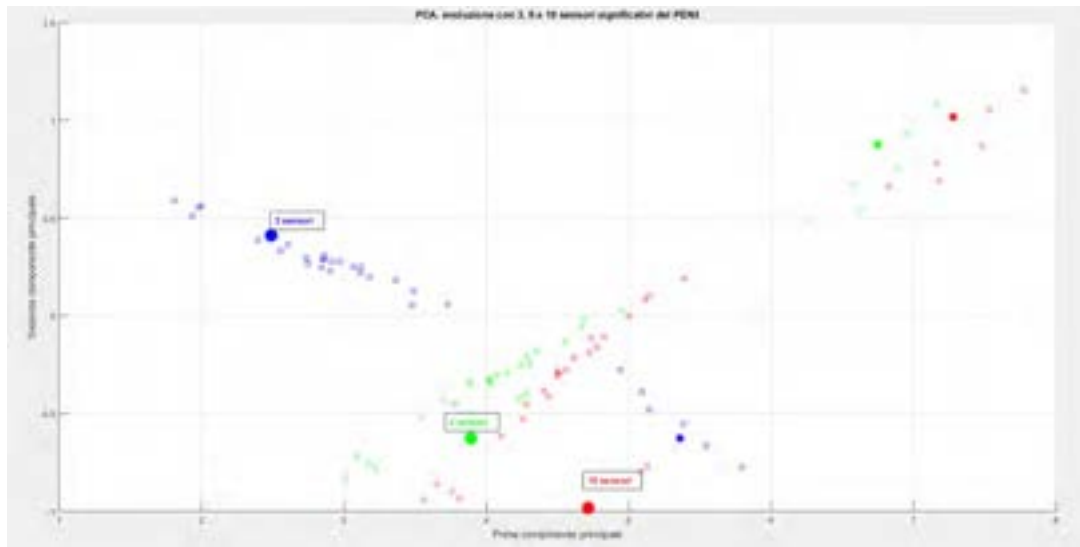


Figura 2.8: susine a 5 °C in camera. PCA utilizzando tutti i **10 sensori**, i **6 maggiormente significativi**, e i **3 sensori maggiormente significativi**. Cerchi pieni più grandi punti di partenza, cerchi pieni piccoli punti di arrivo.

Analizziamo ora gli andamenti per un barattolo chiuso con T sempre a 5°C. Nei grafici, a causa di una anomalia nella misura, non sono mostrati i valori nei primi sei giorni di misura: nei restanti giorni è evidente la coincidenza con il caso precedente ed anche i sensori significativi risultano gli stessi

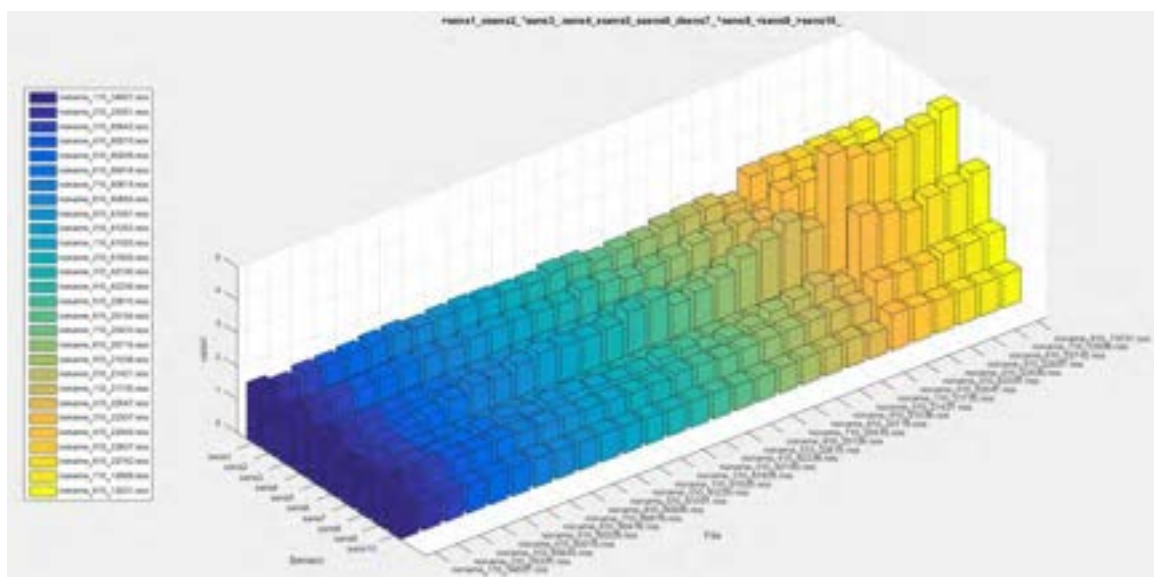


Figura 2.9: susine a 5 °C in barattolo. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Sull'asse delle ascisse vi sono i giorni (una misura per un giorno alla stessa ora).

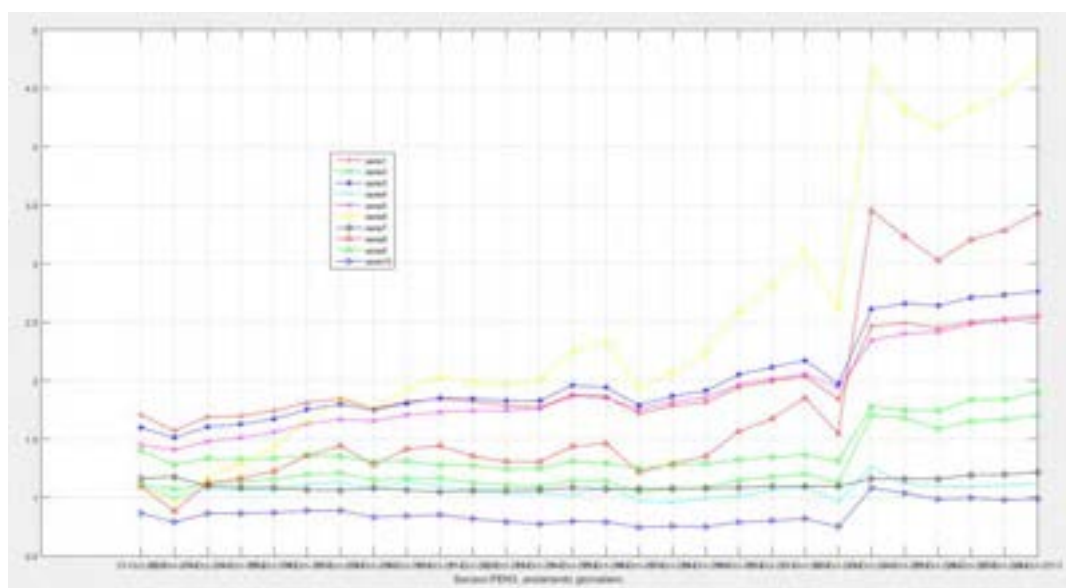


Figura 2.10: susine a 5 °C in barattolo. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Sull'asse delle ascisse vi sono i giorni (una misura per un giorno alla stessa ora). Differente visualizzazione.

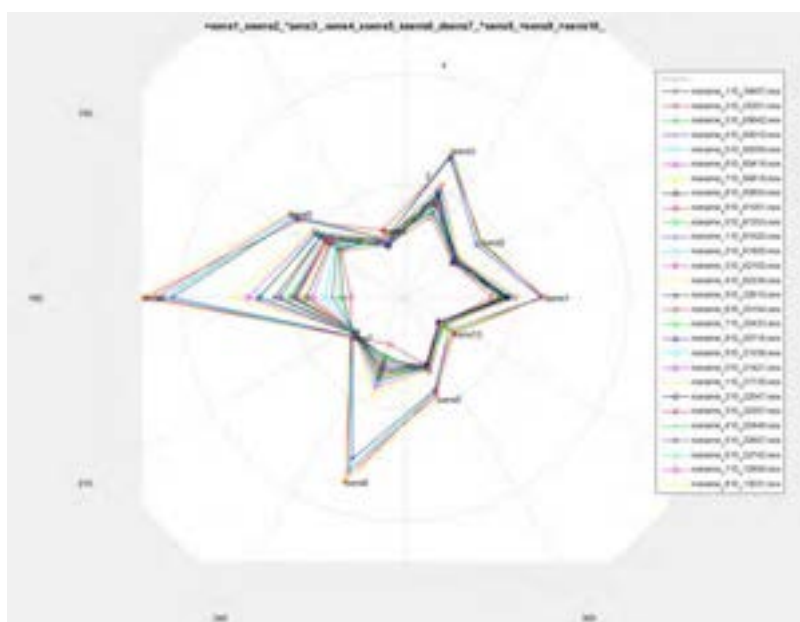


Figura 2.11: susine a 5 °C. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Evoluzione dell'impronte sensoriali.

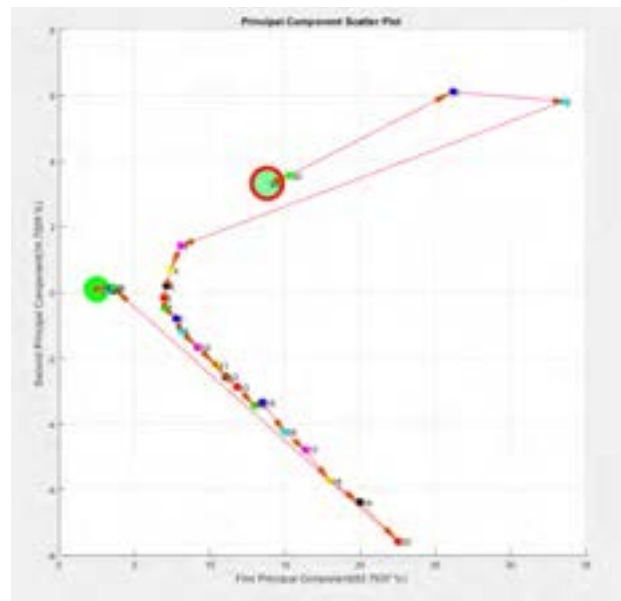


Figura 2.12: susine a 5 °C in barattolo. PCA. Il punto verde più grande con contorno rosso è il punto di partenza. I numeri indicano il giorno del mese. E' anche indicata la varianza delle componenti principali.

Notiamo che la variazione rapida della PCA è nell'intorno dello stesso giorno di quello delle susine non in contenitori chiusi, intorno al giorno 19, così come si può facilmente evincere dall'andamento quasi coincidente dei segnali dei sensori del PEN3.

Passiamo ora ad analizzare l'andamento a 15 gradi.

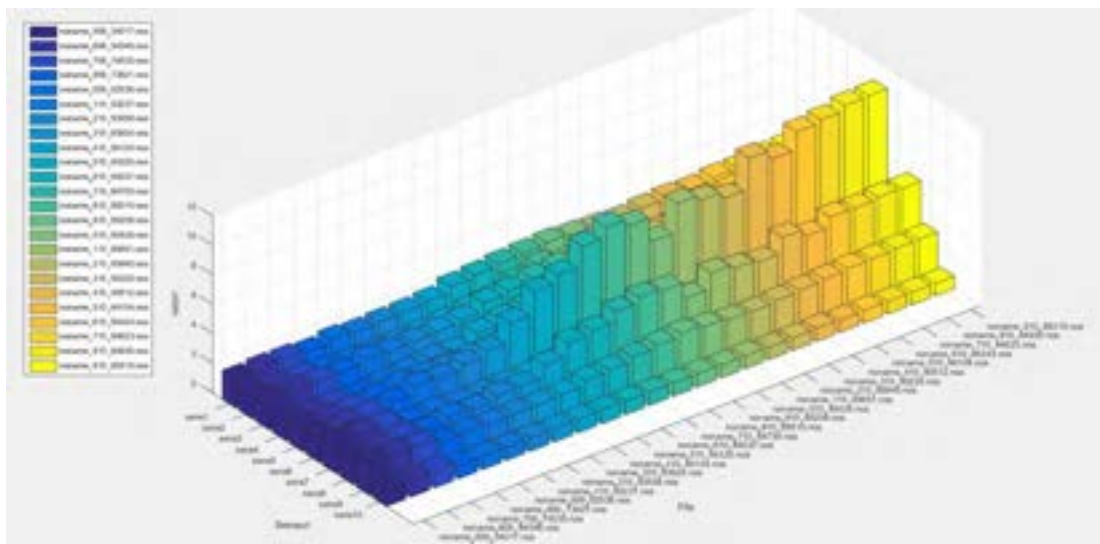


Figura 2.13: susine a 15 °C in camera. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Sull'asse delle ascisse vi sono i giorni (una misura per un giorno alla stessa ora).

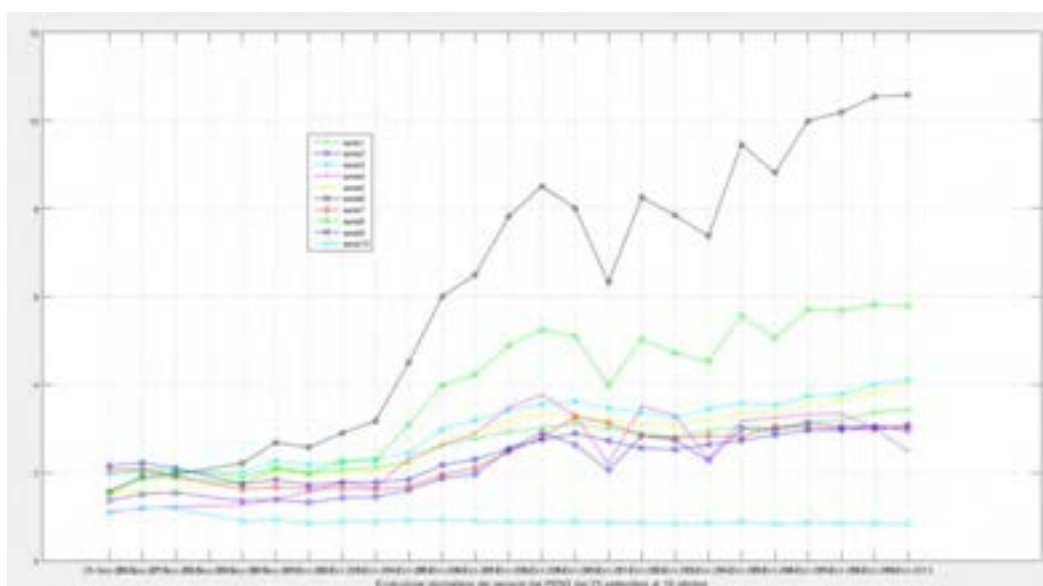


Figura 2.14: susine a 15 °C in camera. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Sull'asse delle ascisse vi sono i giorni (una misura per un giorno alla stessa ora). Differente visualizzazione.

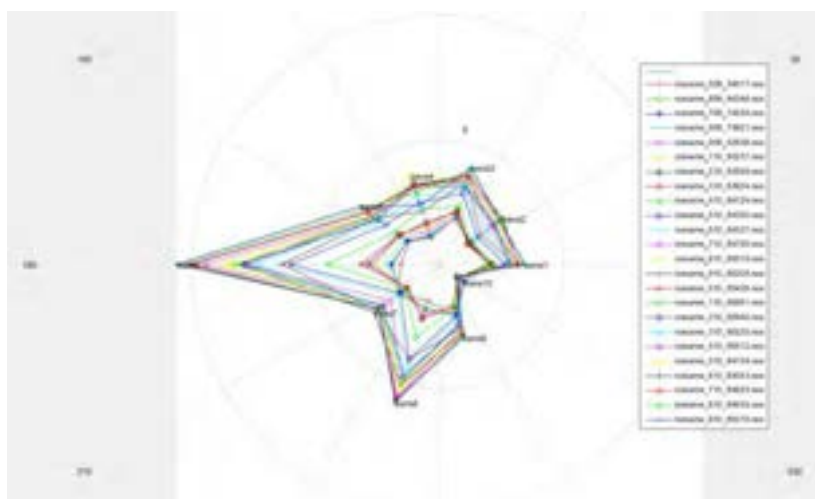


Figura 2.15: susine a 15 °C in camera. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Evoluzione dell'impronte sensoriali.

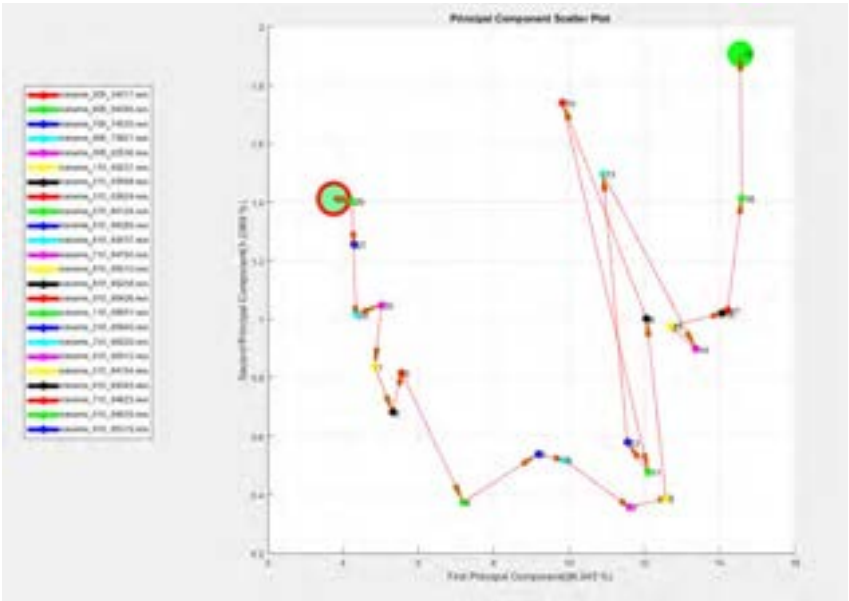


Figura 2.16: susine a 15 °C in camera. PCA. Il punto verde più grande con contorno rosso è il punto di partenza. I numeri indicano il giorno del mese. E' anche indicata la varianza delle componenti principali.

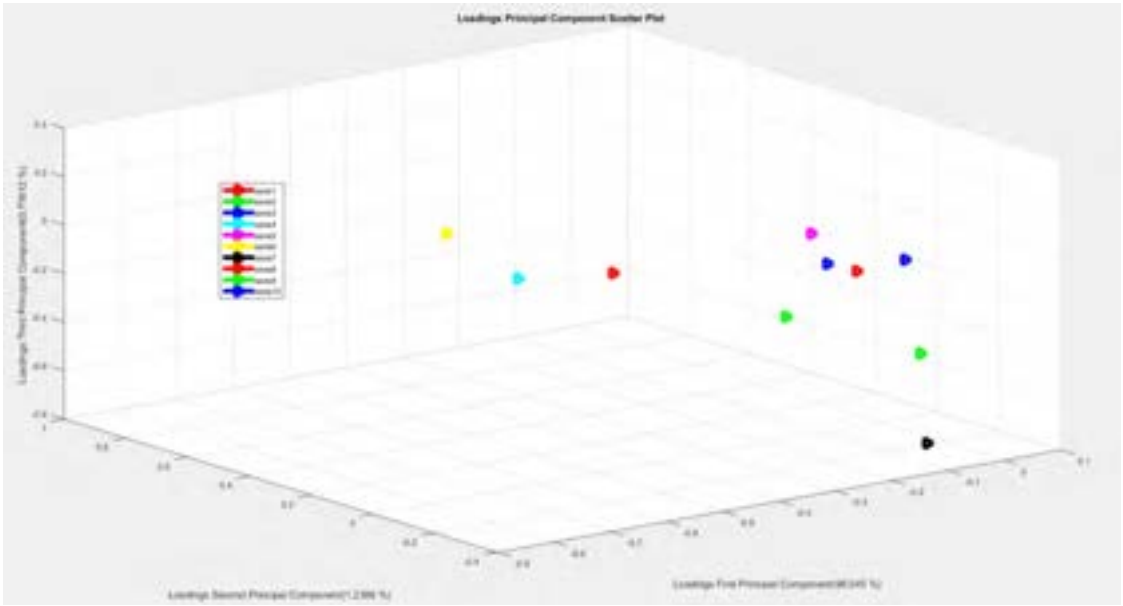


Figura 2.17: susine a 15 °C in camera. PCA. Loadings PCA plot. Il grafico mostra i pesi dei sensori.

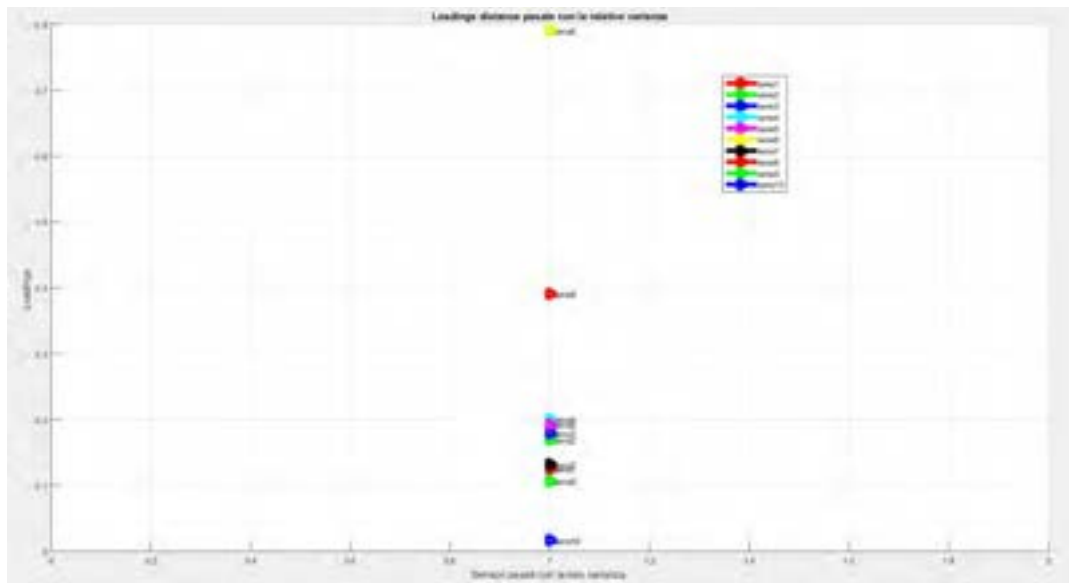


Figura 2.18: susine a 15 °C in camera. PCA. Loadings distance. Il grafico mostra il valore dei sensori in funzione della loro varianza.

I sensori maggiormente significativi risultano essere: 6 8 4 5 3 e 2.

La variazione della PCA è intorno al giorno 8 (con livelli di segnali alti già dall’inizio della sperimentazione) mentre nel caso precedente a 5 °C era intorno al giorno 19-20.

Questi risultati, come vedremo più avanti, sono in perfetta armonia con i dati analizzati tramite gascromatografia.

2.1.2 Caratterizzazione mediante nodi sensoriali

Il sistema da noi sviluppato ed utilizzato nelle sperimentazioni, basato sulla piattaforma Libelium, come già evidenziato nella precedente relazione, è stato fatto funzionare in modalità semicontinua, cioè all’avvio del nodo, sequenzialmente, si accendono i vari sensori (ad esclusione del sensore di O₂, Umidità e Temperatura), si attendono circa 35sec per il preriscaldamento e si effettua la misurazione del valore di tensione in uscita; in particolare, in base alla tipologia di sensore, questa viene letta direttamente ai capi degli stessi per l’O₂ (SK25) ed il CO₂ (TGS4161), mentre per l’AP1 (TGS2600), AP2 (TGS2602) e SV (TGS2620) viene letta ai capi di una resistenza di carico che fa da partitore. In cascata entrambe le configurazioni presentano uno stadio amplificatore a guadagno variabile.

La sperimentazione ha evidenziato la necessità di ottimizzare la politica di gestione dell’energia utilizzando campionamenti con frequenza oraria e tempi di riscaldamento dei sensori intorno ai 30 secondi, senza comunque perdita di informazione utile.

Nel caso si utilizzi infatti un tempo di trasmissione dell’ordine dei secondi (ad esempio di 4 secondi) l’informazione trasmessa è la stessa di quella del tempo di trasmissione dell’ordine dell’ora. La variazione del segnale informativo dello spazio di testa ha infatti variazioni lente con frequenze che possono essere seguite utilizzando tempi di trasmissione dell’ordine dell’ora.

Ciò fa sì che i tempi siano sufficienti a mantenere tutta l’informazione utile siano dell’ordine dell’ora e che tali tempi siano abbastanza lunghi da far dissipare poca energia di modo che la durata della batteria sia sufficiente.

Nella figura a è evidenziato l’andamento dei sensori con tempi di trasmissione di 4 secondi. In tal caso la durata del monitoraggio è stata di 1 mese ma per ovviare a repentine scariche della batteria in dotazione, scariche dell’ordine di qualche giorno, il sistema è stato alimentato da rete elettrica.

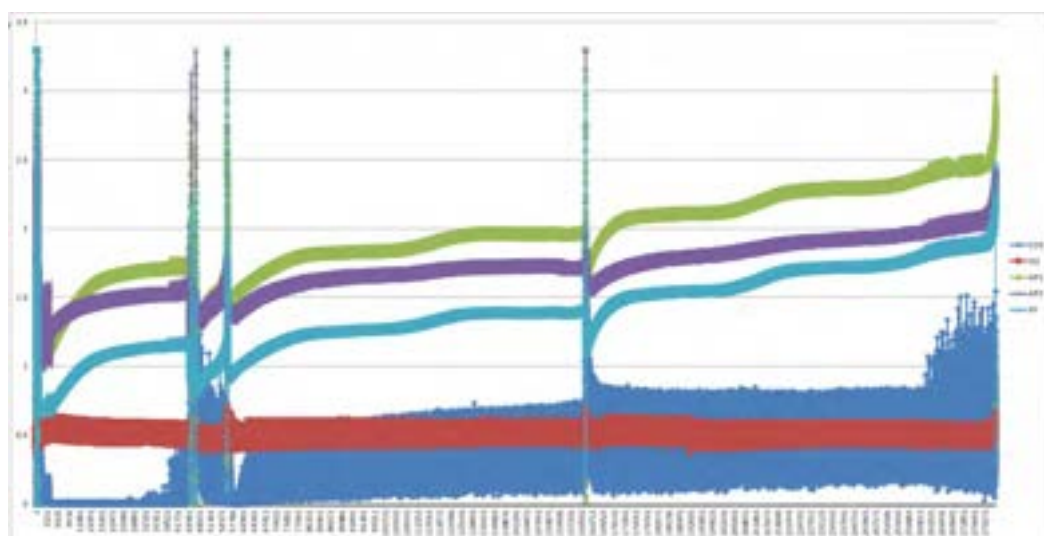


Figura 2.19: Andamento di un nodo sensoriale per le susine con tempi di trasmissione di 4 secondi.

L'utilizzo di contenitori, per definire meglio lo spazio di testa rendendolo indipendente dall'apertura porte e per ottenere un monitoraggio della respirazione della frutta, non ha dato risultati apprezzabili fondamentalmente per la mancanza di calibrazione e sensibilità dei sensori di ossigeno e anidride carbonica.

Fondamentale importanza riveste una corretta politica di apertura delle porte nelle campagne sperimentali poiché un'apertura determina una variazione repentina dello spazio di testa con tempi di recupero, al contrario, dell'ordine delle 24 ore.

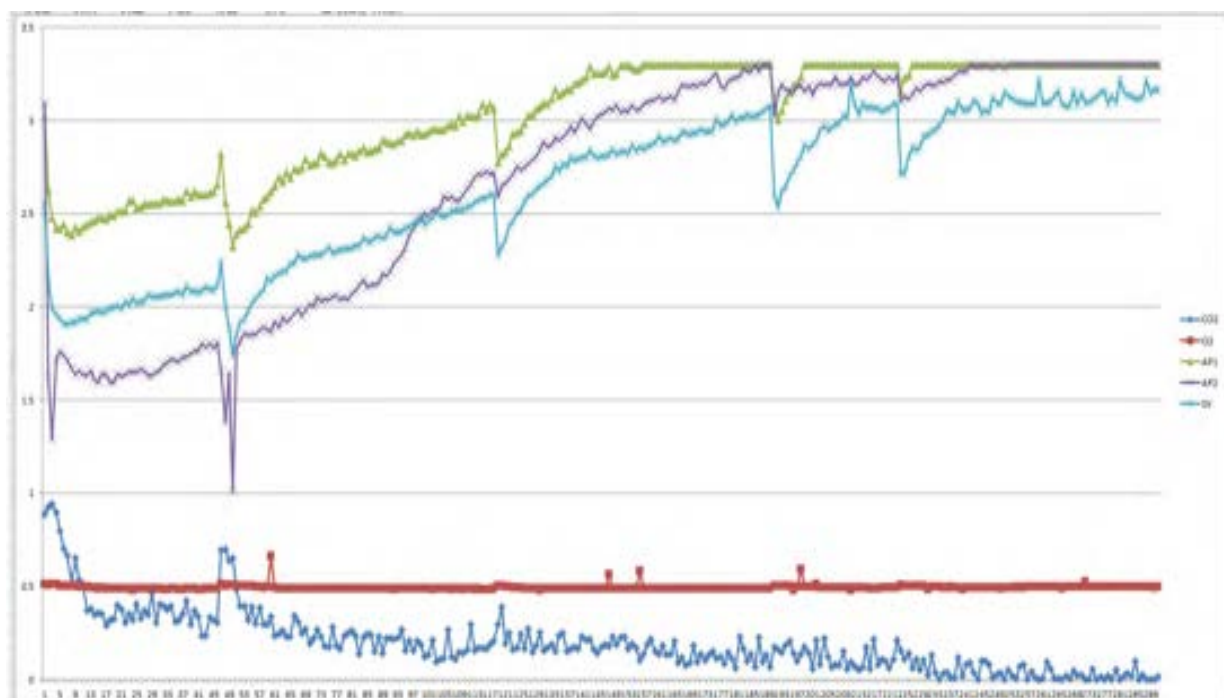


Figura 2.20: sensori Libelium, susine. Andamento di un nodo sensoriale per le susine con tempi di trasmissione di 1 ora. Si notino le aperture delle camera, le saturazioni dei sensori, la fluttuazione degli stessi.

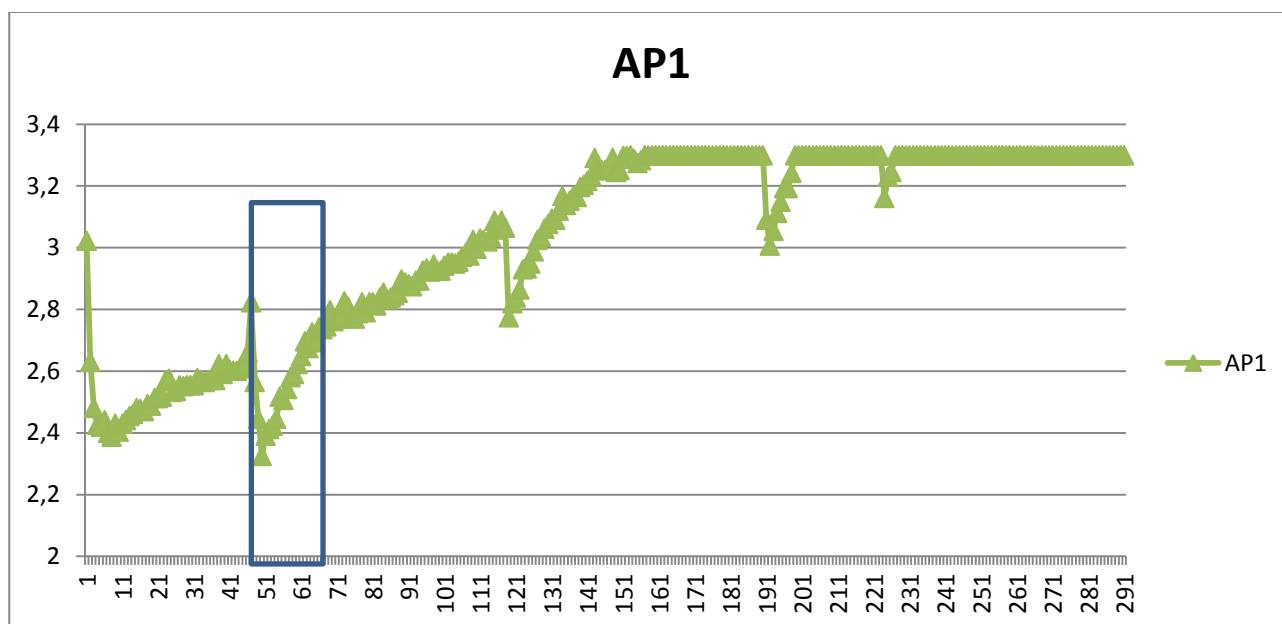


Figura 2.21: sensore AP1 Libelium, susine. Andamento del sensore AP1 di un nodo sensoriale per le susine con tempi di trasmissione di 1 ora. Il rettangolo indica il lasso temporale di 24 ore, periodo di recupero del livello di composti volatili dello spazio di testa.

E' infine emersa anche la necessità di una configurazione iniziale dei sensori e dei circuiti di controllo che eviti le saturazioni dei sensori, ma l'ottimizzazione della campagna sperimentale è in questo caso più difficile passando per la conoscenza anche se approssimativa della composizione analitica dello spazio di testa e della sua evoluzione temporale nel corso della campagna.

Per ottenere informazioni a questo proposito sono stati fatti prelievi giornalieri sia dello spazio di testa a 5°C che di quello a 15°C mediante opportuni sacchetti di Nalophan analizzati mediante gascromatografia entro poche ore.

Analisi effettuate con tecnica SPME, desorbimento termico e determinazione tramite GC/MS.

Dal punto di vista analitico, le susine sono caratterizzate da un profilo di emissione di sostanze organiche non particolarmente distintivo, sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo. L'aroma è dovuto sostanzialmente a piccole quantità di terpeni, insieme a esteri alchilici. Con il progredire dell'alterazione della qualità si nota un notevole incremento della fermentazione alcolica con conseguente produzione di esteri etilici di acidi grassi. Nel test a 5°C si evidenzia un aumento piuttosto regolare delle concentrazioni di etanolo, acetato di etile e metile, con un andamento più marcato per l'etanolo dopo il quarto giorno. Non sembra potersi evidenziare una transizione netta ad indicare un inizio chiaro di marcescenza o degradazione esterna della frutta, piuttosto un costante aumento della fermentazione internamente ai frutti stessi. Questo è confermato indirettamente dall'assenza di esteri indicatori quali acetato di butile o etil butanoato.

Sostanzialmente a 5°C le susine si disidratano e alterano progressivamente senza una apprezzabile marcescenza nell'intervallo di tempo osservato.

Il test a 15°C mostra, per i composti più abbondanti, un aumento molto marcato e praticamente immediato delle concentrazioni (concentrazioni decuplicate per l'acetato di etile e centuplicate per l'etanolo già dal primo giorno di analisi), ma che diventa estremo dopo circa una settimana: 2-3 ordini di grandezza rispetto all'inizio del test. Come anche nel test a 5°C, l'acetato di metile sembra seguire una cinetica differente, con incremento più consistente a partire dalla terza settimana.

Diversamente rispetto al test a 5°C, in questo caso fin dall'inizio delle analisi sono determinabili composti collegabili con la marcescenza dei frutti, con concentrazioni che hanno un incremento dapprima moderato per poi avere una netta impennata: l'andamento è perfettamente sovrapponibile con quello dell'acetato di

metile. Il fenomeno di alterazione sembra quindi essere caratterizzato dalla crescente produzione di alcoli diversi dall'etanolo e relativi esteri con gli acidi grassi anch'essi prodotti in quantità crescente. Vediamo in dettaglio quanto detto.

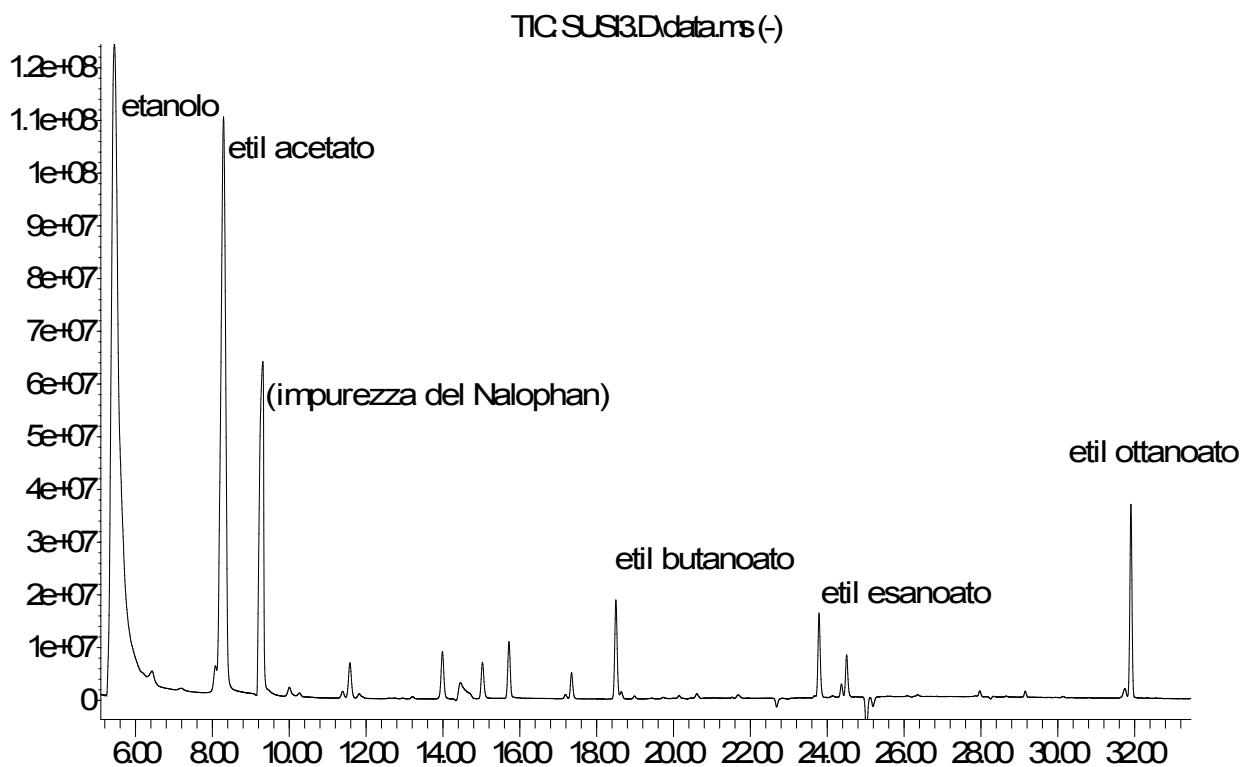
2.1.3 Caratterizzazione analitica spazio di testa susine

Le misure sono state effettuate su campioni prelevati in sacchetti di Nalophan ed analizzati entro poche ore. Analisi effettuata con tecnica SPME (fibra in Carboxen/PDMS), desorbimento termico e determinazione tramite GC/MS su colonna DB-624 (60m X 0.32mm X 1.8 μ m).

Dal punto di vista analitico, le susine sono caratterizzate da un profilo di emissione di sostanze organiche non particolarmente distintivo, sia dal punto di vista qualitativo che quantitativo.

L'aroma è dovuto sostanzialmente a piccole quantità di terpeni (limonene e p-cimene), insieme a esteri alchilici (soprattutto, acetati: acetato di etile, acetato di butile, acetato di esile). Con il progredire dell'alterazione della qualità si nota un notevole incremento della fermentazione alcolica con conseguente produzione di esteri etilici di acidi grassi (acetato di etile, butirrato di etile etc.).

Abundance



Time→

Figura 2.22: Meta-cromatogramma generato dalla differenza tra i cromatogrammi relativi alle emissioni di alcune susine conservate in busta di Nalophan a distanza di alcuni giorni a temperatura ambiente;

Si evidenziano così i composti maggiormente caratterizzanti le avvenute alterazioni. Da segnalare come limonene e p-cimene non solo non aumentino nel tempo, ma tendano ad una leggera diminuzione (picchi negativi intorno a 25 min) a testimoniare la perdita della "fragranza" del frutto.

Test a 5°C (P0)

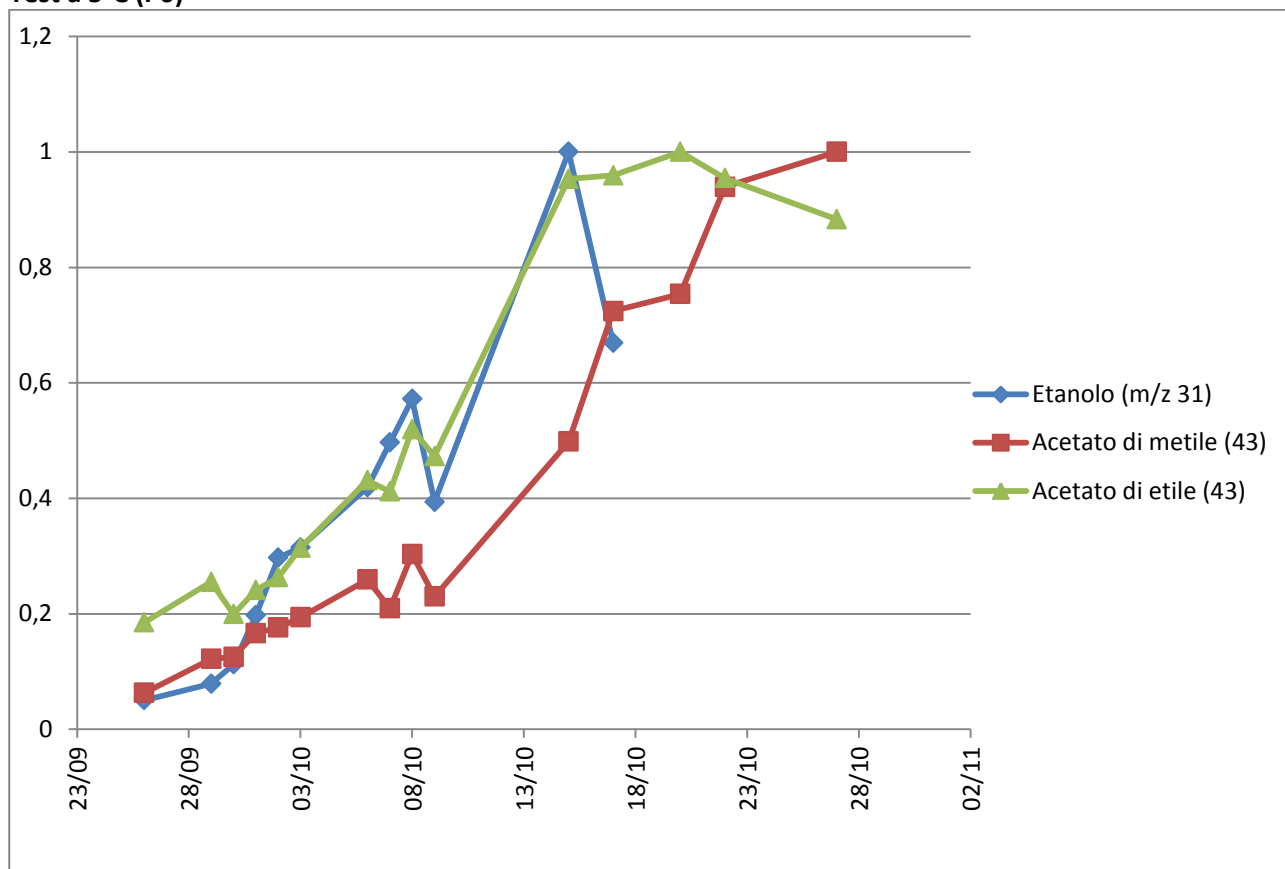


Figura 2.23: Andamento di alcuni composti durante il test a 5°C. L'ordinata è normalizzata rispetto al massimo di ogni singolo composto in modo da evidenziare la variazione nel tempo; non è pertanto un confronto di concentrazioni o quantità relative (es. l'acetato di metile è 1/5 – 1/10 rispetto all'acetato di etile).

Nel test a 5°C si evidenzia un aumento piuttosto regolare delle concentrazioni di etanolo, acetato di etile e metile, con un andamento più marcato per l'etanolo dopo il 30/09. Non sembra potersi evidenziare una transizione netta ad indicare un inizio chiaro di marcescenza o degradazione esterna della frutta, piuttosto un costante aumento della fermentazione internamente ai frutti stessi. Questo è confermato indirettamente dall'assenza di esteri indicatori quali acetato di butile o etil butanoato.

Sostanzialmente a 5°C le susine si disidratano e alterano progressivamente senza una apprezzabile marcescenza nell'intervallo di tempo osservato.

Limonene e p-cimene non possono dare indicazioni in quanto le loro concentrazioni in aria (molto elevate rispetto a quelle attese dalle emissioni caratteristiche delle susine) sono determinate dal materiale ligneo delle cassette (abete) come evidenzia il grafico seguente. Le oscillazioni delle concentrazioni sono dovute presumibilmente alle operazioni di apertura del frigorifero di test e si mantengono confinate entro un fattore di circa 2.

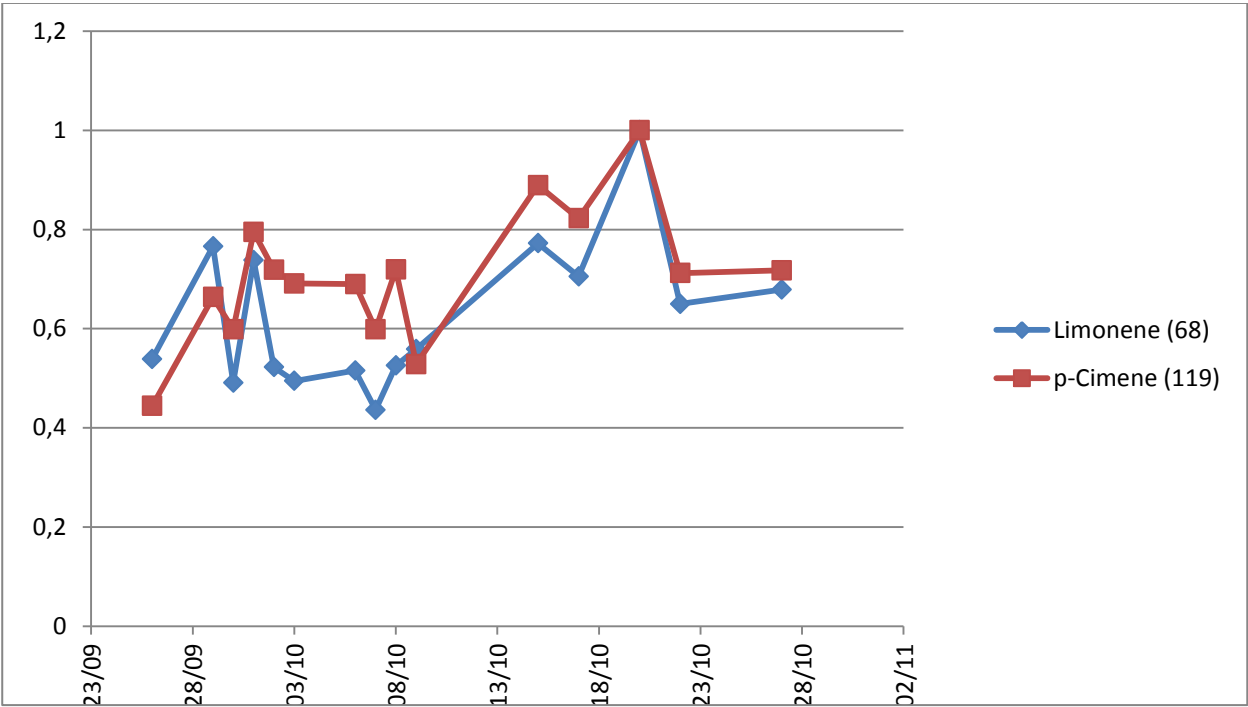


Figura 2.24: Andamento di limonene e p-cimene durante il test a 5°C. L’ordinata è normalizzata rispetto al massimo del singolo composto in modo da evidenziare la variazione nel tempo

Test a 15°C (P2)

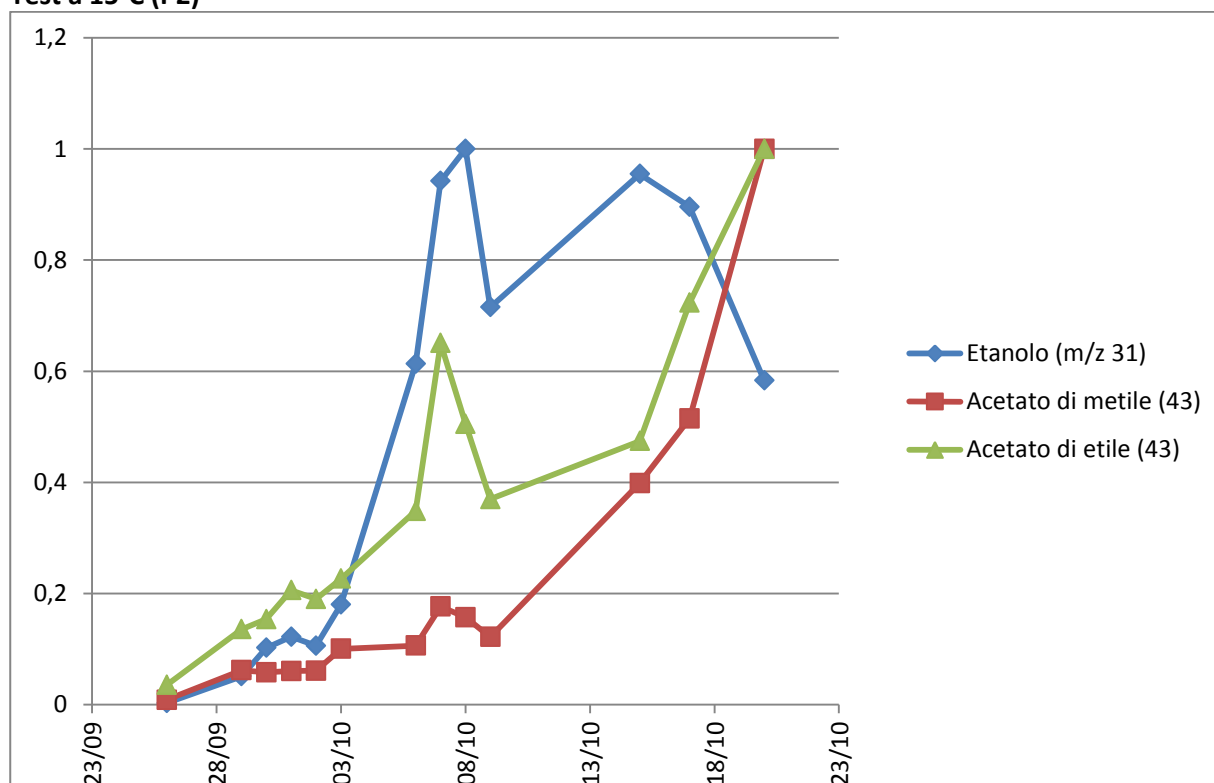


Figura 2.25: Andamento di alcuni composti durante il test a 15°C. L'ordinata è normalizzata rispetto al massimo di ogni singolo composto in modo da evidenziare la variazione nel tempo; non è pertanto un confronto di concentrazioni o quantità relative (es. l'acetato di metile è 1/10 – 1/20 rispetto all'acetato di etile).

Il test a 15°C mostra, per i composti più abbondanti, un aumento molto marcato e praticamente immediato delle concentrazioni (concentrazioni decuplicate per l'acetato di etile e centuplicate per l'etanolo tra il 26/09 ed il 29/09), ma che diventa estremo dopo 3/10: 2-3 ordini di grandezza rispetto all'inizio del test. Come anche nel test a 5°C, l'acetato di metile sembra seguire una cinetica differente, con incremento più consistente a partire dal 9/10.

Diversamente rispetto al test a 5°C, in questo caso fin dal 26/09 sono determinabili composti collegabili con la marcescenza dei frutti, con concentrazioni che hanno un incremento dapprima moderato (fino al 9/10) per poi avere una netta impennata dal 15/10 (probabilmente anche prima, ma mancano i campioni tra il 9/10 ed il 15/10): l'andamento è perfettamente sovrapponibile con quello dell'acetato di metile. Il fenomeno di alterazione sembra quindi essere caratterizzato dalla crescente produzione di alcoli diversi dall'etanolo (metanolo, butanolo, isobutanolo) e relativi esteri con gli acidi grassi anch'essi prodotti in quantità crescente.

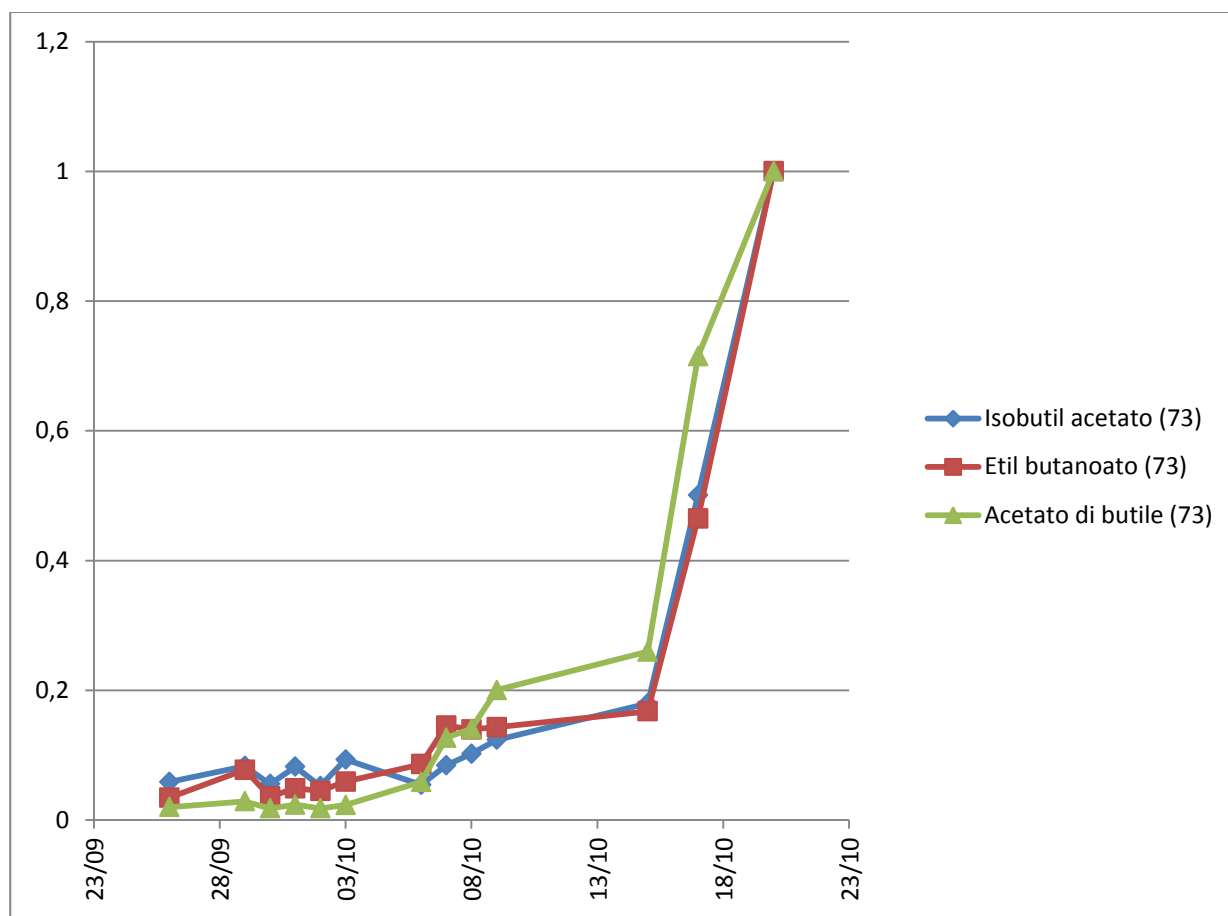


Figura 2.26: Andamento di alcuni composti durante il test a 15°C. L'ordinata è normalizzata rispetto al massimo di ogni singolo composto in modo da evidenziare la variazione nel tempo.

L'andamento di limonene e p-cimene è, in questo test, utilizzabile per valutare la “fragranza” dei frutti, in quanto che l'interferenza delle cassette in legno è trascurabile, come può evincersi dalla concentrazione 20-50 volte inferiore di a- e b-pinene rispetto al test a 5°C (nonostante l'effetto negativo della temperatura più alta).

2.2 Campagna sperimentale pere

In questa campagna sono stati eliminati i contenitori per definire lo spazio di testa lasciando quindi tutte le pere libere nelle tre zone termiche delle due celle refrigerate, mentre in laboratorio è stata utilizzata solo una leggera copertura in cellophane per “delimitare” lo spazio di testa [19-22].

I punti di prelievo per il PEN3 sono stati quindi così utilizzati: i primi due a diversa altezza nella camera Misa termalizzata a 5°C, altri due punti di misura nella zona separata da un setto che manteneva la temperatura intorno agli 11°C, un punto di prelievo nella camera Angelantoni a 15°C ed infine l'ultimo campionamento effettuato su pere mantenute a temperatura ambiente in laboratorio.

I nodi sensoriali, configurati come quelli ottimizzati energeticamente nella campagna precedente, sono stati 4, il primo posizionato sulle pere a 5°C, il secondo nella zona a 11°C, il terzo nella camera Angelantoni a 15°C ed infine l'ultimo posizionato sulle pere mantenute a temperatura ambiente in laboratorio.



Figura 2.27: Camera MISA, pere. Alcune immagini delle pere durante il posizionamento nella camera MISA.

2.2.1 Caratterizzazione mediante naso elettronico

Riproponiamo, così come fatto con le susine, alcune misure e elaborazioni significative ed emblematiche della sperimentazione effettuata on le pere.

Le condizioni di misura e le elaborazioni sono state fatte allo stesso modo delle susine descritte in precedenza. In particolare si considera un punto per ogni giorno alla stessa ora e preferibilmente nelle ore di primo mattino per non dipendere dalle condizioni di variabilità che possono esserci in laboratorio soprattutto a causa dell'apertura delle porte. Se infatti visualizziamo l'andamento dei sensori del PEN3 per

ogni punto di misura effettuato, si notano gli abbassamenti dei valori dei sensori dovuti alle aperture delle porte.

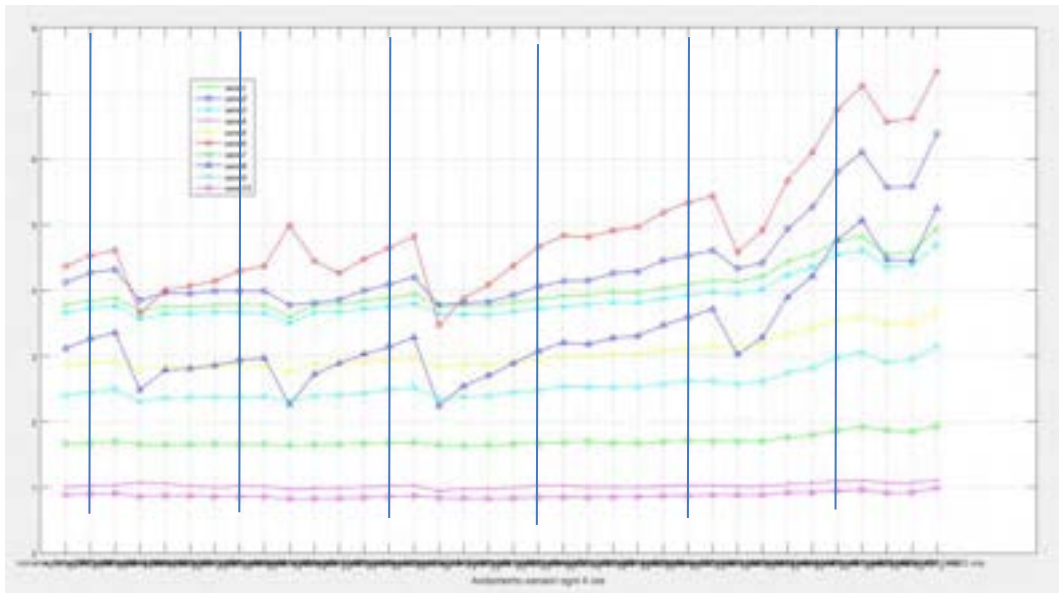


Figura 2.28: pere a 5 °C in camera, 1 campione ogni 4 ore. Le elaborazioni verranno eseguite tenendo conto dei campioni ogni 24 presi prima delle aperture delle porte (linee blu verticali)

Per eliminare tali variazioni, effettuiamo l'analisi prendendo un campione al giorno prima dell'apertura delle porte (linee blu verticali mostrate nella figura precedente). In tal modo il segnale viene "filtrato" dal "rumore" delle aperture delle porte.

Analizziamo le pere a 5 gradi tubo 0 in alto della Camera MISA.

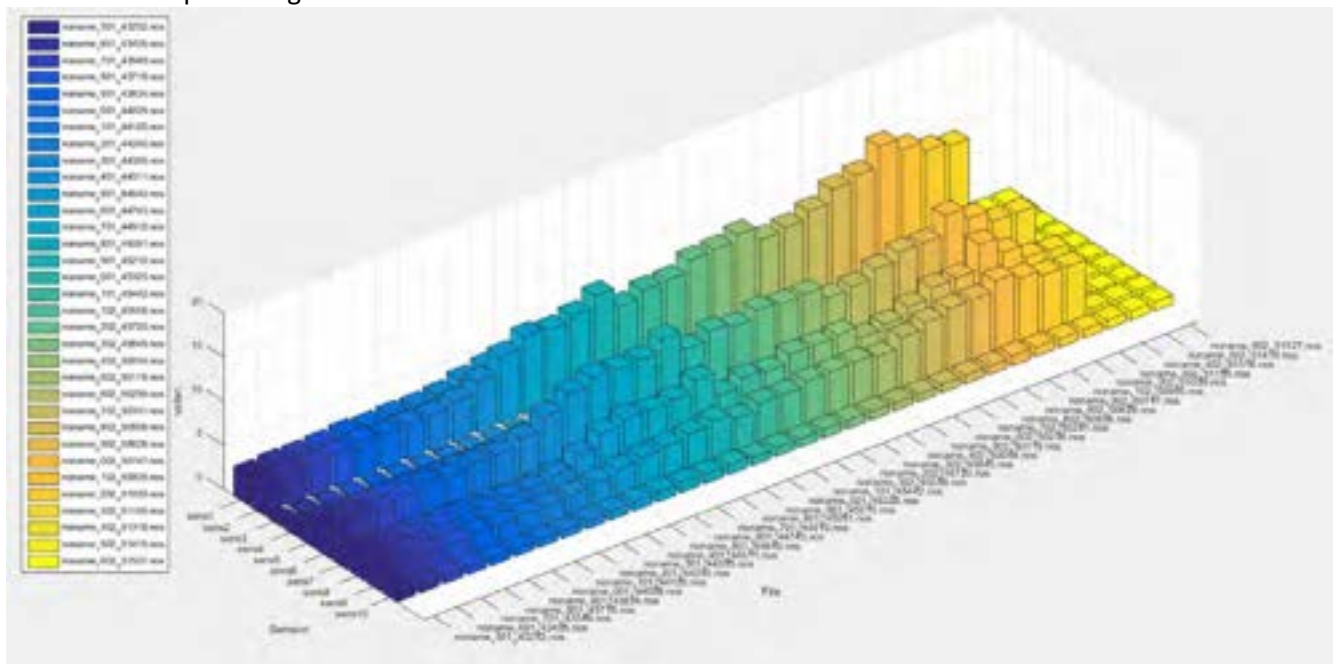
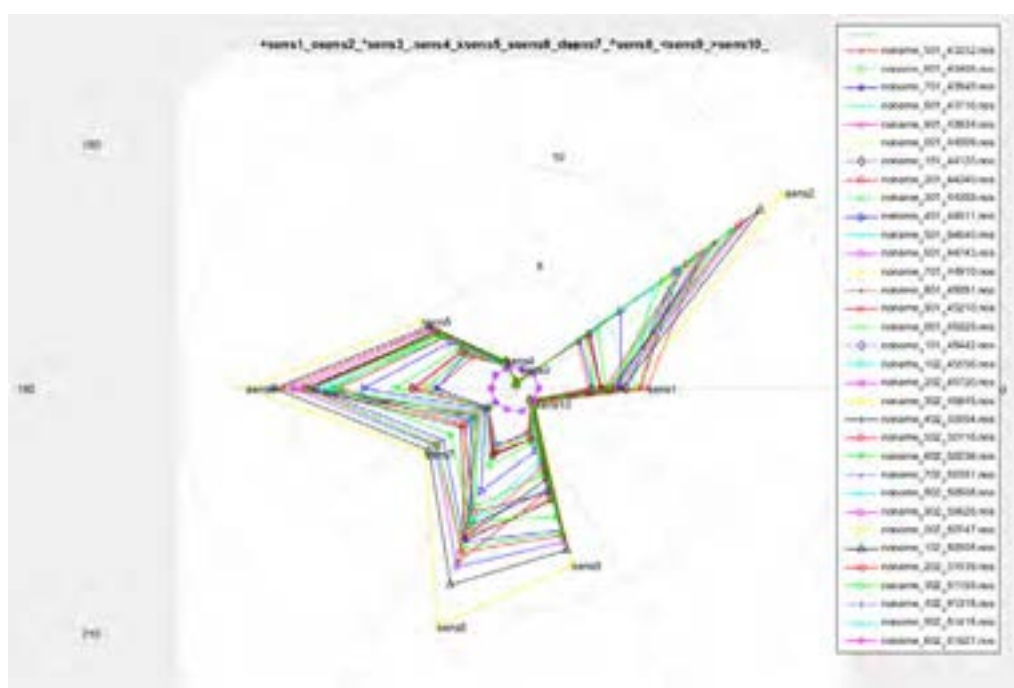
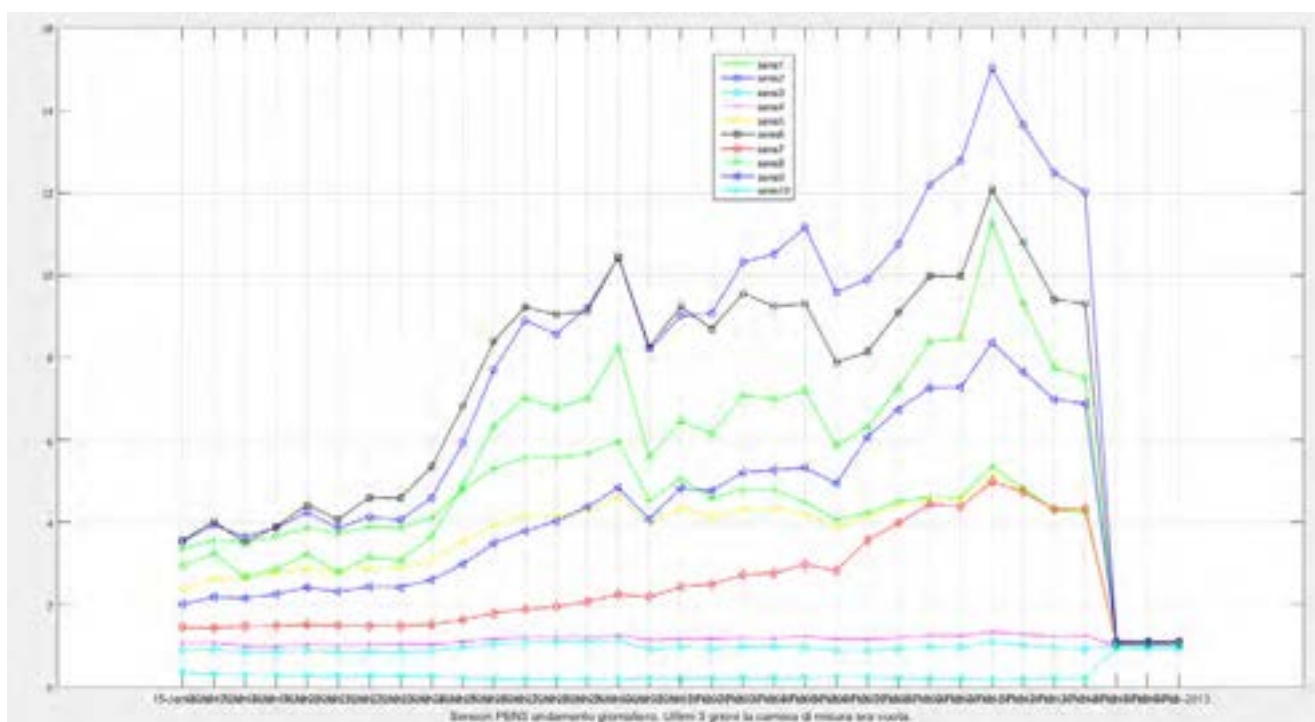


Figura 2.29: pere a 5 °C in camera. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Sull'asse delle ascisse vi sono i giorni (una misura per un giorno alla stessa ora).



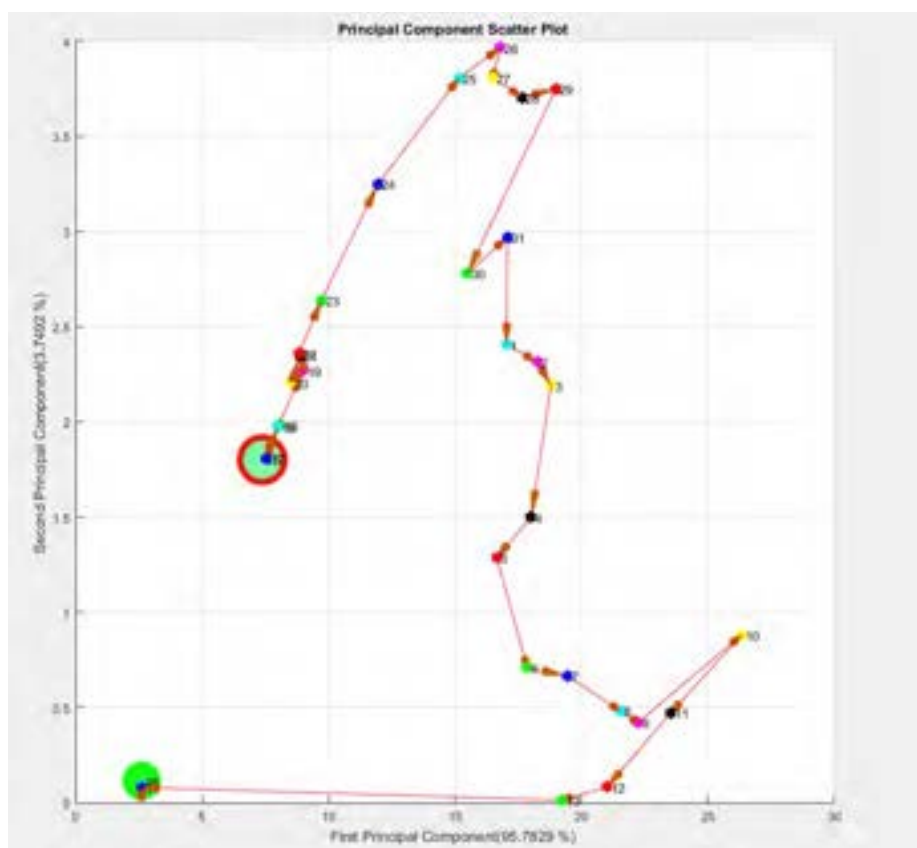


Figura 2.32: pere a 5 °C in camera. PCA. Il punto verde più grande con contorno rosso è il punto di partenza. I numeri indicano il giorno del mese. E' anche indicata la varianza delle componenti principali.

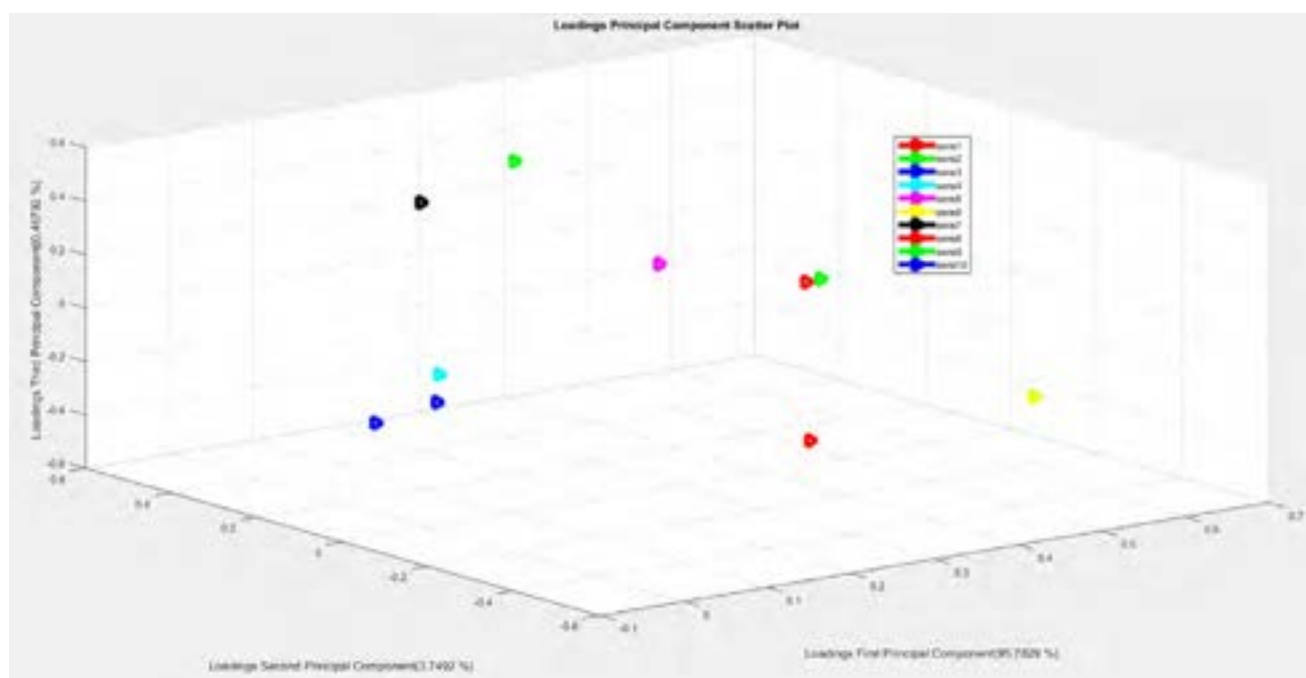


Figura 2.33: pere a 5 °C in camera. PCA. Loadings PCA plot. Il grafico mostra i pesi dei sensori.

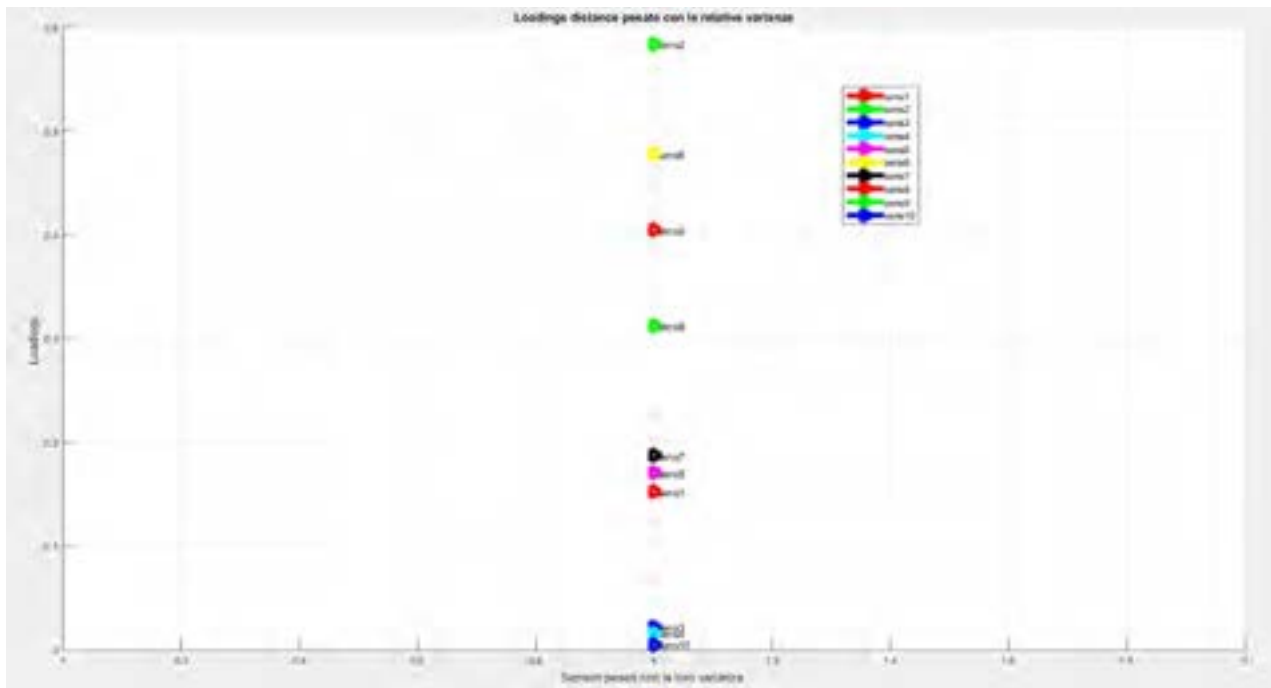


Figura 2.34: pere a 5 °C in camera. PCA. Loadings distance. Il grafico mostra il valore dei sensori in funzione della loro varianza.

Dal grafico precedente possiamo calcolare i sensori maggiormente significativi per le pere a 5 °C: 2 6 8 9 7 5 1.

Vediamo ora le pere a 11 gradi tubo 3 in basso, camera MISA.

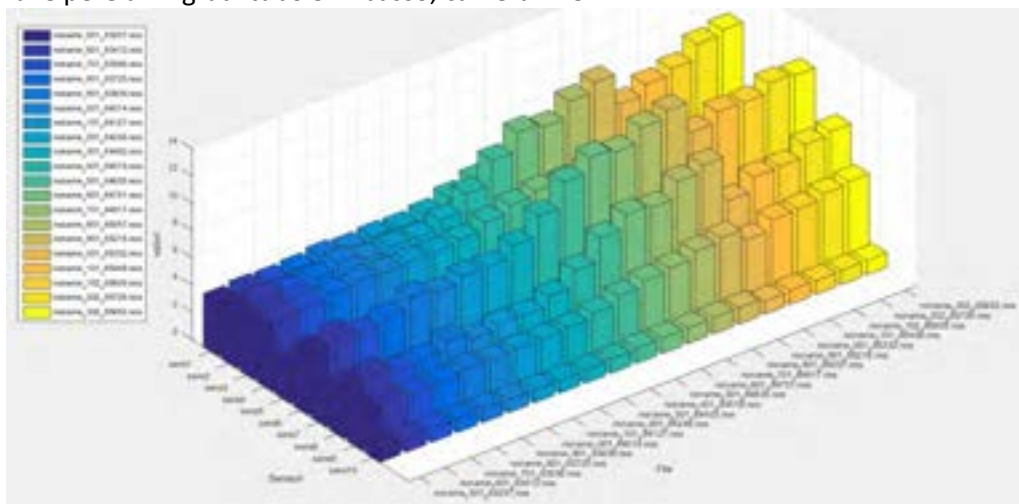


Figura 2.35: pere a 11 °C in camera. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Sull'asse delle ascisse vi sono i giorni (una misura per un giorno alla stessa ora).

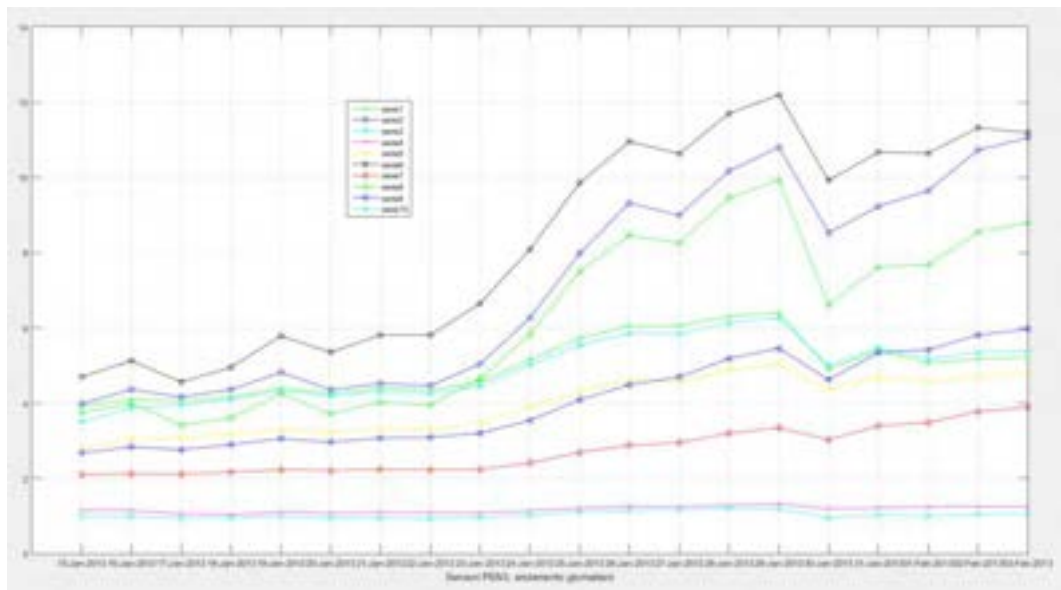


Figura 2.36: pere a 11 °C in camera. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Sull'asse delle ascisse vi sono i giorni (una misura per un giorno alla stessa ora). Differente visualizzazione.

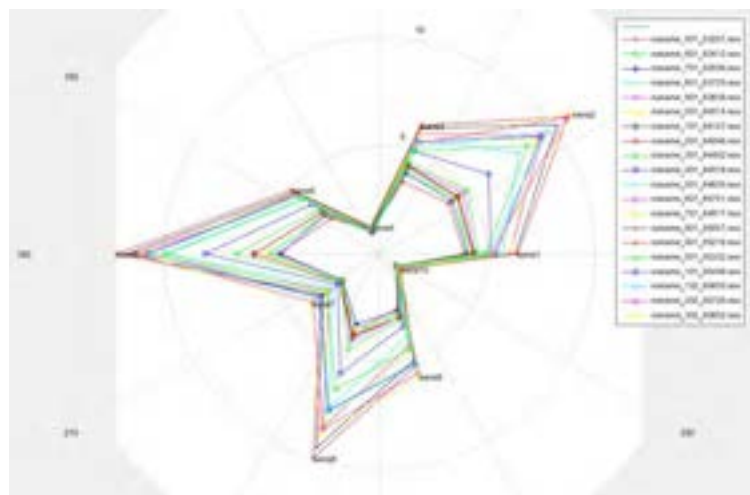


Figura 2.37: pere a 11 °C in camera. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Evoluzione dell'impronte sensoriali.

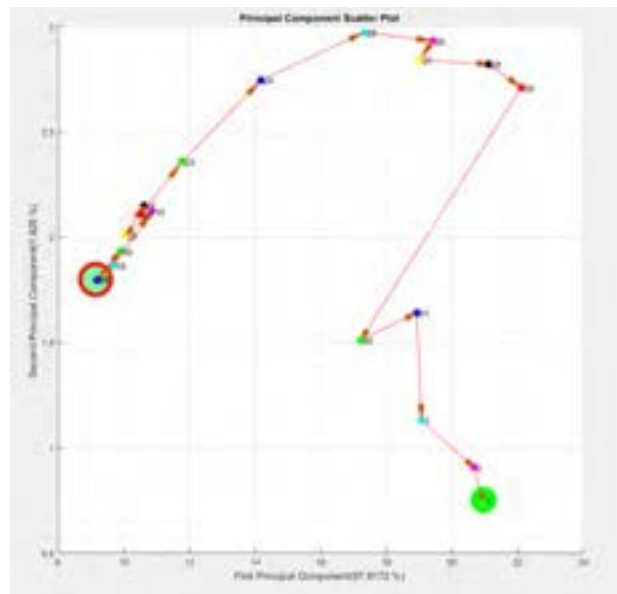


Figura 2.38: pere a 11 °C in camera. PCA. Il punto verde più grande con contorno rosso è il punto di partenza. I numeri indicano il giorno del mese. E' anche indicata la varianza delle componenti principali.

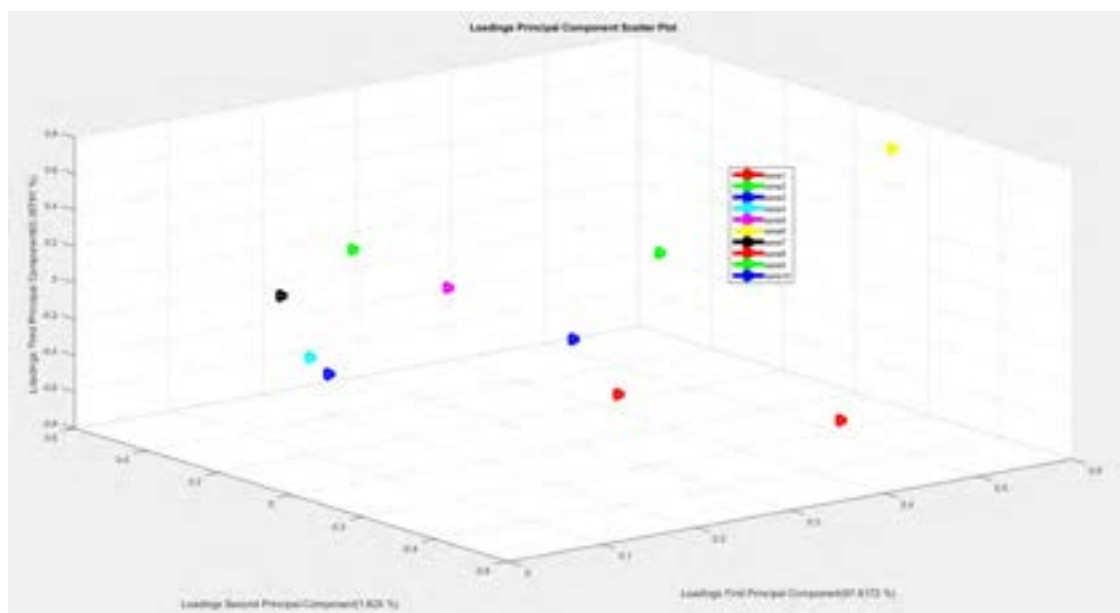


Figura 2.39: pere a 11 °C in camera. PCA. Loadings PCA plot. Il grafico mostra i pesi dei sensori.

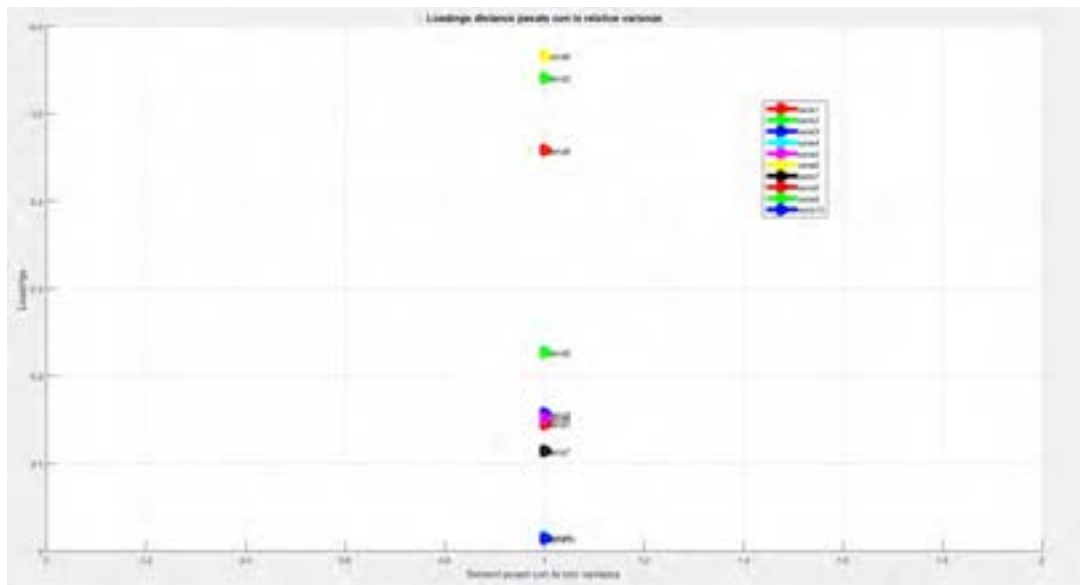


Figura 2.40: pere a 11 °C in camera. PCA. Loadings distance. Il grafico mostra il valore dei sensori in funzione della loro varianza.

Dal grafico precedente possiamo calcolare i sensori maggiormente significativi per le pere a 11 °C: 6 2 8 9 3 5 1.

Vediamo ora le pere a temperatura ambiente.

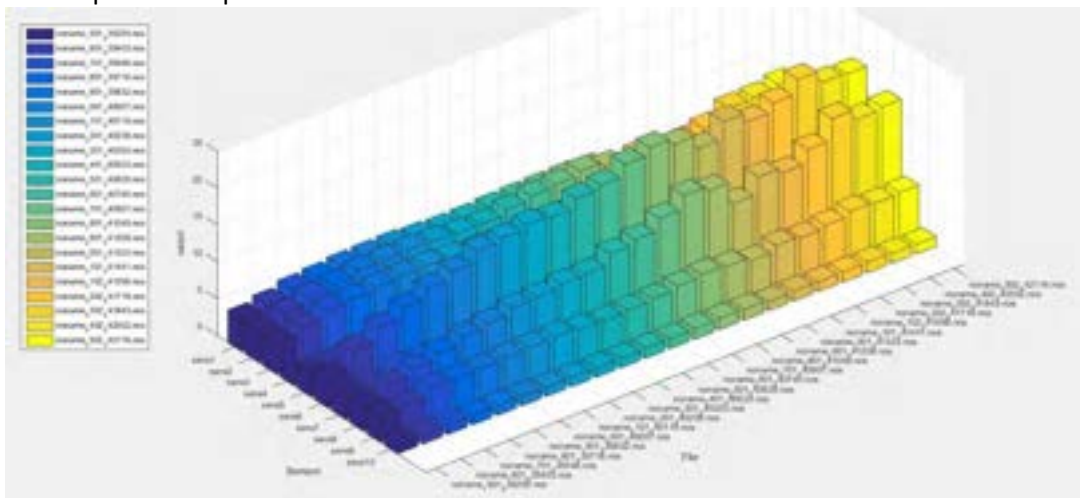


Figura 2.41: pere a T ambiente. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Sull'asse delle ascisse vi sono i giorni (una misura per un giorno alla stessa ora).

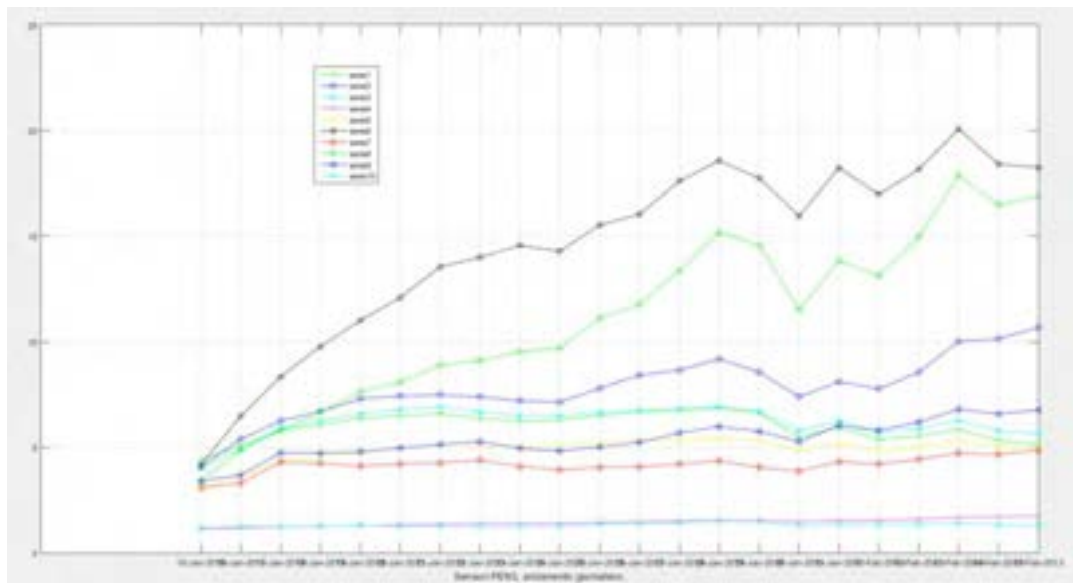


Figura 2.42: pere a T ambiente. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Sull'asse delle ascisse vi sono i giorni (una misura per un giorno alla stessa ora). Differente visualizzazione.

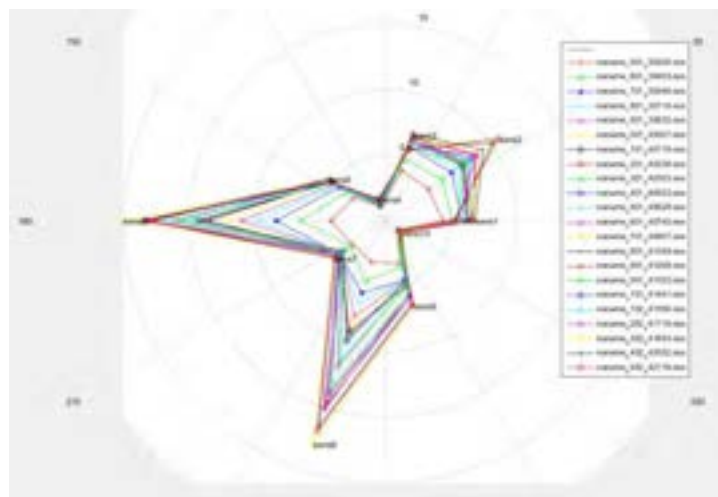


Figura 2.43: pere a T ambiente. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Evoluzione dell'impronte sensoriali.

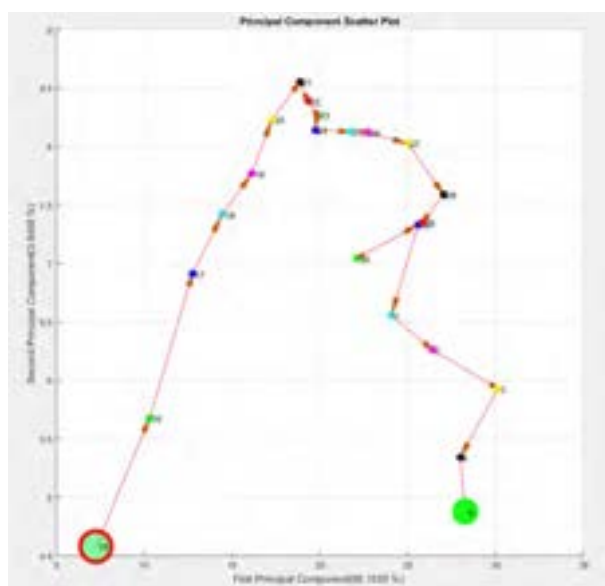


Figura 2.44: pere a T ambiente. PCA. Il punto verde più grande con contorno rosso è il punto di partenza. I numeri indicano il giorno del mese. E' anche indicata la varianza delle componenti principali.

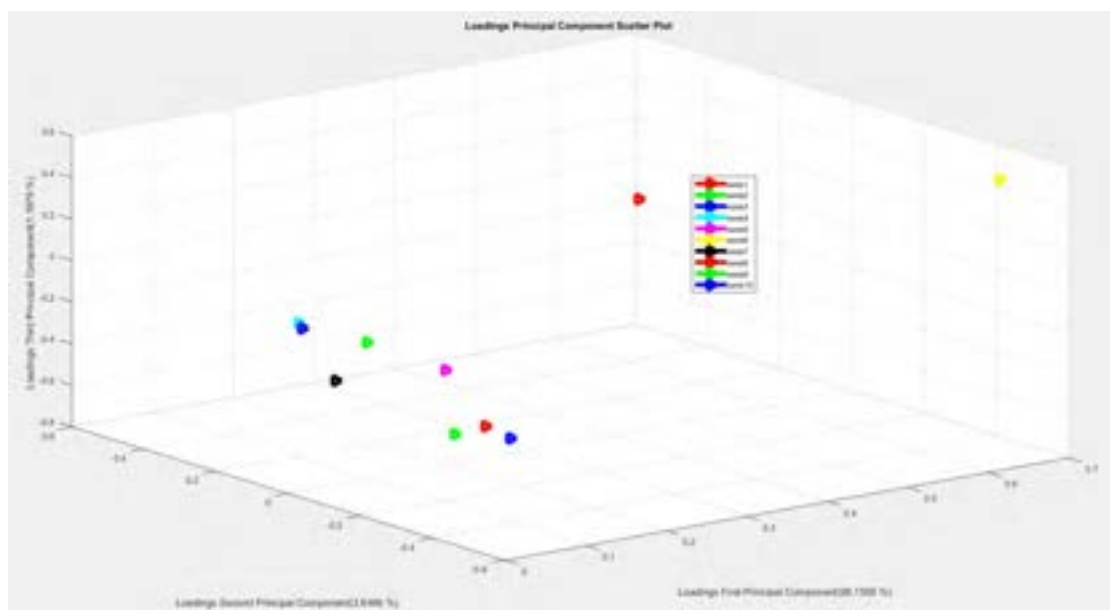


Figura 2.45: pere a T ambiente. PCA. Loadings PCA plot. Il grafico mostra i pesi dei sensori.

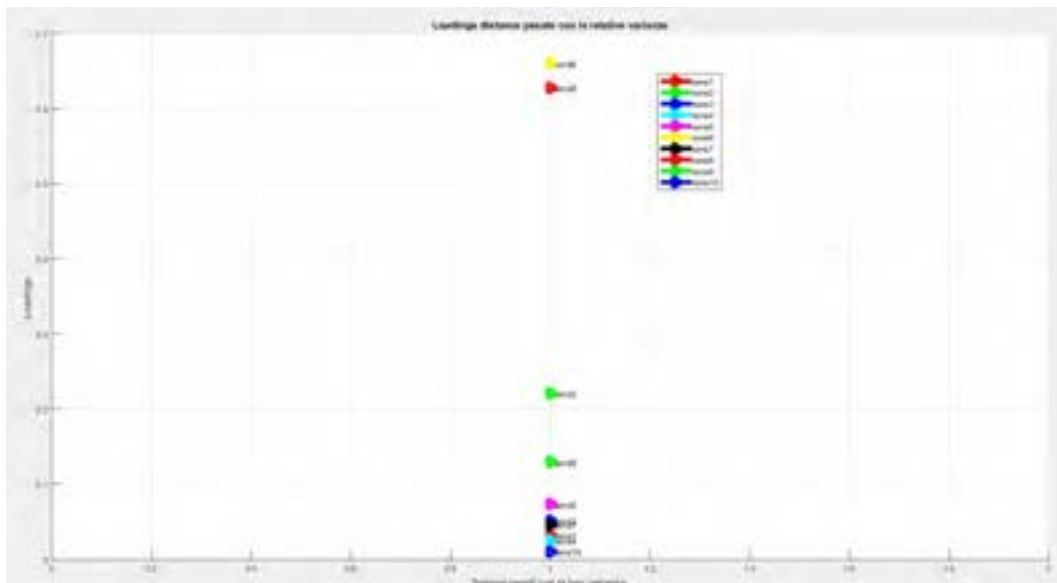


Figura 2.46: pere a T ambiente. PCA. Loadings distance. Il grafico mostra il valore dei sensori in funzione della loro varianza.

Dal grafico precedente possiamo calcolare i sensori maggiormente significativi per le pere a T ambiente: 6 8 2 9 5 3.

Per evidenziare quali siano le evoluzioni relative delle PCA, confrontiamo le PCA dei sensori del PEN3 in funzione della temperatura di conservazione.

Essendo la PCA legata alla varianza dei dati, maggiore è la varianza maggiore sarà l'escursione della relativa PCA. Analizzando le PCA, su tutti i giorni di misura, tra le PCA a 5 gradi, a 11 gradi, a 15 gradi e a T ambiente, si nota come l'evoluzione si ampli passando da basse alle alte temperature.

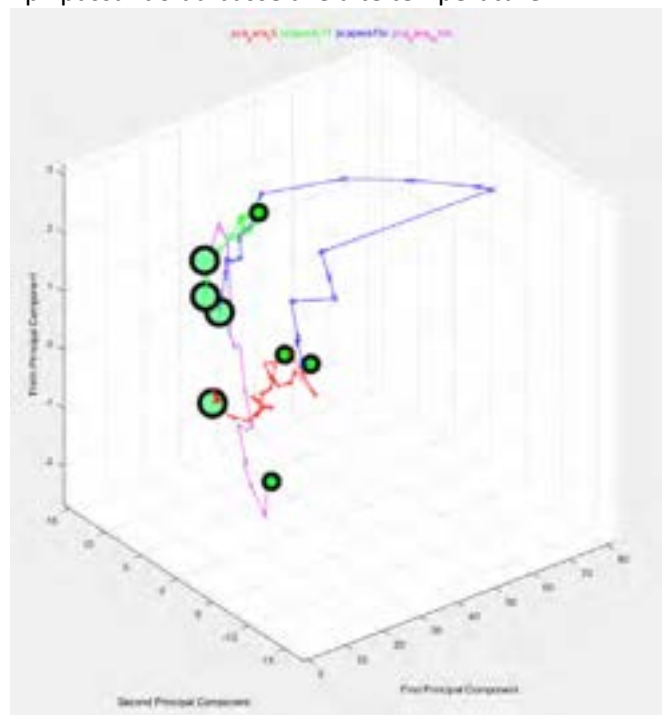


Figura 2.47: pere. Confronto, su tutti i giorni di misura, tra le PCA a 5 gradi, a 11 gradi, a 15 gradi e a T ambiente.

Le elongazioni sono maggiormente apprezzabili proiettando le PCA sulle prime due componenti maggiori.

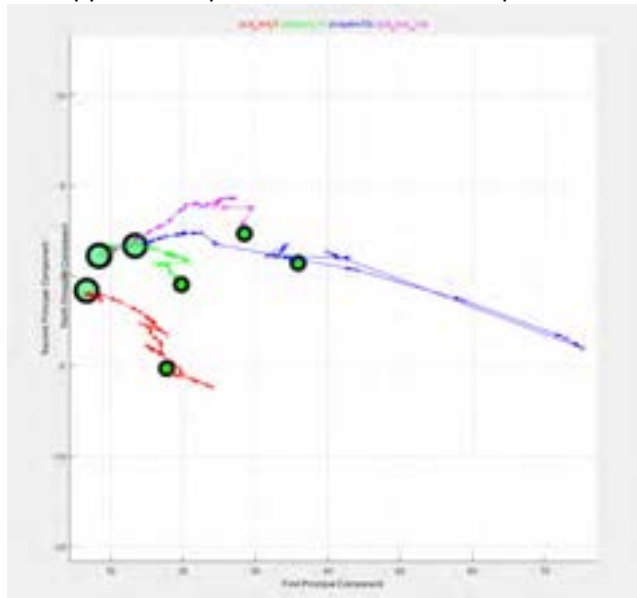


Figura 2.48: pere. Confronto, su tutti i giorni di misura, tra le PCA a 5 gradi, a 11 gradi, a 15 gradi e a T ambiente. Proiezione sulle prime due componenti principali.

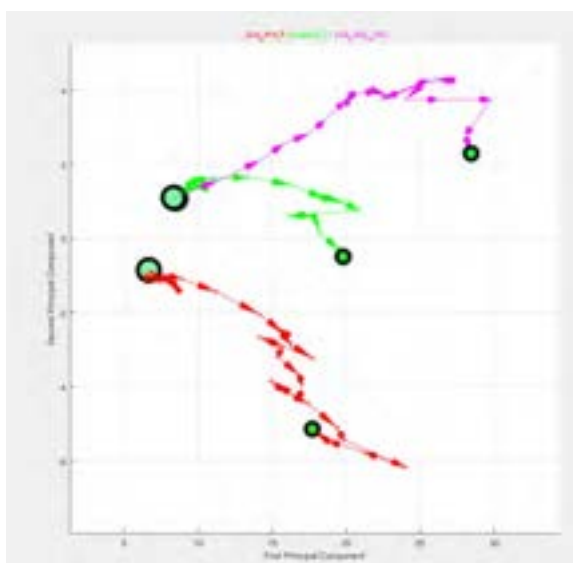


Figura 2.49: pere. Confronto, su tutti i giorni di misura, tra le PCA a 5 gradi, a 11 gradi e a T ambiente. Proiezione sulle prime due componenti principali

La differenza è evidente sulla terza componente principale (che dà maggiormente conto della composizione dei VOC):

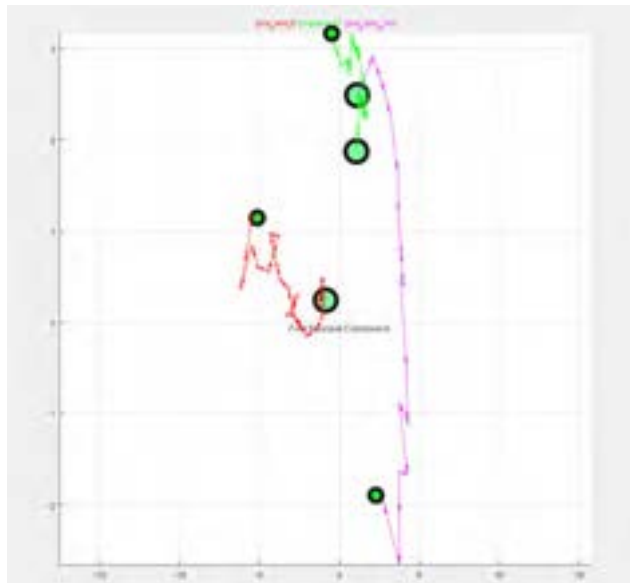


Figura 2.50: pere. Confronto, su tutti i giorni di misura, tra le PCA a **5 gradi**, a **11 gradi** e a **T ambiente**. Proiezione sulla seconda e terza componente principale.

Possiamo notare che gli andamenti per $T=5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T=11\text{ }^{\circ}\text{C}$ hanno tempi vicini (i gomiti delle PCA e l'andamento dei sensori è simile) mentre per la T ambiente i tempi si accorciano, i sensori si alzano, la composizione si differenzia con il sensore 2 che, a 15 gradi, si abbassa.

Le differenze sono maggiormente evidenti se analizziamo i primi 5 giorni di evoluzione.

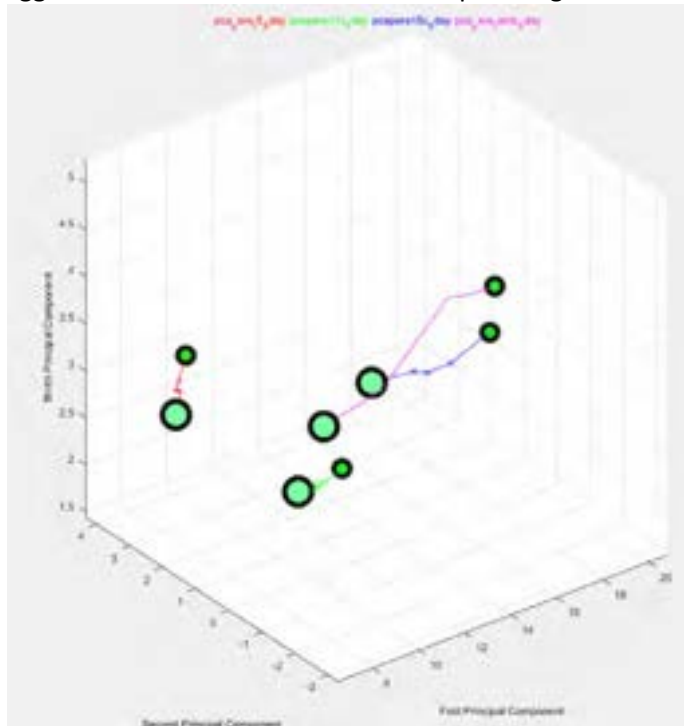


Figura 2.51: pere, PCA primi 5 giorni. Confronto, su primi 5 giorni di misura, tra le PCA a **5 gradi**, a **11 gradi**, a **15 gradi** e a **T ambiente**.

E poi i primi dieci:

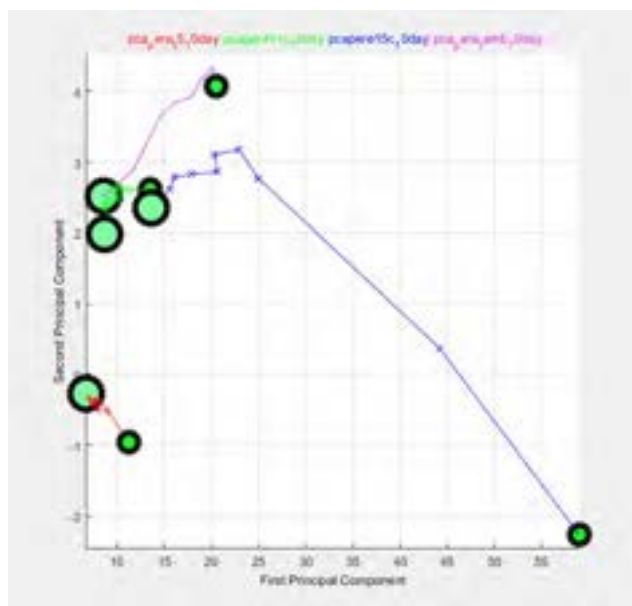


Figura 2.52: pere, PCA primi 10 giorni. Confronto, su primi 10 giorni di misura, tra le PCA a 5 gradi, a 11 gradi, a 15 gradi e a T ambiente.

Con l'elongazione della PCA a 15 gradi dovuta ad una anomalia di funzionamento della cella refrigerante che ha determinato un aumento di temperatura e un conseguente aumento dei VOC emessi e quindi dei segnali:

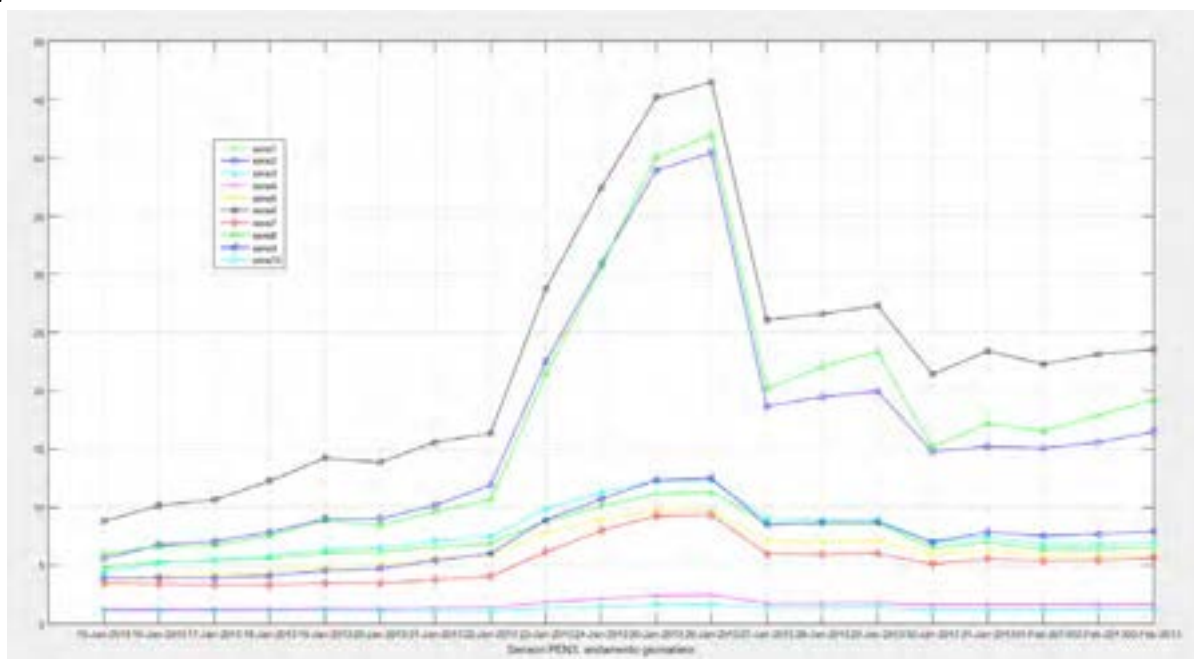


Figura 2.53: pere, segnali PEN3 a T ambiente. Anomalia di misura.

2.2.2 Caratterizzazione nodi sensoriali

I nodi sensoriali Libelium sono stati posizionati come di seguito indicati.

Nodo 1, MISA 5 gradi.

Nodo 2, MISA 11 gradi.

Nodo 3, Angelantoni a 15 gradi.

Nodo 4, T ambiente.

Il programma software di gestione dei sensori è stato opportunamente modificato per adattare i valori delle resistenze dei sensori e i valori degli stadi amplificatori per adattarli ai supposti valori dei composti emessi dalle pere, basandosi sull'esperienza precedente.

Mostriamo di seguito i valori dei sensori per ogni nodo utilizzato.

Nodo 1.

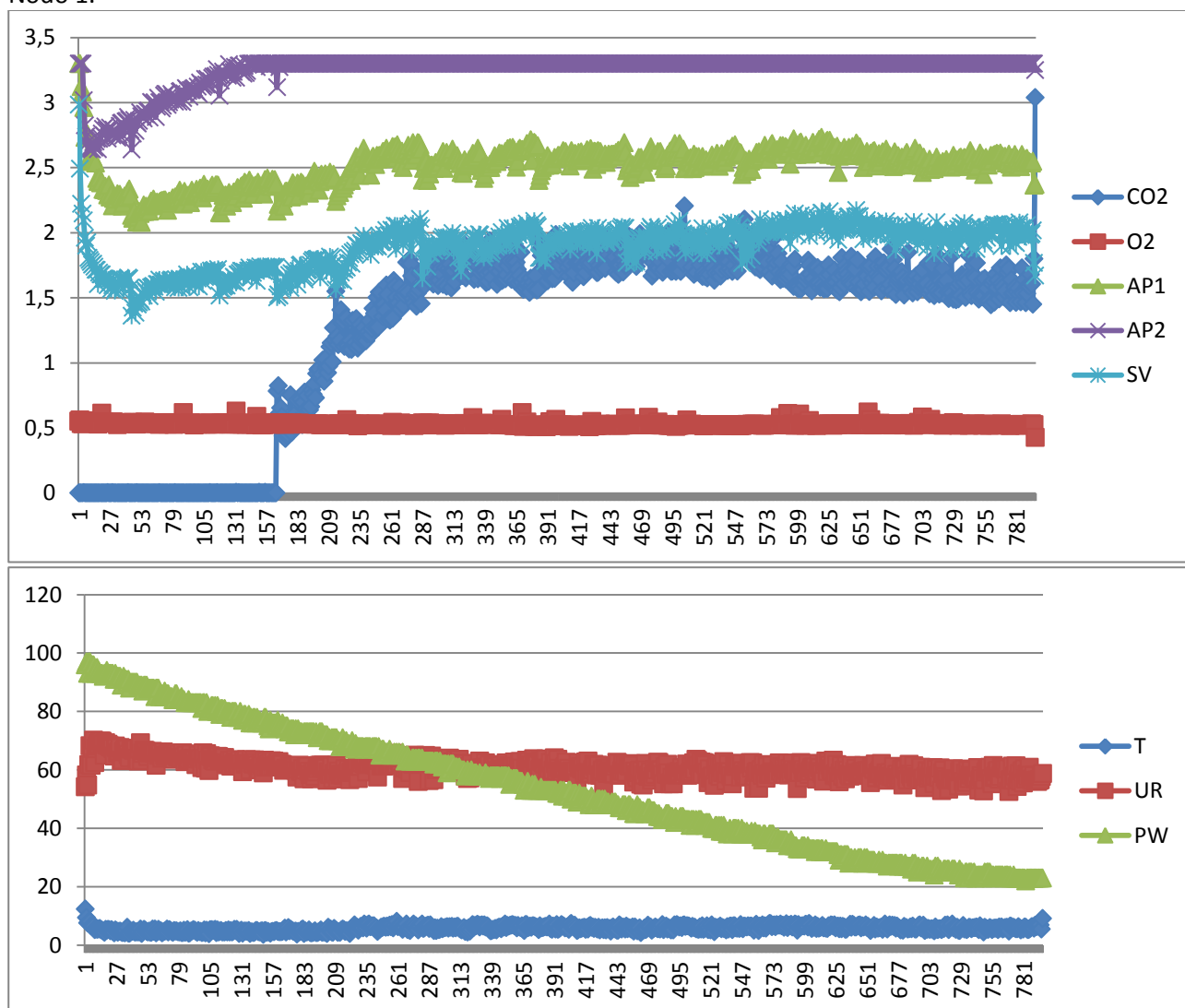


Figura 2.54: Nodo sensoriale 1, pere conservate a 5°C, acquisizioni effettuate con frequenza oraria per tutti i 7 sensori del nodo. La batteria dopo oltre un mese di misure ha utilizzato solo i 4/5 della sua carica.

Nodo 2.

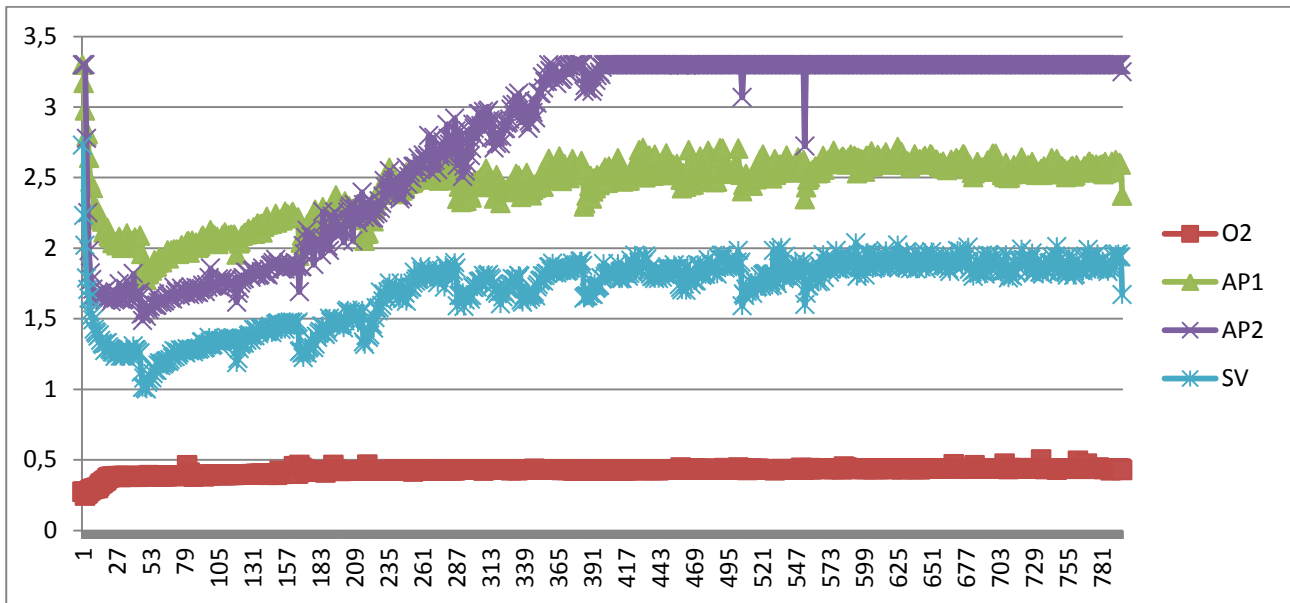


Figura 2.55: Nodo sensoriale 2, pere conservate a 11°C, acquisizioni effettuate con frequenza oraria per i 3 sensori aspecifici e per il sensore di ossigeno.

Nodo 3.

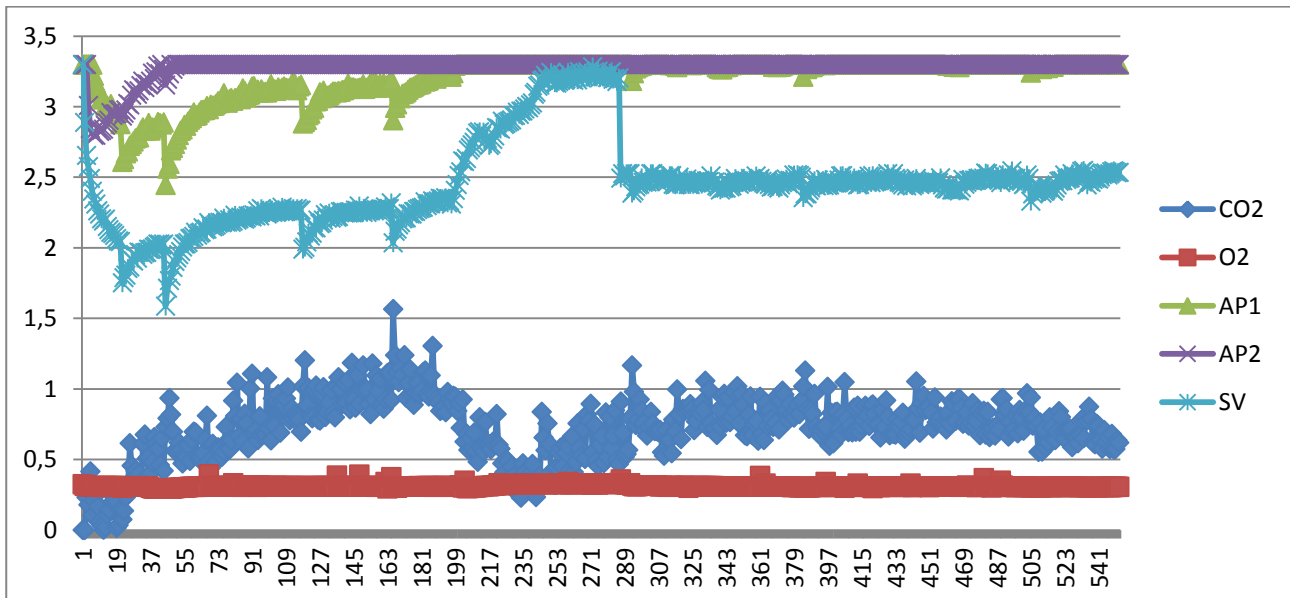


Figura 2.56: Nodo sensoriale 3, pere conservate a 151°C, acquisizioni effettuate con frequenza oraria per i 3 sensori aspecifici e per i sensori di ossigeno e anidride carbonica.

Nodo 4.

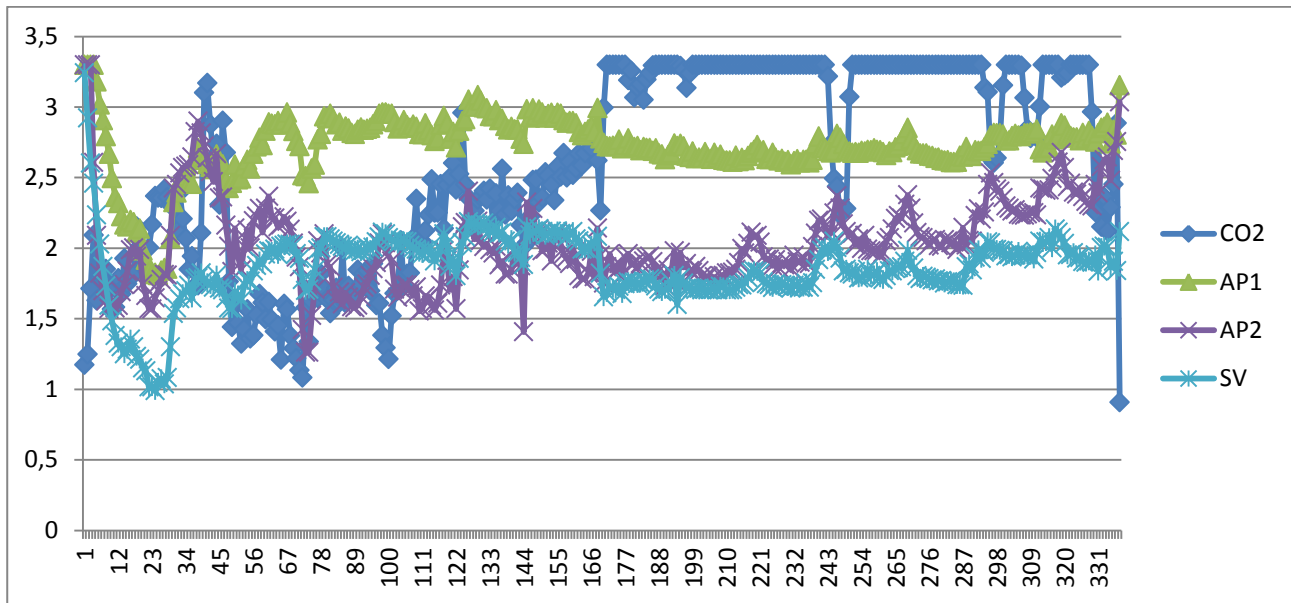


Figura 2.57: Nodo sensoriale 4, pere conservate a temperatura ambiente in laboratorio, acquisizioni effettuate con frequenza oraria per i 3 sensori aspecifici e per il sensore di anidride carbonica.

Dai grafici precedenti possiamo osservare quanto segue.

I dati misurati, sebbene siano mediati su più valori prima di essere trasmessi, sono estremamente variabili. Occorre mediare ulteriormente tali valori scegliendo opportunamente il numero di valori da mediare.

Se utilizziamo ad esempio 5 valori precedenti per effettuare la media otteniamo un grafico che segue quello originario eliminando le fluttuazioni inaccettabili e gli spike.

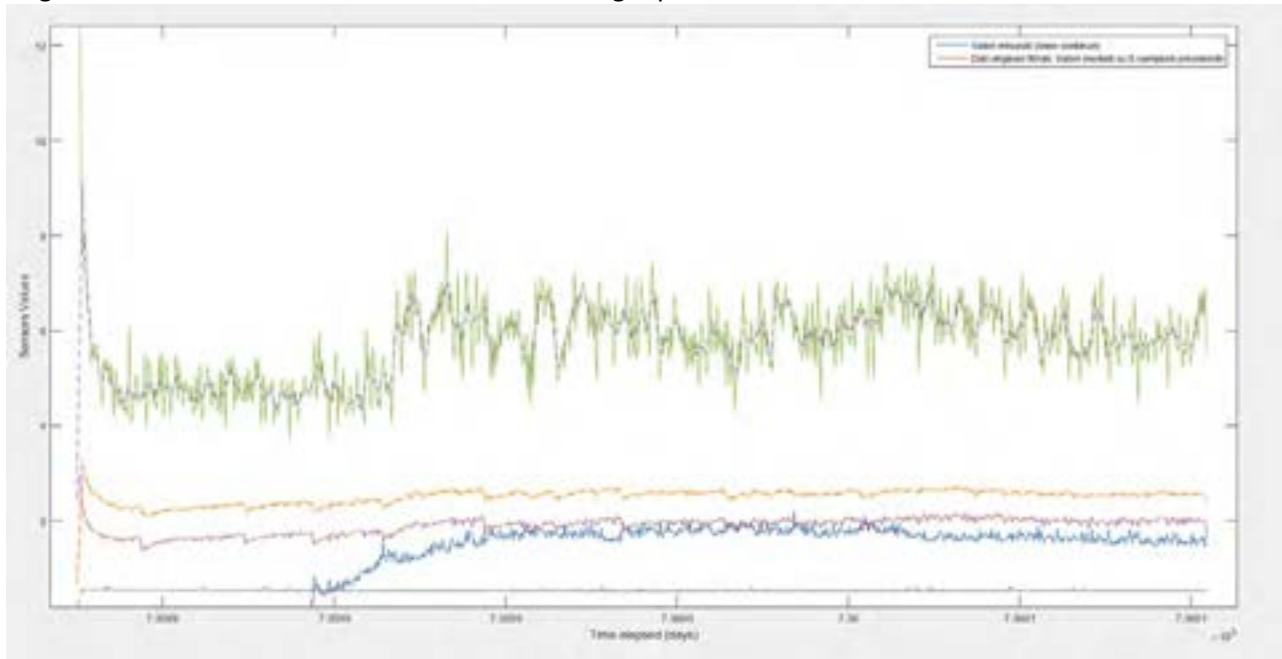


Figura 2.58: segnali Libelium sulle pere. Linee continue valori misurati. Linee tratteggiate valori mediati su 5 campioni precedenti.

Mentre con uno smoothing su 20 campioni precedenti eliminiamo ulteriormente le fluttuazioni ma si perde troppa informazione.

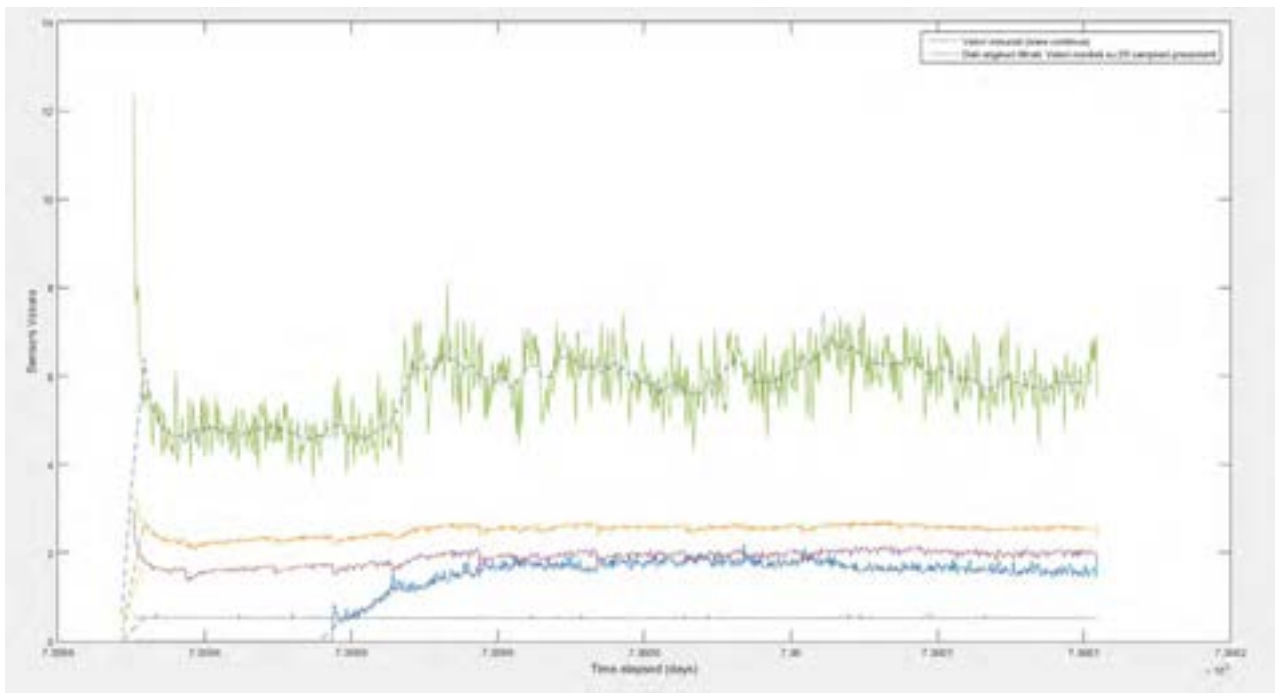


Figura 2.59: segnali Libelium sulle pere. Linee continue valori misurati. Linee tratteggiate valori mediati su 20 campioni precedenti.

Infatti nei momenti in cui si aprono le porte delle camere, i segnali si abbassano ed utilizzando la media dei 20 campioni precedenti tali aperture sono nascoste appunto dalla media.

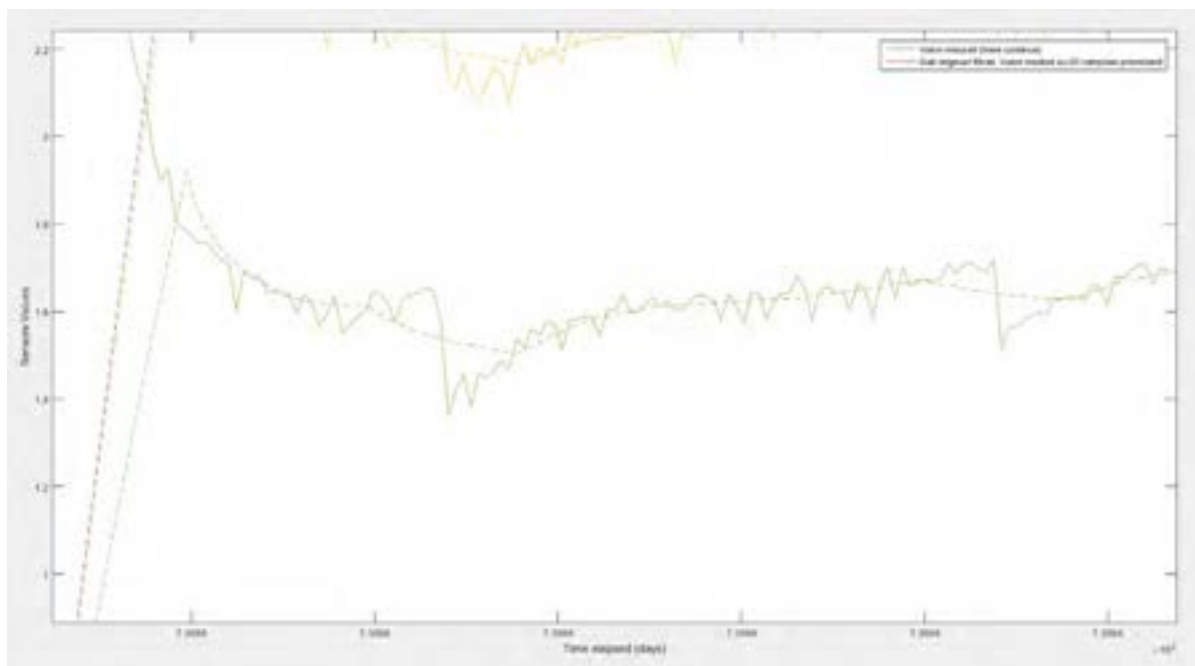


Figura 2.60: segnali Libelium sulle pere. Linee continue valori misurati. Linee tratteggiate valori mediati su 20 campioni precedenti. Particolare che evidenzia la perdita di informazione: i valori non seguono l'apertura del portellone della camera MISA.

E' necessario allora un trade off tra smoothing e perdita di informazione. Fissiamo definitivamente a 5 (ore) il valore per fare le medie dei valori precedenti dei sensori.

Occorre però anche decimare il segnale per allinearci con le misure del PEN3. Sincronizzandoci allora con lo step temporale delle analisi effettuate con il naso elettronico PEN3, pari ad 1 giorno, prendiamo un campione al giorno, cioè un campione ogni 24, ottenendo un segnale confrontabile con quello del Pen3.

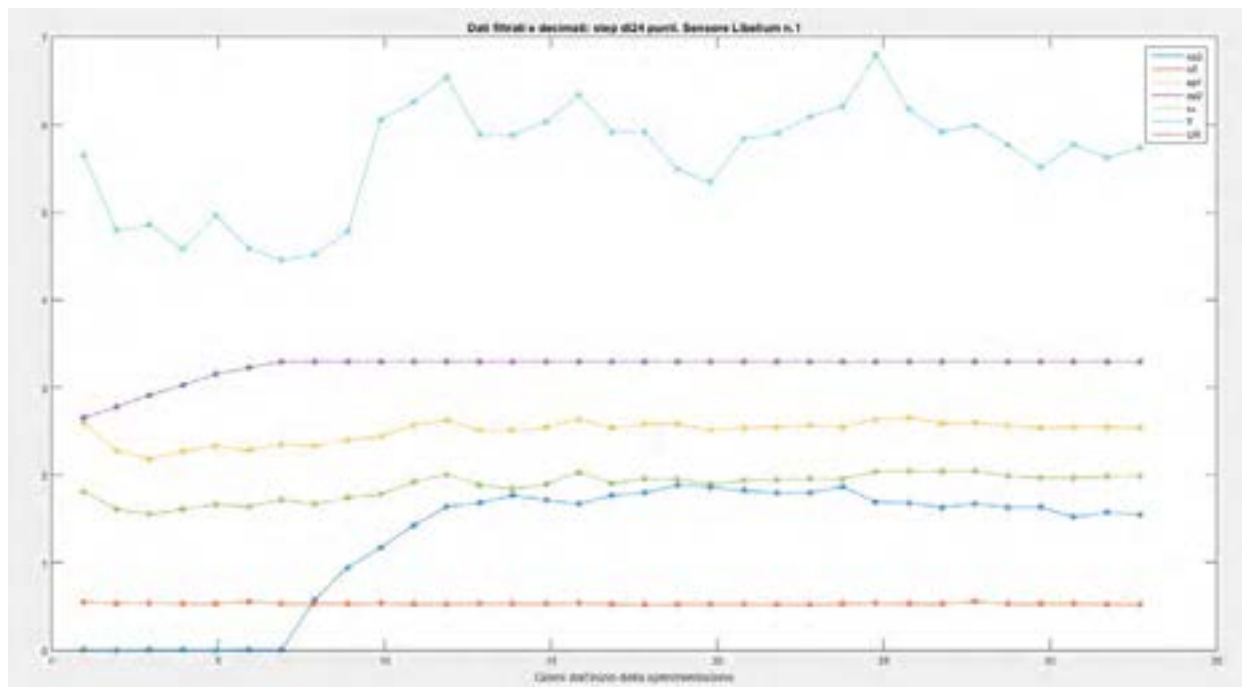


Figura 2.61: segnali Libelium sulle pere. Risultato della media su 5 campioni precedenti e della decimazione di valore 24.

Utilizzando tale metodologia ed utilizzando tutti i sensori disponibili sui nodi Libelium mostrati nella figura precedente, oltre al sensore di umidità non mostrato per facilità di visualizzazione (7 sensori in totale), otteniamo un andamento della PCA non ottima, oscillante soprattutto nella parte iniziale a causa della repentina variabilità dei segnali AP1 e SV e delle oscillazioni del sensore di temperatura e più definita nella parte finale ma soprattutto a causa delle saturazioni del segnale AP2.

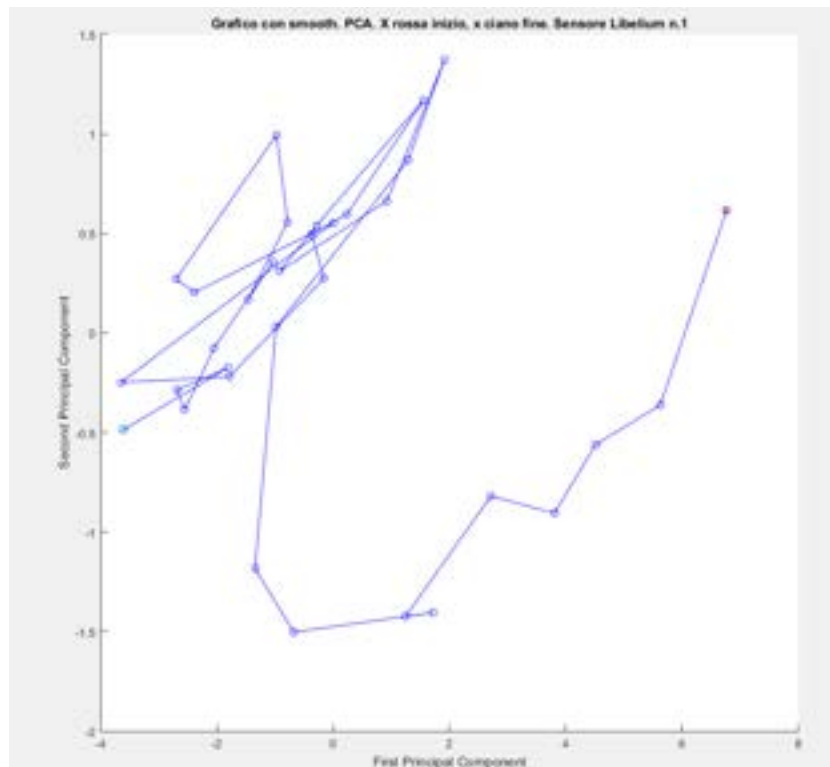


Figura 2.62: PCA, pere. Andamento della PCA utilizzando 7 sensori e con media su 5 campioni precedenti e decimazione di valore 24.

Nel caso facessimo le analisi considerando solo i 3 sensori SV, AP1 e AP2 otterremmo un miglioramento della PCA.

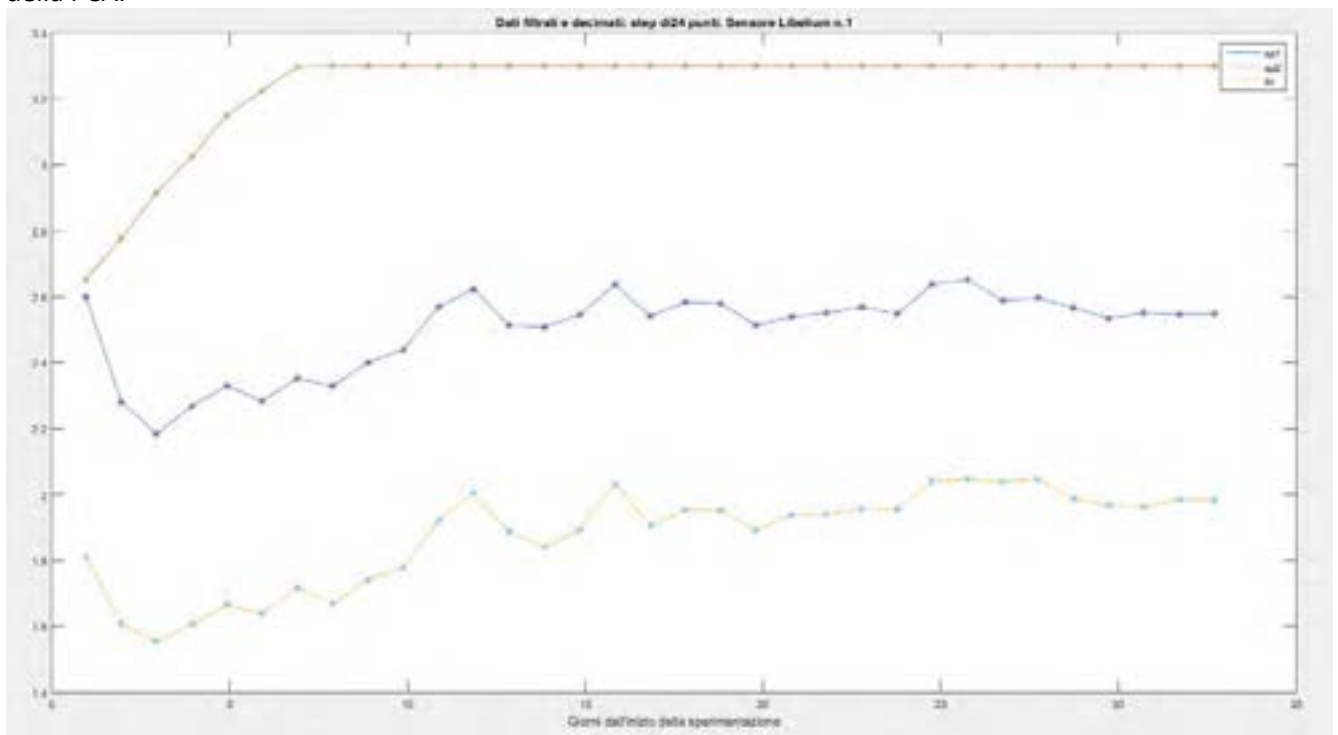


Figura 2.63: segnali Libellium di AP1, AP2, SV sulle pere.

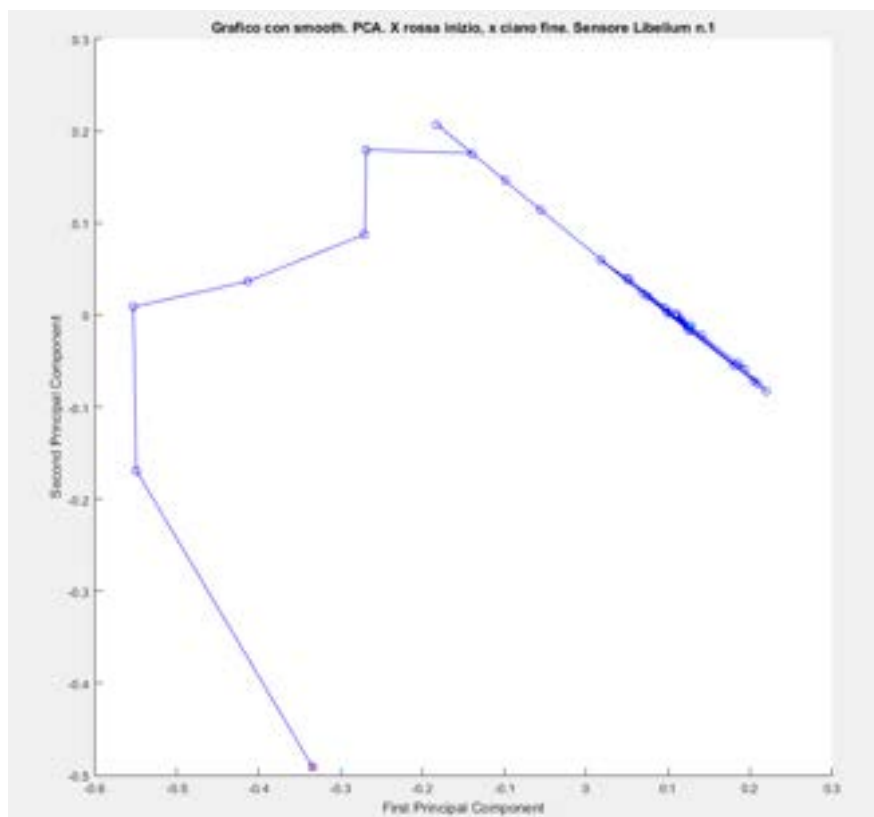


Figura 2.64: PCA sulle pere. Andamento della PCA utilizzando 3 sensori AP1, AP2, SV.

Il grafico della PCA risulta migliorato ma, dal momento della saturazione AP2 in poi, le rilevazioni risultano inficiate.

Fondamentale è allora determinare i parametri ottimi di configurazione dei sensori per ogni tipologia di frutti analizzati.

Inoltre, per migliorare le misure, sarebbe opportuno trasmettere solo i dati già mediati su tempi sufficientemente lunghi.

2.2.3 Caratterizzazione analitica spazio di testa

Nel corso della campagna effettuata sulle pere, sono state eseguite misure del contenuto di etilene e di CO₂ ampiamente utilizzati per il monitoraggio dei frutti [23-25].

Il misuratore di etilene in dotazione ai laboratori ENEA è l'EDT-300 della Sensor Sense: il sistema permette di fare misurazioni real time ed ha una limite di 0.3 parti per miliardo in volume (ppbv).



Figura 2.65: Caratteristiche dell'EDT-300, Sensor Sense Ethylene detector.

- real time measurements
- 0.3 ppbv detection limit and a time resolution of 5 seconds
- Detection range 0-5 ppmv
- Gas flow rate 0.25-5 l/h
- Noise Level (2σ) 0.3 ppbv
- Accuracy <1% of value or 0.3 ppbv, whichever is larger

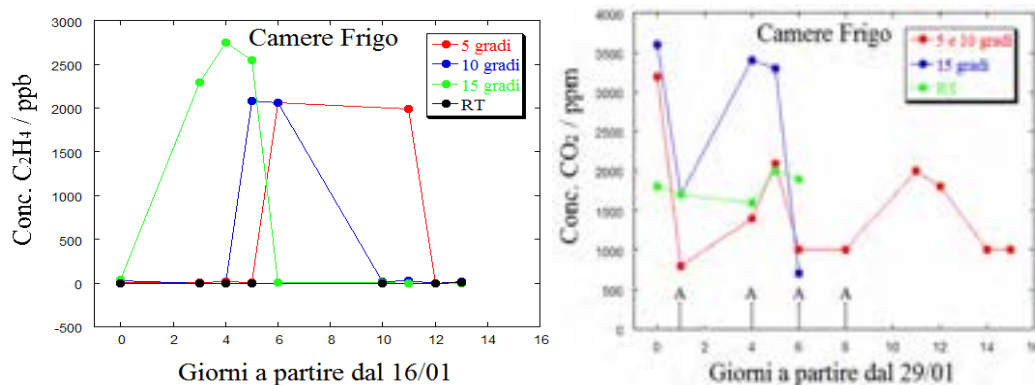


Figura 2.66: Etilene-CO₂. Evoluzione temporale della concentrazione di etilene (misurata mediante SensorSense EDT-300) e di anidride carbonica (analizzatore NDIR per CO₂ della ETG) con le varie temperature di stoccaggio.

Le misure di etilene, comparate alle misure del naso elettronico PEN3, hanno permesso di evidenziare come, in frutti climaterici, come nel caso delle pere, qui mostrato, ci sia un nesso tra emissione dell'etilene e variazione dei segnali del naso elettronico PEN3 (ci sono circa 2 giorni di ritardo del naso elettronico rispetto al picco di emissione dell'etilene), con spostamento del picco in funzione della temperatura della sperimentazione: a temperature di stoccaggio maggiori il picco avviene prima e con maggiore intensità.

Sono state inoltre effettuate ulteriori Misure Analitiche di Etilene e CO₂ in contenitori chiusi del volume di 3 litri.

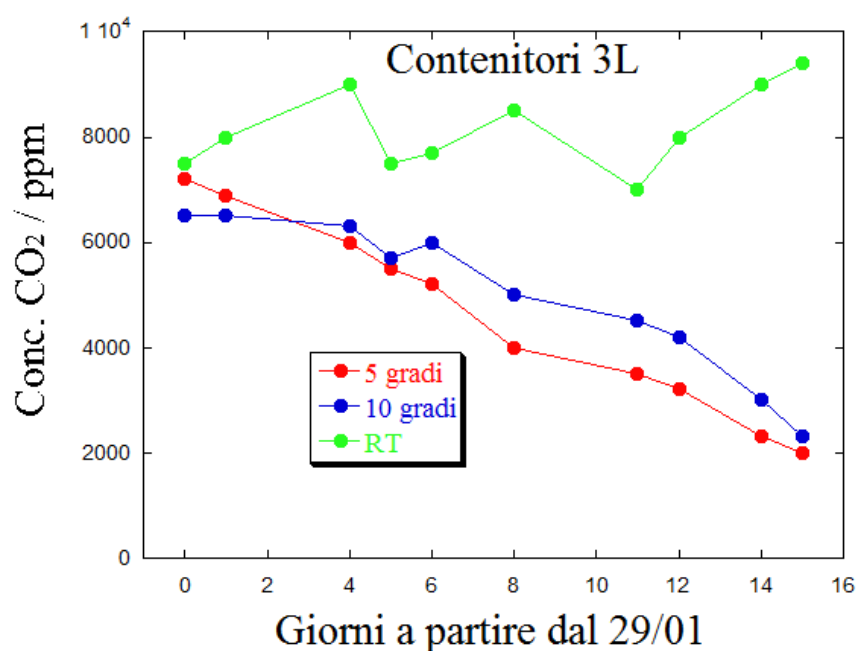


Figura 2.67

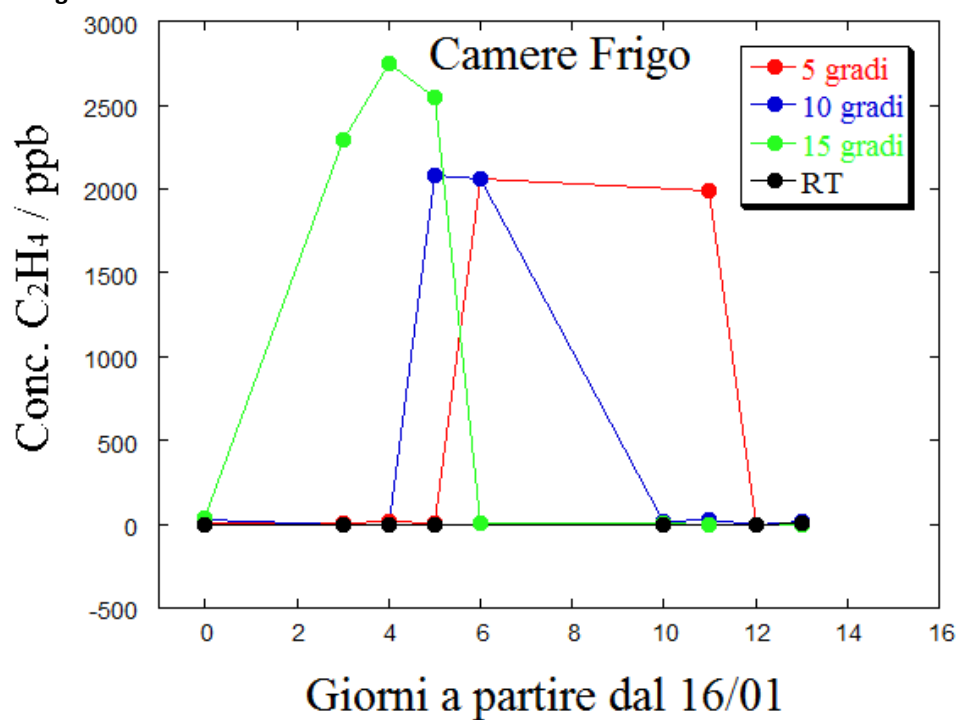


Figura 2.68:

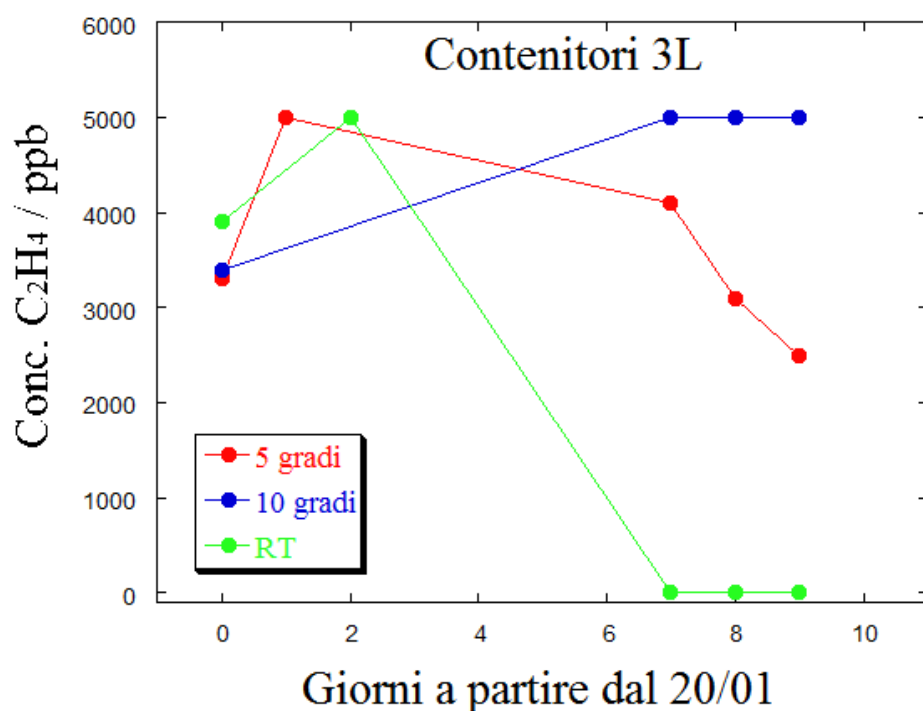


Figura 2.69:

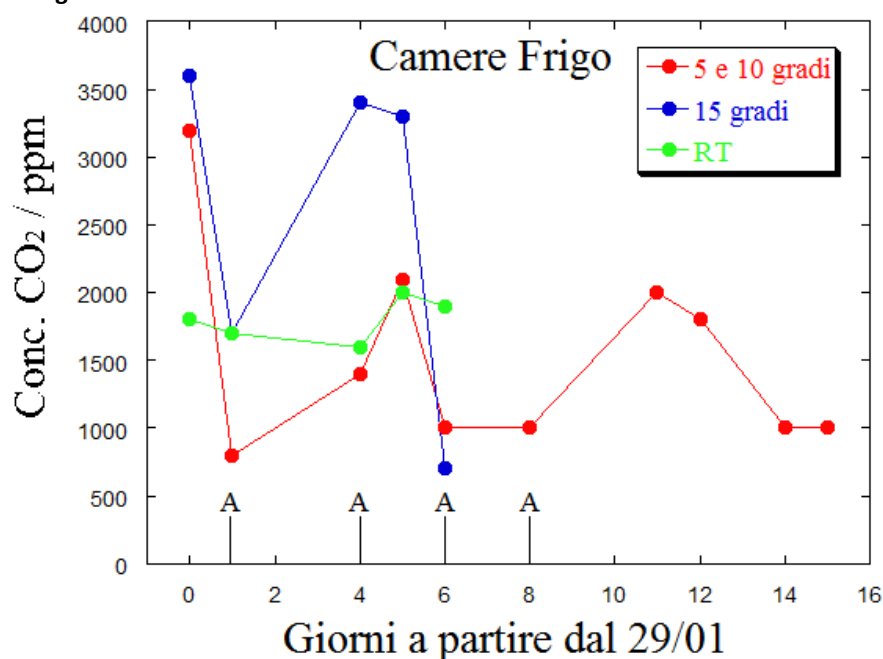


Figura 2.70:

La campagna sulle pere ha evidenziato una serie di problemi legati al tentativo di realizzare il monitoraggio a diverse temperature pur avendo però a disposizione solo due celle frigorifero.

Abbiamo ottenuto le altre due zone ponendo un setto all'interno della camera Misa e posizionando parte delle pere in laboratorio con una copertura che potesse definire uno spazio di misura per il nodo sensoriale ed il PEN3. Anche gli spazi di misura relativi alle temperature di 5 e 11°C sono poi risultati mal definiti in quanto il setto utilizzato per ottenere due zone nella cella Misa termicamente ben definite, non permetteva di avere due spazi di misura indipendenti. Sono state inoltre effettuate manualmente con frequenza giornaliera anche misure puntuali di etilene e anidride carbonica con strumentazione dedicata senza necessità di apertura delle porte delle celle frigo utilizzando i punti di campionamento del PEN3. Inoltre durante la campagna ci sono stati problemi al gascromatografo per cui non è stato possibile seguire

l'evoluzione temporale completa e la composizione analitica dell'atmosfera come precedentemente fatto con le susine e successivamente con le fragole.

Le aperture delle porte sono state effettuate con regolarità e frequenza al massimo giornaliera solo per prelevare i campioni per le analisi distruttive (quali misure della durezza, contenuto in zuccheri, ect,) evitando le operazioni di manutenzione impreviste di parti dell'apparato sperimentale che avevano creato diversi problemi nella campagna precedente con le susine.

La configurazione trasmissiva dei nodi sensoriali invece si è dimostrata adatta a questo tipo di campagne, l'acquisizione con cadenza oraria dei segnali dei sensori ed i tempi di riscaldamento dei sensori a ossidi metallici hanno consentito sia di utilizzare solo i tre quarti della batteria in 33 giorni di misura (pere a 5°C) sia sfruttare ragionevolmente il campo di misura degli stessi.

Non è stata infine evidenziata, sia in questa sperimentazione che nella precedente, alcuna perdita di informazione dovuta a problemi di trasmissione dati tra nodi sensoriali e centralina di ricezione, evidenziando che le eventuali schermature dovute alla frutta o alla pareti delle camere, non costituiscono un ostacolo alla trasmissione dei segnali elettromagnetici.

2.3 Campagna sperimentale fragole

La sperimentazione con le fragole è stata condotta tenendo conto di quanto appreso nelle campagne precedenti: le fragole sono state quindi distribuite solo nelle due camere refrigerate, Misa e Angelantoni, rispettivamente tenute alla temperatura di 5°C e 10°C; tutti i nodi sensoriali utilizzati erano configurati per il campionamento a frequenza oraria ed ottimizzando il consumo energetico; il sistema di campionamento automatico prelevava aria in quattro punti nella camera Misa a 5°C (ottenuti combinando le distanze orizzontali e verticali rispetto all'evaporatore del gruppo refrigerante); sono stati utilizzati 4 nodi sensoriali per ogni temperatura. Riferimenti utili per l'analisi mediante naso elettronico delle fragole sono i seguenti: [26-28].



Figura 2.71:



Figura 2.72: Camera MISA, fragole. Alcune immagini delle fragole durante il posizionamento nella camera MISA.

2.3.1 Caratterizzazione analitica spazio di testa

Le misure sono state effettuate su campioni prelevati in sacchetti di Nalophan ed analizzati entro poche ore. Analisi effettuata con tecnica SPME (fibra in Carboxen/PDMS), desorbimento termico e determinazione tramite GC/MS su colonna DB-624 (60m X 0.32mm X 1.8 μ m).

Dal punto di vista analitico, le fragole sono caratterizzate da un profilo di emissione di sostanze organiche non particolarmente distintivo, ma quantitativamente abbondante.

L'aroma è costituito sostanzialmente ad una miscela di esteri di acidi grassi (soprattutto metilici ed etilici, con prevalenza dei primi) insieme ad esteri acetici (soprattutto acetato di etile, acetato di butile, acetato di esile). Più basse sono le concentrazioni di esteri di acidi grassi non lineari (es. 2-metil butirrico) o con alcoli diversi dal metilico ed etilico (isopropilico, butilico, isoamilico). Altri composti ad alto potere odorifero sono invece presenti in quantità molto basse. Nella cultivar sottoposta a test, è stata rilevata una discreta emissione di dimetildisolfuro, composto non presente in altre fragole utilizzate per caratterizzazioni preliminari. Tali prove hanno evidenziato come, con il progredire dell'alterazione della qualità, ci sia un incremento della produzione di etanolo e acido acetico, con conseguente temporaneo aumento di esteri etilici di acidi grassi e acetati. Lo sviluppo di muffe (in particolare *Botrytis cinerea*) porta alla produzione di stirene, composto quindi utilizzabile come marker di alterazione avanzata.

Test a 5°C

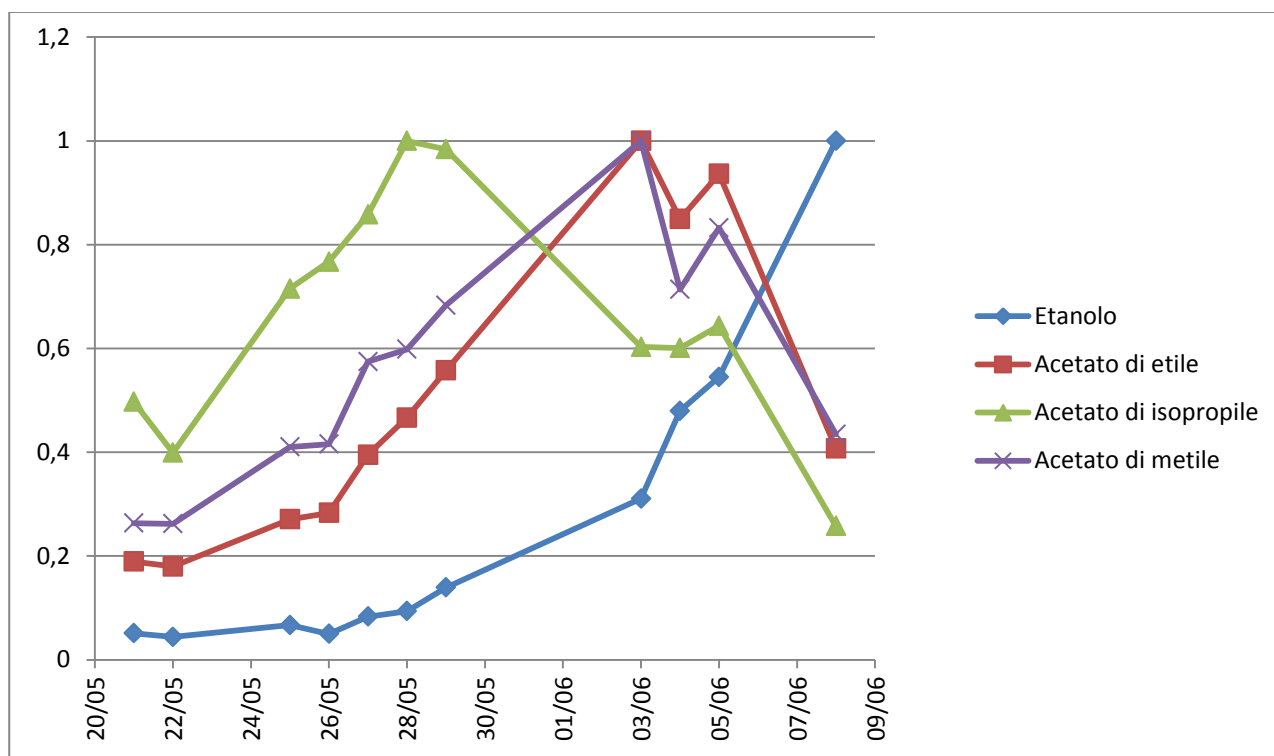
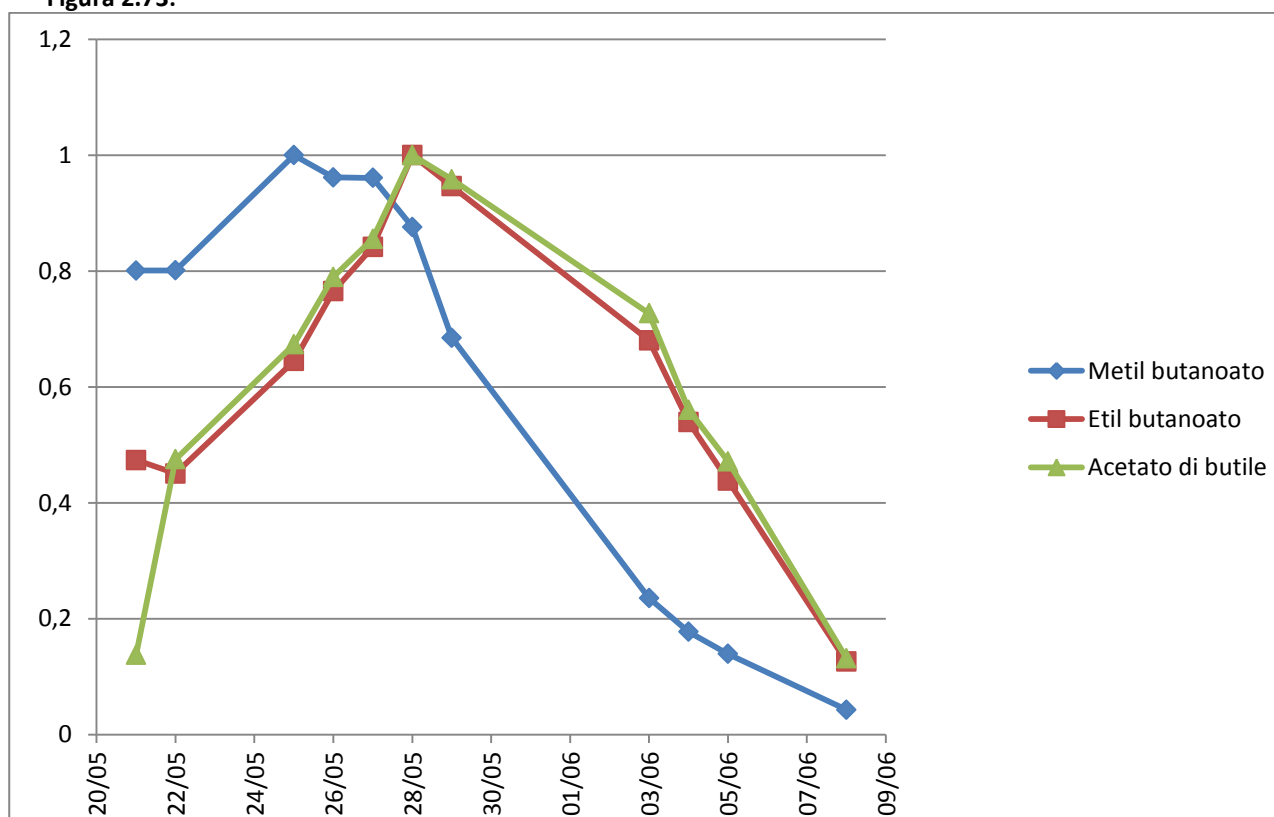


Figura 2.73:



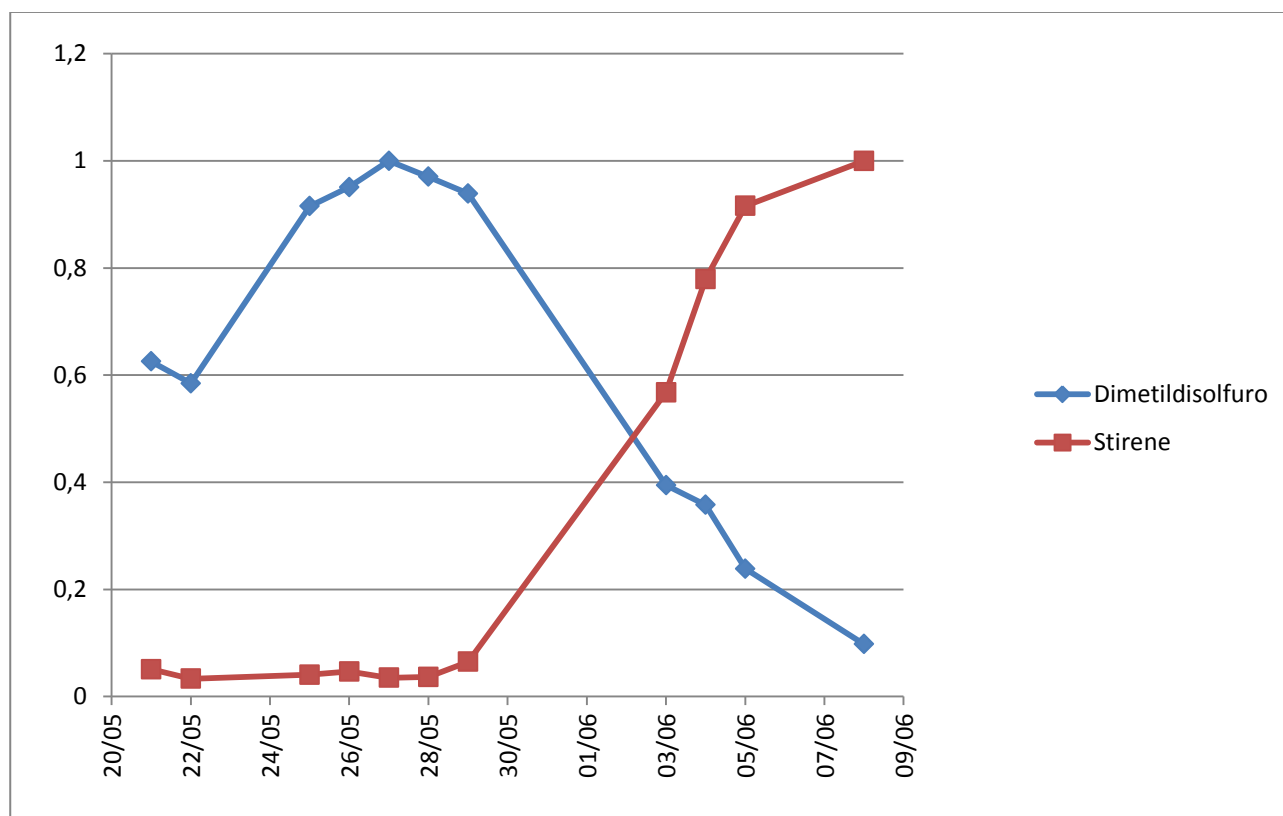


Figura 2.74: Andamento di alcuni composti durante il test a 5°C. L'ordinata è normalizzata rispetto al massimo di ogni singolo composto in modo da evidenziare la variazione nel tempo; non è pertanto un confronto di concentrazioni o quantità relative (es. ai massimi, l'acetato di etile è 5-10 volte più abbondante dell'etanolo e 20-30 volte l'acetato di isopropile)

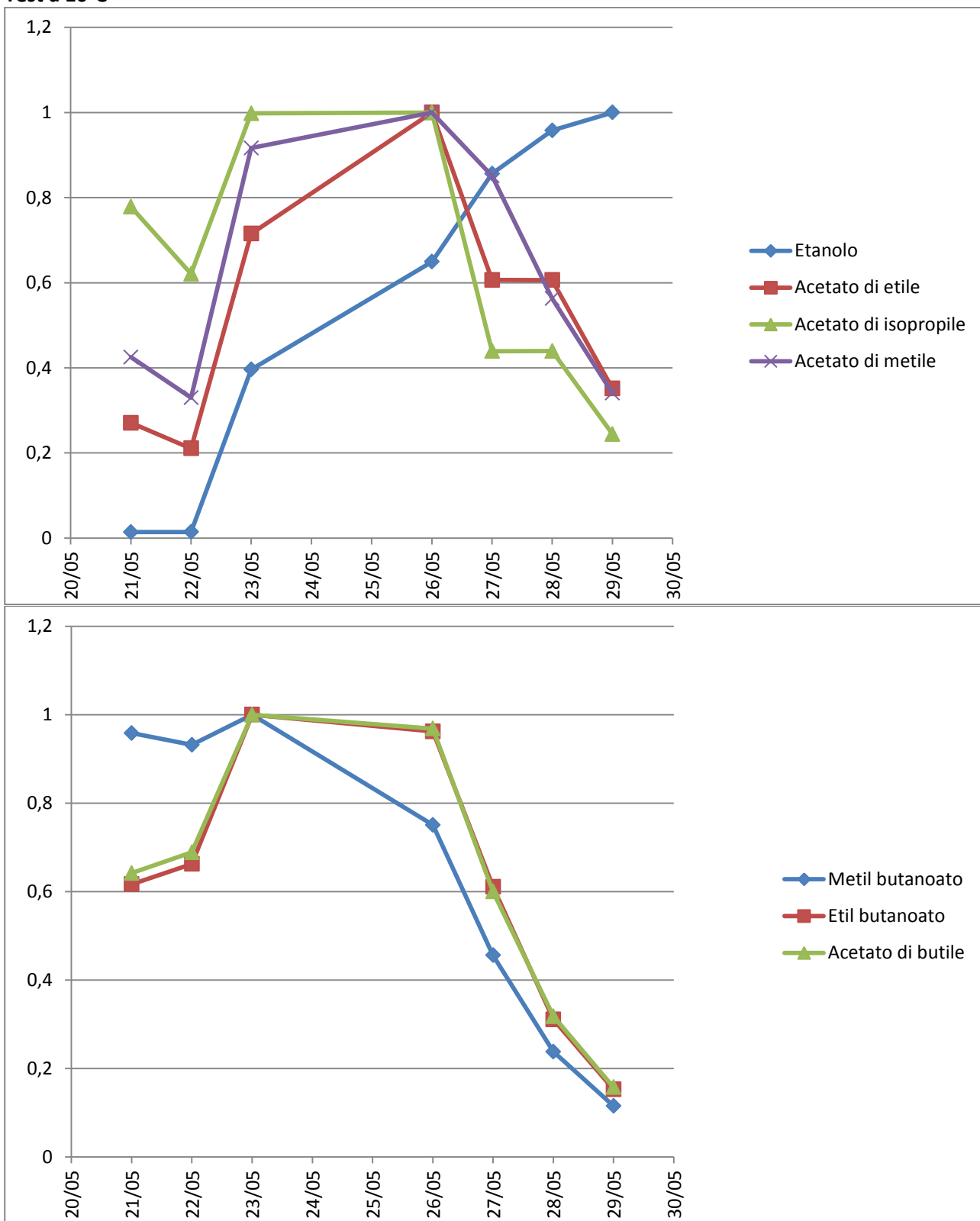
Nel test a 5°C si evidenzia un aumento piuttosto regolare delle concentrazioni di tutti i composti, con un andamento marcato per l'etanolo dopo il 28/05.

Tutti gli esteri mostrano un incremento fino al 27-28/05 per poi calare rapidamente. Gli esteri etilici e gli acetati seguono chiaramente il trend dell'etanolo (e della produzione di acido acetico), mentre gli acetati di metile ed etile si differenziano per una presenza a concentrazioni elevate fino al 5/06 per poi calare anch'essi.

La mancanza dei campioni tra 29/05 e 3/06 non permette di apprezzare con maggiore dettaglio il trend completo, ma si può concludere che fino i frutti mantengono una buona integrità fino al 28-29/05, per poi alterarsi rapidamente anche se non massivamente.

Lo sviluppo consistente di muffe è successivo al 29/05 (la mancanza dei campioni non permette di stabilire il momento dell'incremento) ed appare percentualmente molto evidente al 3/06.

Test a 10°C



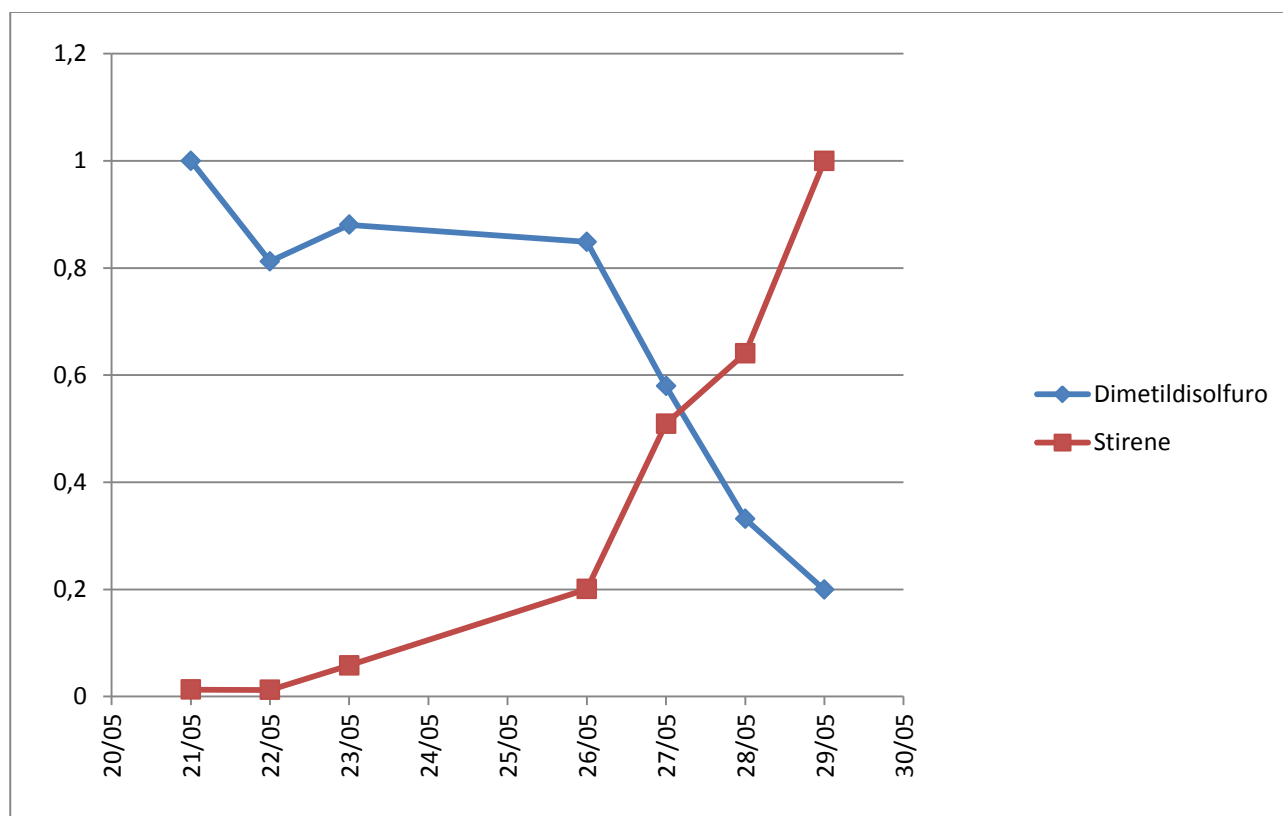


Figura 2.76: Andamento di alcuni composti durante il test a 10°C. L'ordinata è normalizzata rispetto al massimo di ogni singolo composto in modo da evidenziare la variazione nel tempo; non è pertanto un confronto di concentrazioni o quantità relative (es. ai massimi, l'acetato di etile è 5-10 volte più abbondante dell'etanolo e 20-30 volte l'acetato di isopropile).

Il test a 10°C mostra, per i composti più abbondanti, un aumento marcato e praticamente immediato delle concentrazioni. Come anche nel test a 5°C, l'acetato di metile sembra seguire una cinetica differente, con incremento fino al 26/05.

Diversamente rispetto al test a 5°C, in questo caso fin dal 23/05 è evidente il rapido incremento di etanolo e stirene, collegabili con la marcescenza dei frutti e lo sviluppo di muffe, con concentrazioni che hanno un incremento parallelo fin dal 23/05. Come anche a 5°C gli acetati di metile ed etile seguono una cinetica differente, crescendo inizialmente con l'etanolo per poi calare bruscamente (come tutti gli altri composti) dopo il 26/05.

I frutti sembrano quindi mantenere una qualità aromatica accettabile per solo 1-2 giorni per poi deteriorarsi rapidamente a partire dal 23/05 fino a livelli inaccettabili dopo il 26/05.

2.3.2 Caratterizzazione mediante naso elettronico

Così come fatto con le susine e le pere, mostriamo alcune misure e elaborazioni significative ed emblematiche della sperimentazione effettuata con le fragole in condizioni operative simili a quelle con le pere.

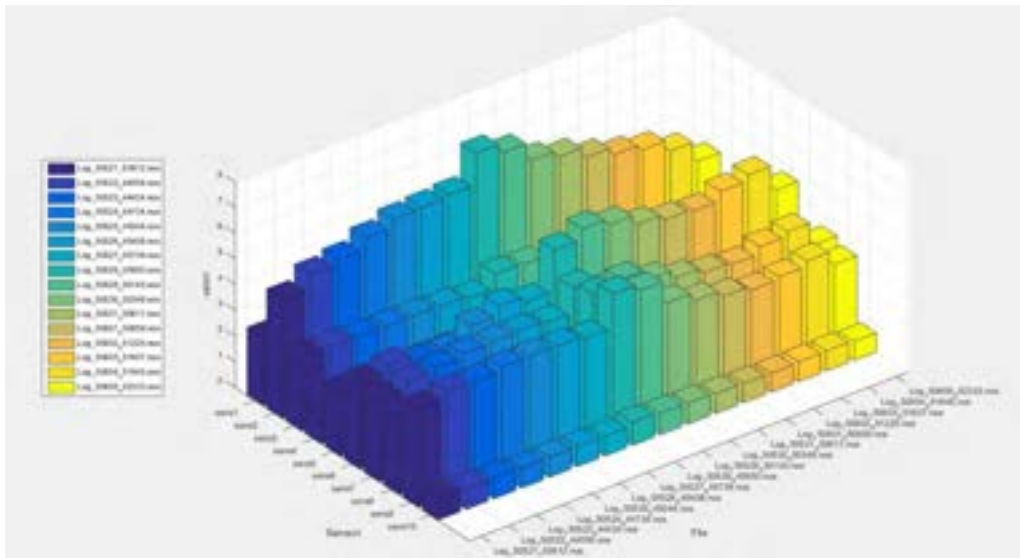


Figura2.77: fragole a 5 °C in camera. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Sull'asse delle ascisse vi sono i giorni (una misura per un giorno alla stessa ora).

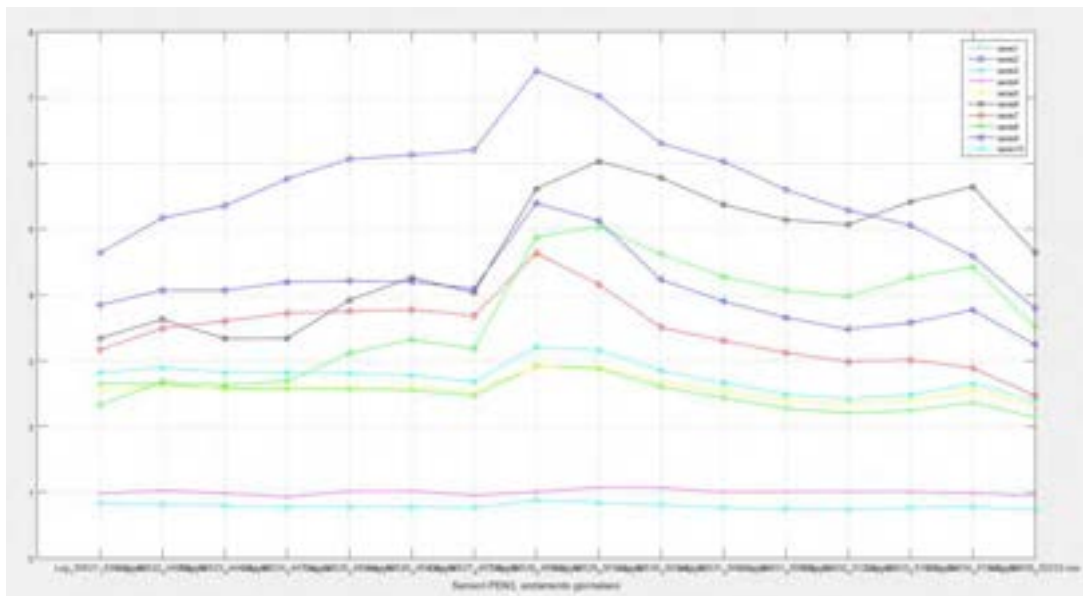


Figura 2.78: fragole a 5 °C in camera. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Sull'asse delle ascisse vi sono i giorni (una misura per un giorno alla stessa ora). Differente visualizzazione.

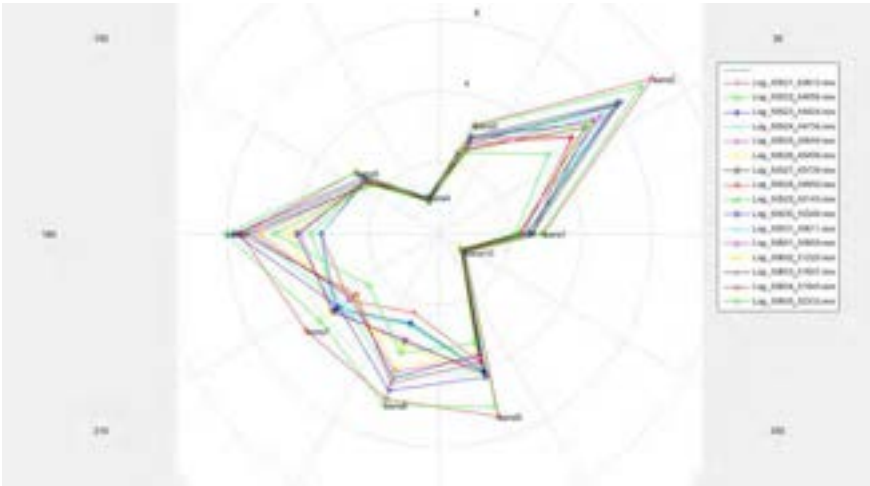


Figura 2.79 fragole a 5 °C in camera. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Evoluzione dell'impronte sensoriali.

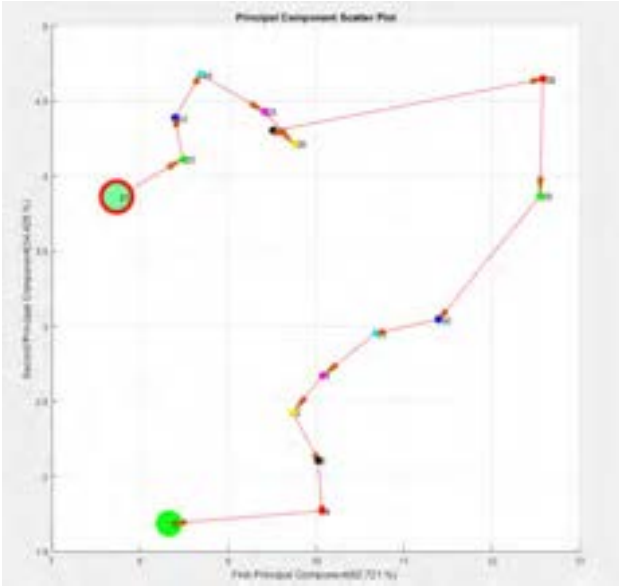


Figura 2.80: fragole a 5 °C in camera. PCA. Il punto verde più grande con contorno rosso è il punto di partenza. I numeri indicano il giorno del mese. E' anche indicata la varianza delle componenti principali.

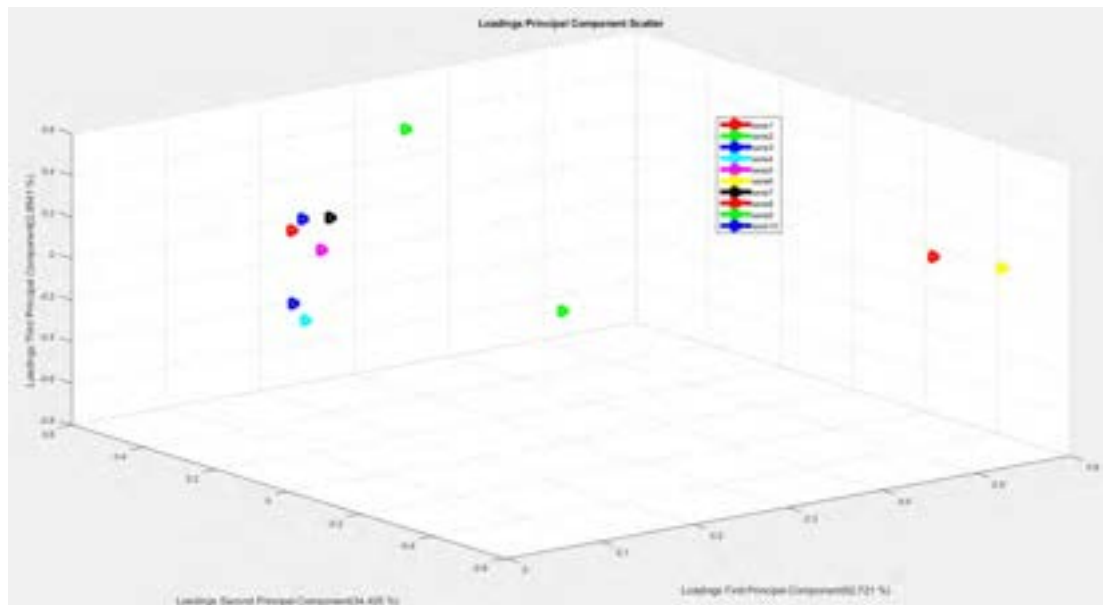


Figura 2.81: fragole a 5 °C in camera. PCA. Loadings PCA plot. Il grafico mostra i pesi dei sensori.

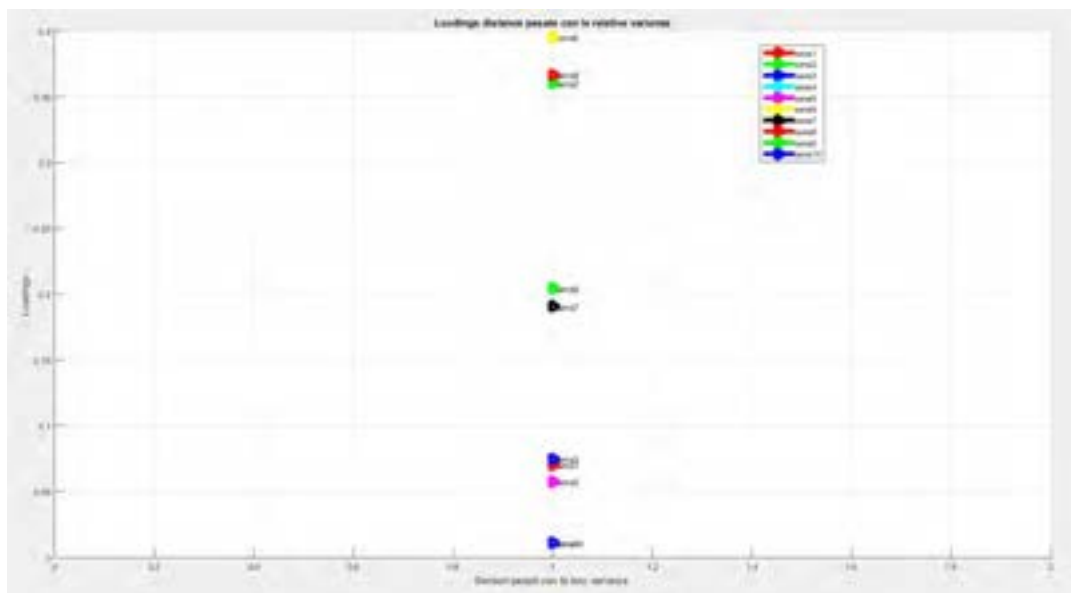


Figura 2.82: fragole a 5 °C in camera. PCA. Loadings distance. Il grafico mostra il valore dei sensori in funzione della loro varianza.

Da quest'ultima elaborazione, deduciamo che i sensori maggiormente significativi del PEN3 risultano essere i sensori 6 8 2 9 7 3.

Per la sperimentazione alla temperatura di 10 gradi otteniamo i seguenti risultati.

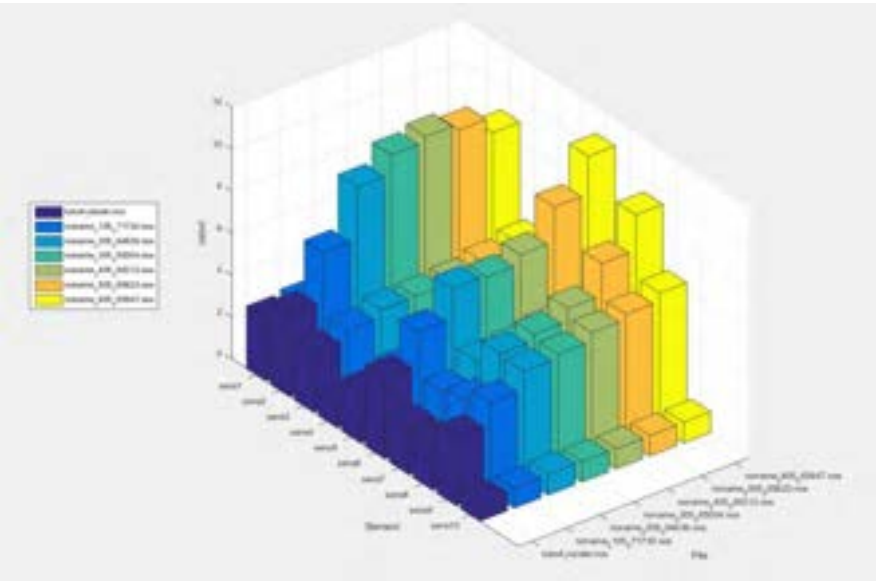


Figura 2.83: fragole a 10 °C in camera. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Sull’asse delle ascisse vi sono i giorni (una misura per un giorno alla stessa ora).

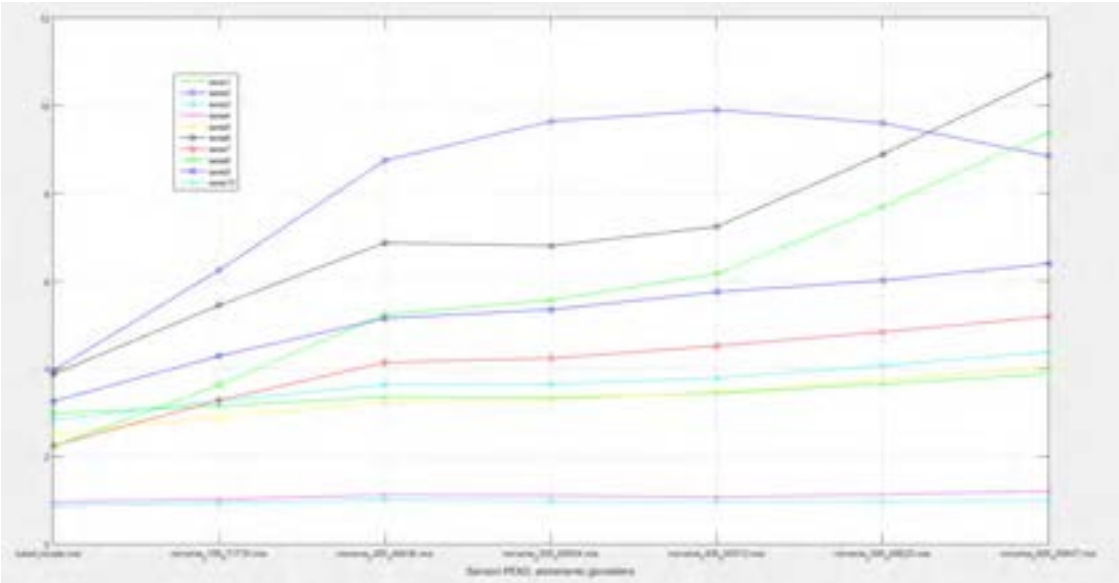


Figura 2.84: fragole a 10 °C in camera. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Sull’asse delle ascisse vi sono i giorni (una misura per un giorno alla stessa ora). Differente visualizzazione.

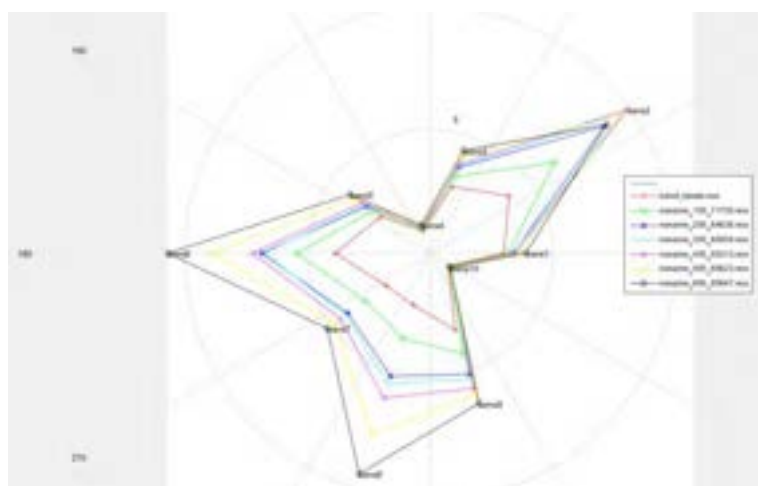


Figura 2.85: fragole a 10 °C in camera. Andamento giornaliero dei nodi sensoriali del PEN3. Evoluzione dell'impronte sensoriali.

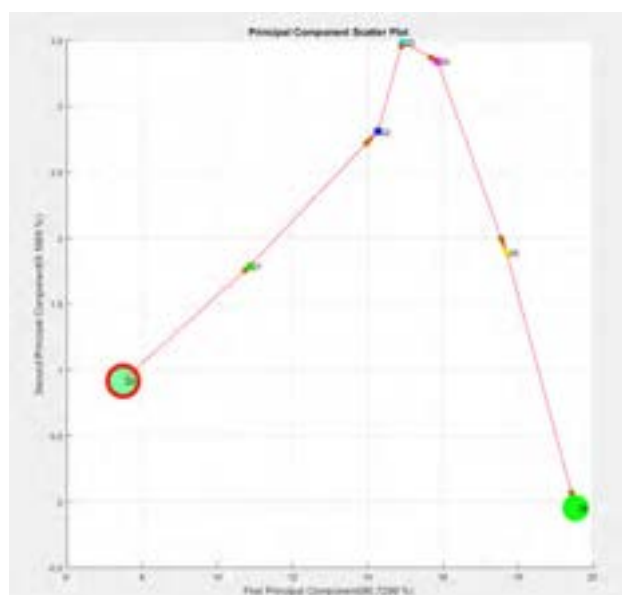


Figura 2.86: fragole a 10 °C in camera. PCA. Il punto verde più grande con contorno rosso è il punto di partenza. I numeri indicano il giorno del mese. E' anche indicata la varianza delle componenti principali.

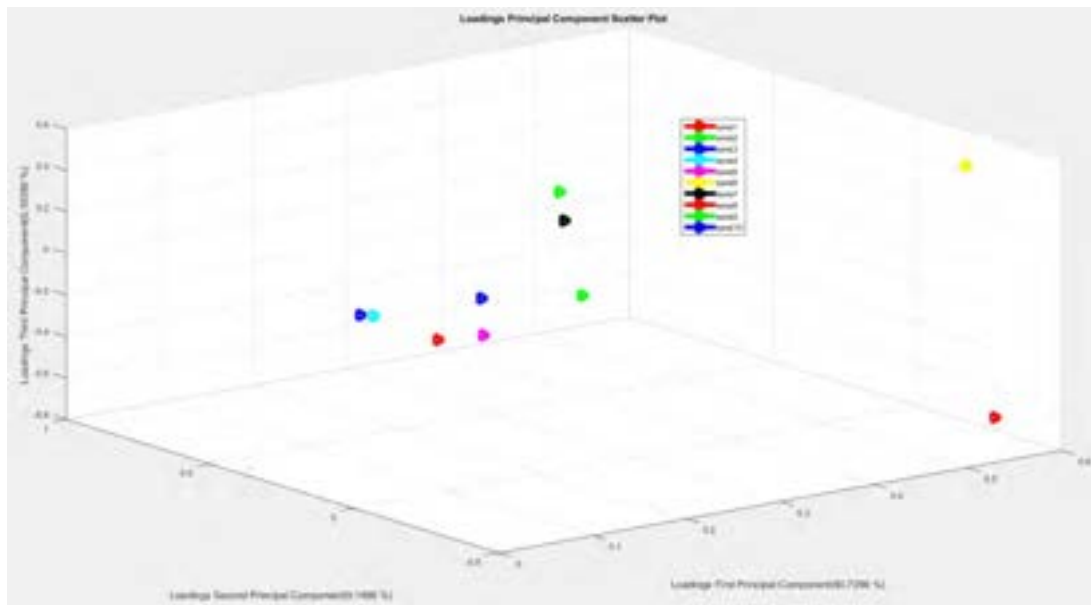


Figura 2.87: fragole a 10 °C in camera. PCA. Loadings PCA plot. Il grafico mostra i pesi dei sensori.

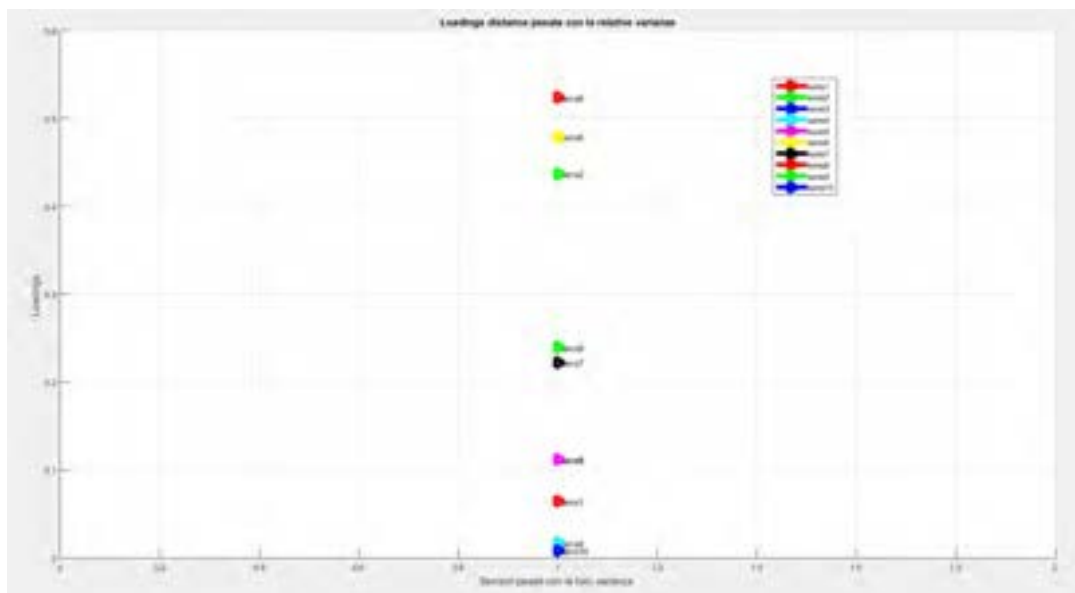


Figura 2.88: fragole a 10 °C in camera. PCA. Loadings distance. Il grafico mostra il valore dei sensori in funzione della loro varianza.

Da quest'ultima elaborazione, deduciamo i sensori maggiormente significativi del PEN3 che risultano essere i sensori 6 8 2 9 7 5.

Si noti che i giorni in cui si ha cambiamento netto dei valori dei sensori e della relativa PCA sono il 28 per T=5 e il 23 per T=10. I giorni 28 e 23 sono i giorni in cui inizia la marcescenza, in congruenza di quanto osservato con la caratterizzazione analitica mediante gascromatografo.

Concludiamo questo paragrafo completando la tabella elaborata nelle precedenti sperimentazioni e inclusa nel report precedente, che riassume l'elenco dei sensori maggiormente significativi.

Tabella 2.1:

Frutti analizzati	Sensori significativi	PEN3 più
Albicocche	6 8 3 1 9	
Ciliege	1 3 6 8 9	
Uva	9 7 6 8 1	
Uva (altra varietà)	6 8 2 3 5	
Arance	3 6 9 8 2	
Pesche	2 6 8 3 9	
Clementine "Mandarino tardivo di Ciaculli"	2 9 7 6 3	
Clementine di origine spagnola	1 9 2 3 7	
Banane	2 3 1 6 9	
Fragole inoculate	2 8 6 3 5	
Fragole non inoculate	2 8 6 9 3	
Susine	6 8 3 5 7	
Pere	2 6 9 8 1	
Fragole	6 8 2 9 7	

2.3.3 Caratterizzazione con nodi sensoriali

I nodi sensoriali Libelium sono stati configurati apportando le opportune modifiche alle resistenze e ai parametri di amplificazione.

Sono stati posizionati 7 nodi come di seguito specificato.

NODO 1,2,5,6 in camera a 10°C appoggiati sulla cassetta di fragole più in basso, tutti vicini e in mezzo ai cestini delle fragole.

NODO 3,4,7 in camera a 5°C appoggiato sulla cassetta di frutta.

Inoltre, tutti i nodi sono equipaggiati solo a batteria senza alimentazione ausiliaria e con memorizzazione delle misure sulla SDcard e trasmissione ogni ora.

Mostriamo di seguito i dati dei sensori Libelium: quelli raw ricevuti, quelli dopo operazioni di filtraggio e decimazione (secondo la metodologia descritta nel paragrafo dedicato alle pere) e le relative elaborazioni.

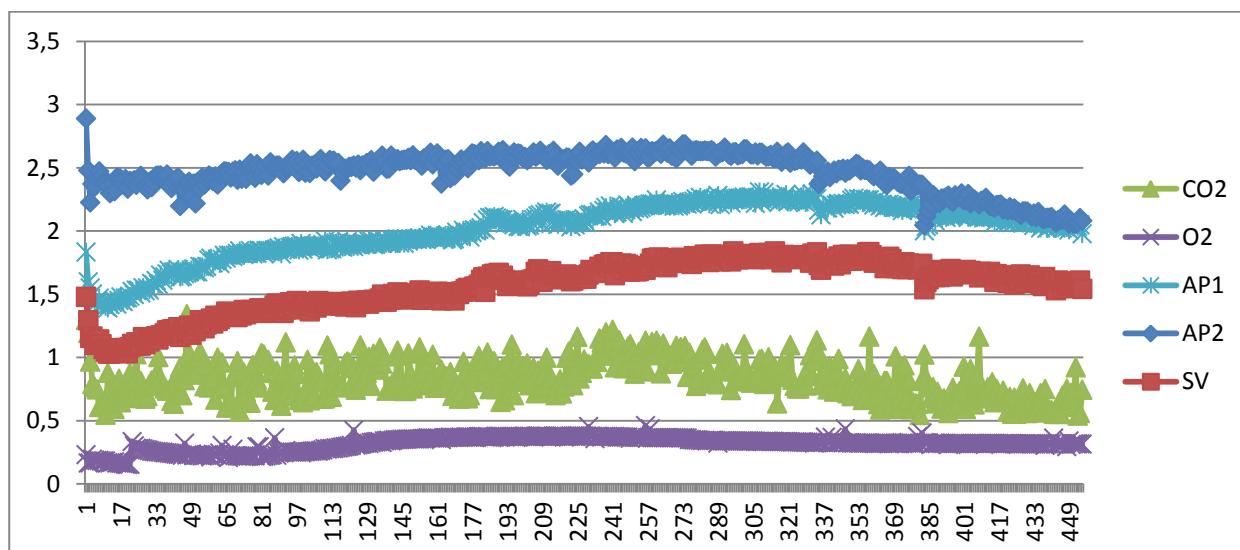


Figura 2.89: enose ad hoc Libelium. Nodo 3, 5 gradi. Dati raw ricevuti.

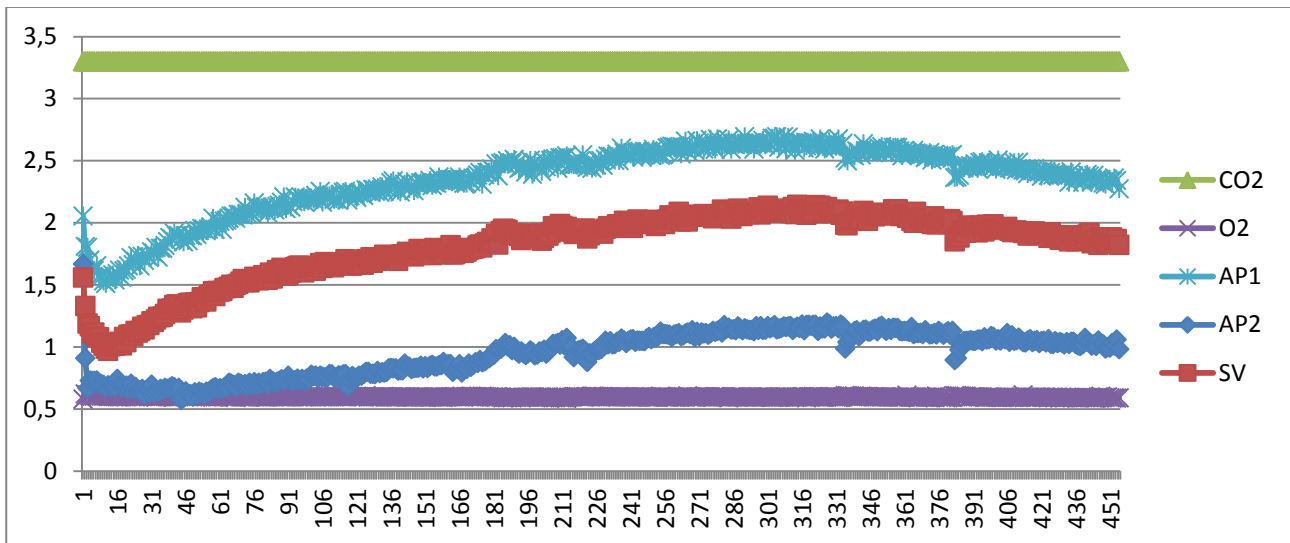


Figura 2.90: enose ad hoc Libelium. Nodo 4, 5 gradi. Dati raw ricevuti.

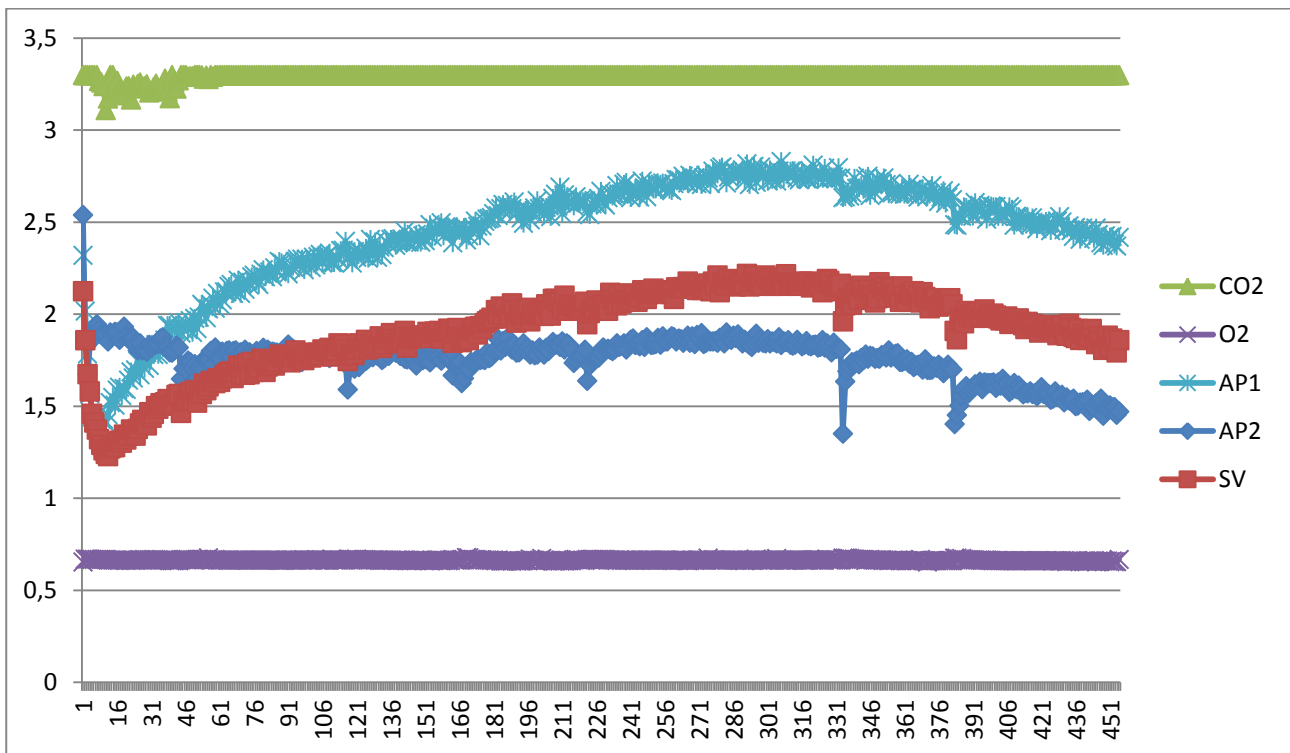


Figura 2.91: enose ad hoc Libelium. Nodo 7, 5 gradi. Dati raw ricevuti.

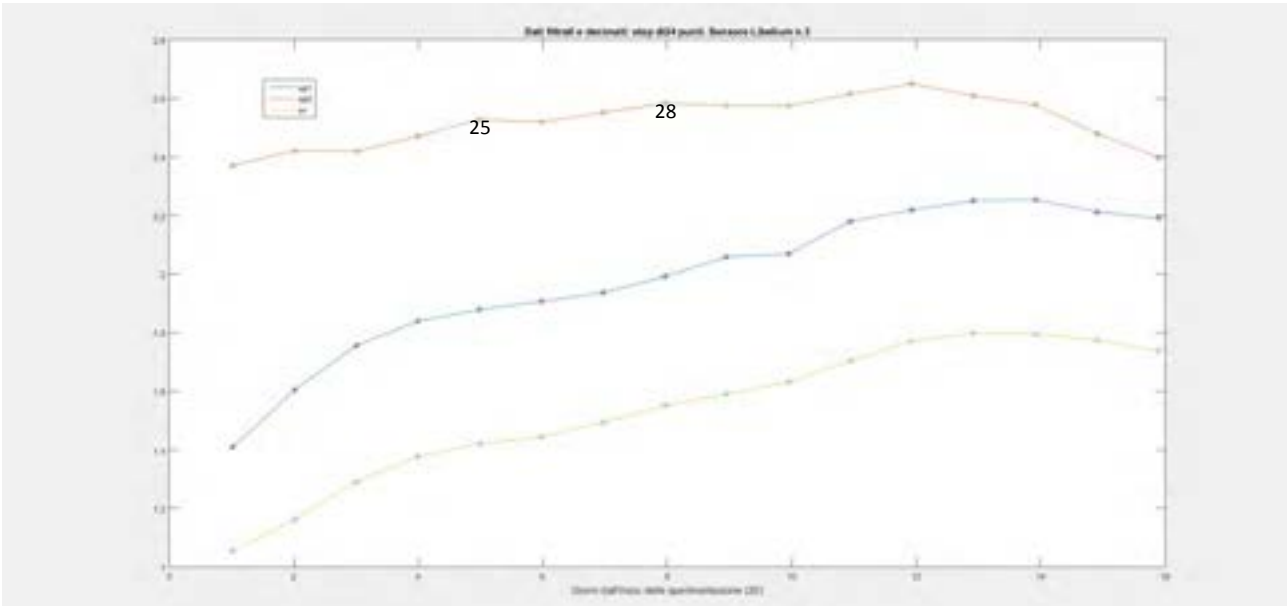


Figura 2.92: Sensori Libelium. Nodo 3 a 5 gradi. Dati dopo elaborazione descritta nel paragrafo dedicato alle pere. Sono indicati il giorno 25 e il giorno 28 che indicano possibili zone di cambiamento delle caratteristiche.

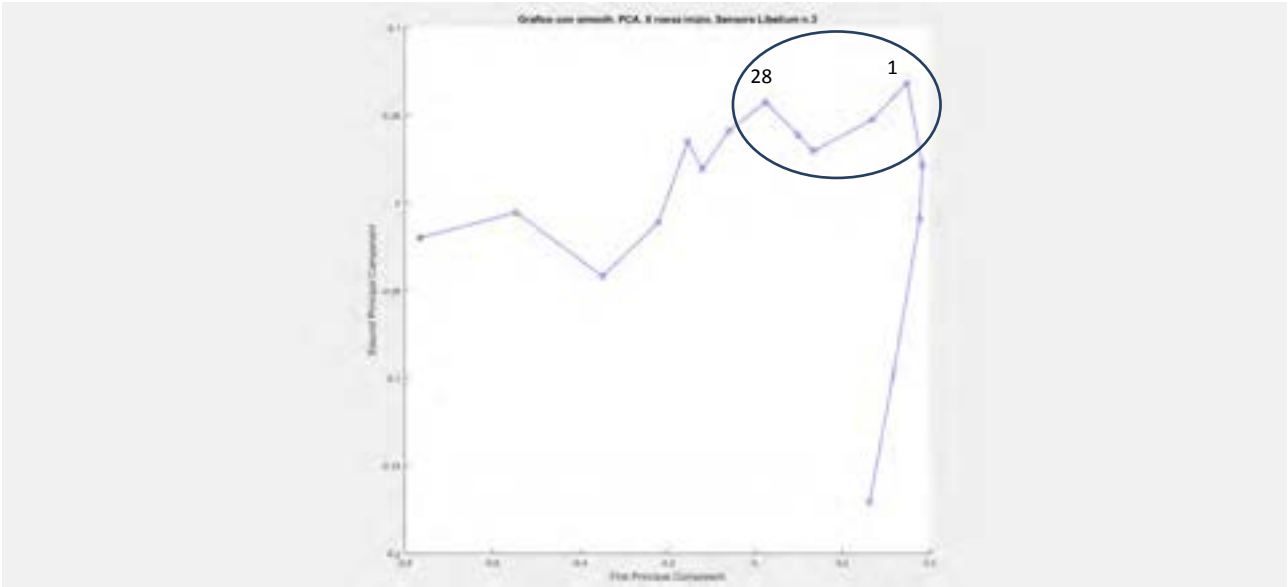


Figura 2.93: PCA Sensori Libelium. Nodo 3 a 5 gradi. Sono indicati il giorno 28 e il giorno 1 che indicano la zona di cambiamento delle caratteristiche.

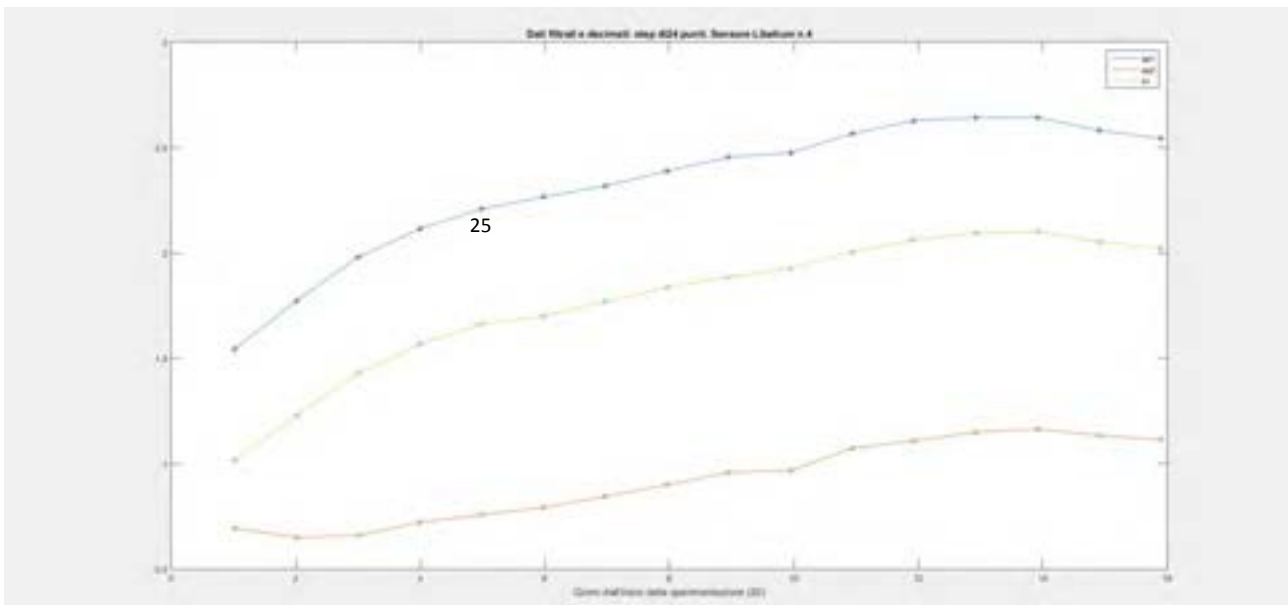


Figura 2.94: Sensori Libelium. Nodo 4 a 5 gradi. Dati dopo elaborazione descritta nel paragrafo dedicato alle pere. E' indicato il giorno 25.

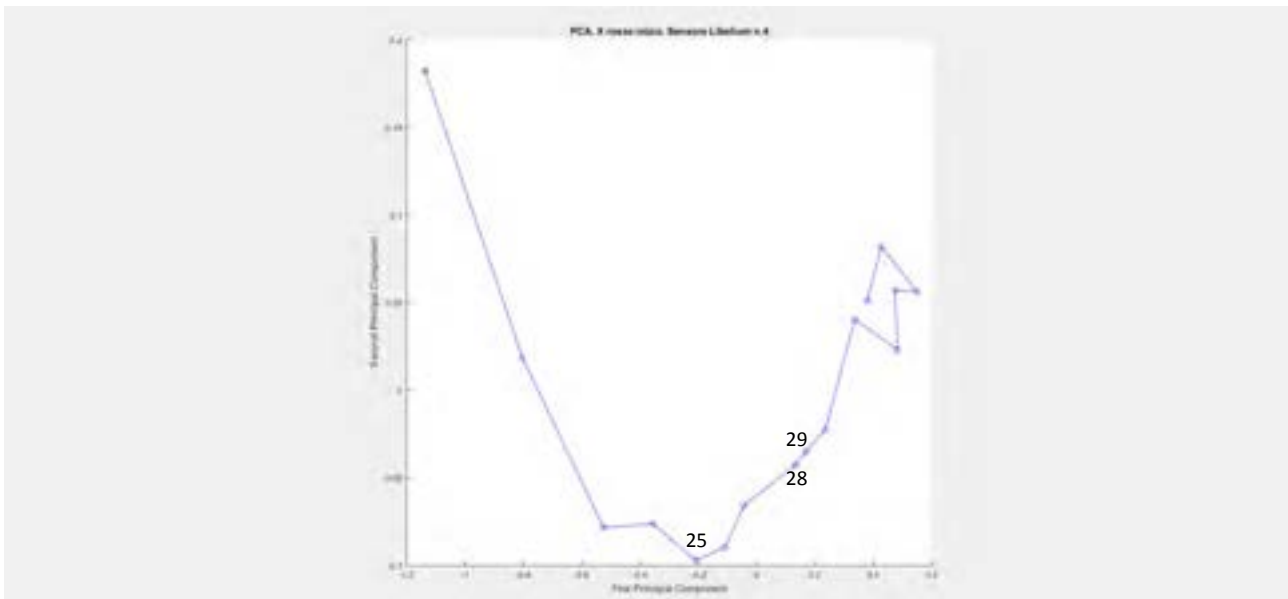


Figura 2.95: PCA Sensori Libelium. Nodo 4 a 5 gradi. Sono indicati il giorno 25 e i giorni 28 e 29 che indicano la zona di cambiamento delle caratteristiche.

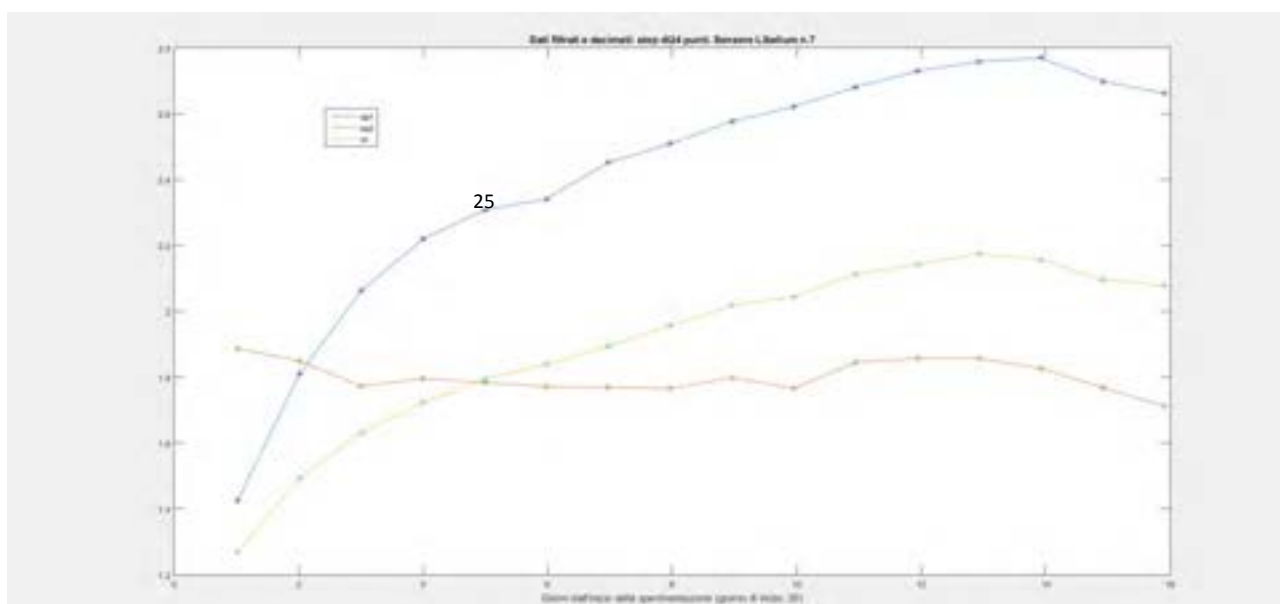


Figura 2.96: Sensori Libelium. Nodo 7 a 5 gradi. Dati dopo elaborazione descritta nel paragrafo dedicato alle pere. E' indicato il giorno 25.

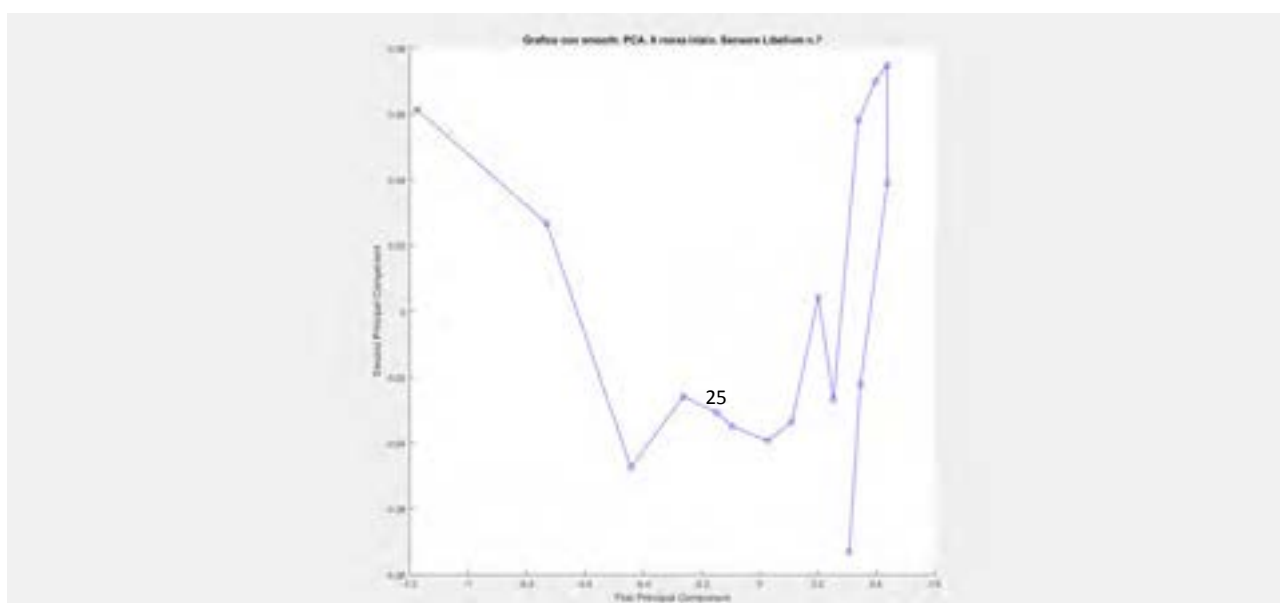


Figura 2.97: PCA Sensori Libelium. Nodo 7 a 5 gradi. E' indicato il giorno 25 che indica la zona di cambiamento delle caratteristiche.

Alla temperatura di 5 gradi centigradi un nodo 3 indica, mediante la PCA, che è avvenuto un cambiamento intorno al giorno 28 così come indicato dal PEN3 e dalle misure mediante gascromatografo.

Il nodo 4, sempre a 5 gradi, indica come il giorno 25 il momento della variazione delle condizioni di emissione delle fragole anticipando di 3 giorni l'indicazione dell'inizio del decadimento delle proprietà organolettiche. Il nodo 7 indica come inizio del decadimento il giorno 23-24 ma occorre notare che in questo caso le misure del sensore AP2 hanno un andamento nettamente differente dagli altri casi e non sono indicative.

Vediamo ora il caso dei nodi Libelium alla temperatura di 10 gradi centigradi.

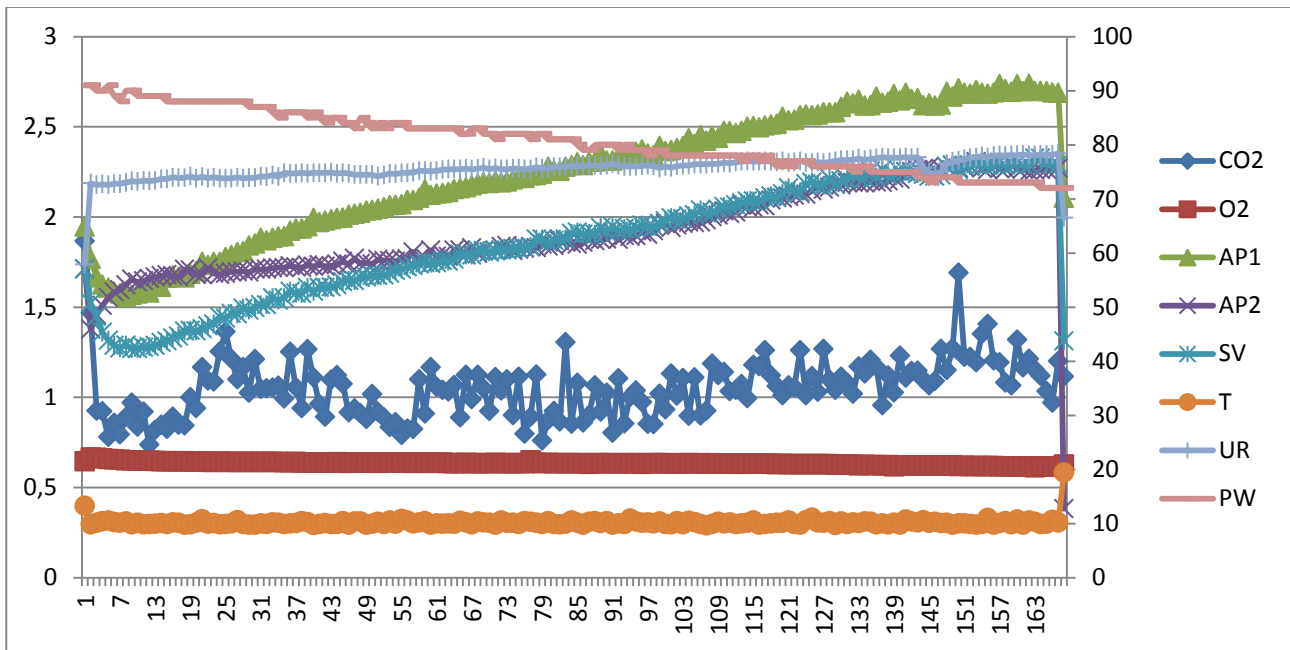


Figura 2.98: enose ad hoc Libelium. Nodo 1, 10 gradi. Dati raw ricevuti.

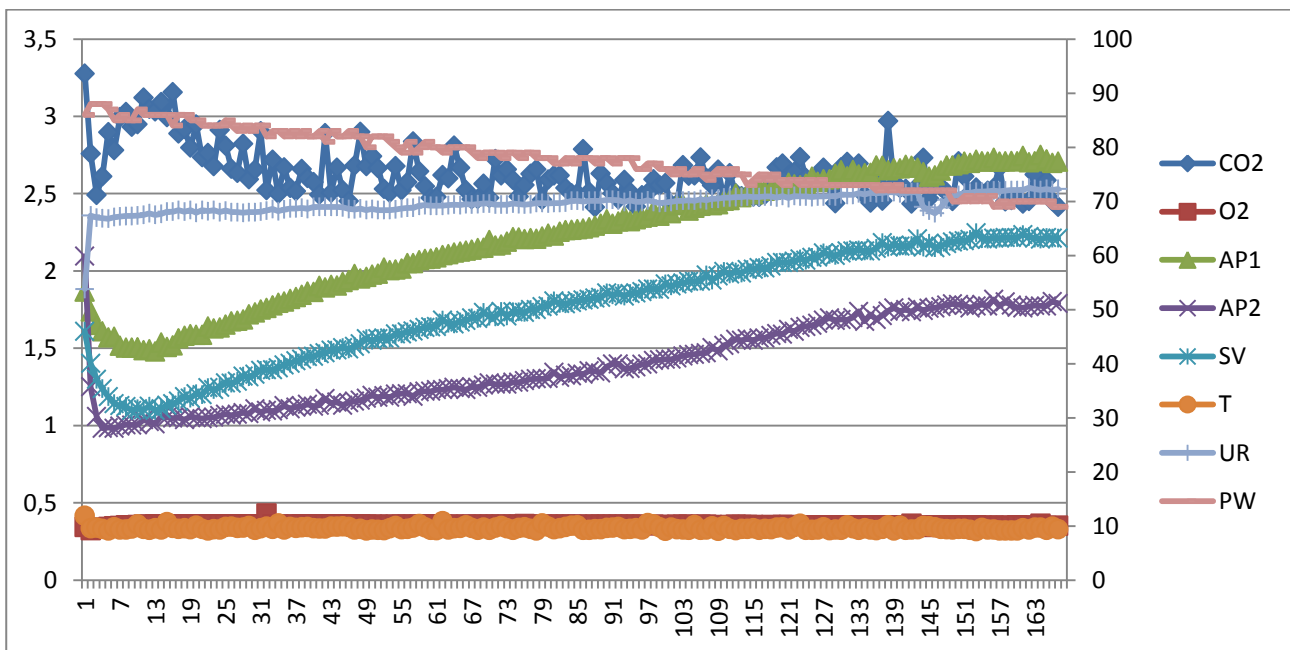


Figura 2.99: enose ad hoc Libelium. Nodo 2, 10 gradi. Dati raw ricevuti.

Prendiamo ora come riferimento le misure effettuate con il PEN3, di seguito mostrate.

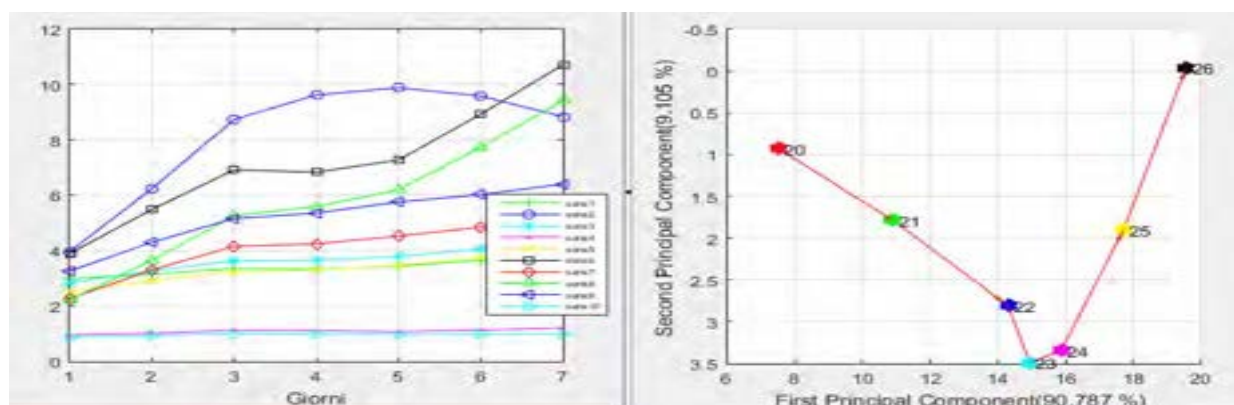


Figura 2.100: Sperimentazione su fragole a 10 °C. A sinistra sensori del PEN3 e, a destra, relativa PCA (Principal Component Analysis).

Analizziamo ora gli andamenti dei sensori in congruenza con le misure del naso PEN3 (cioè medesimi punti osservati) ottenendo i seguenti segnali e le seguenti PCA.

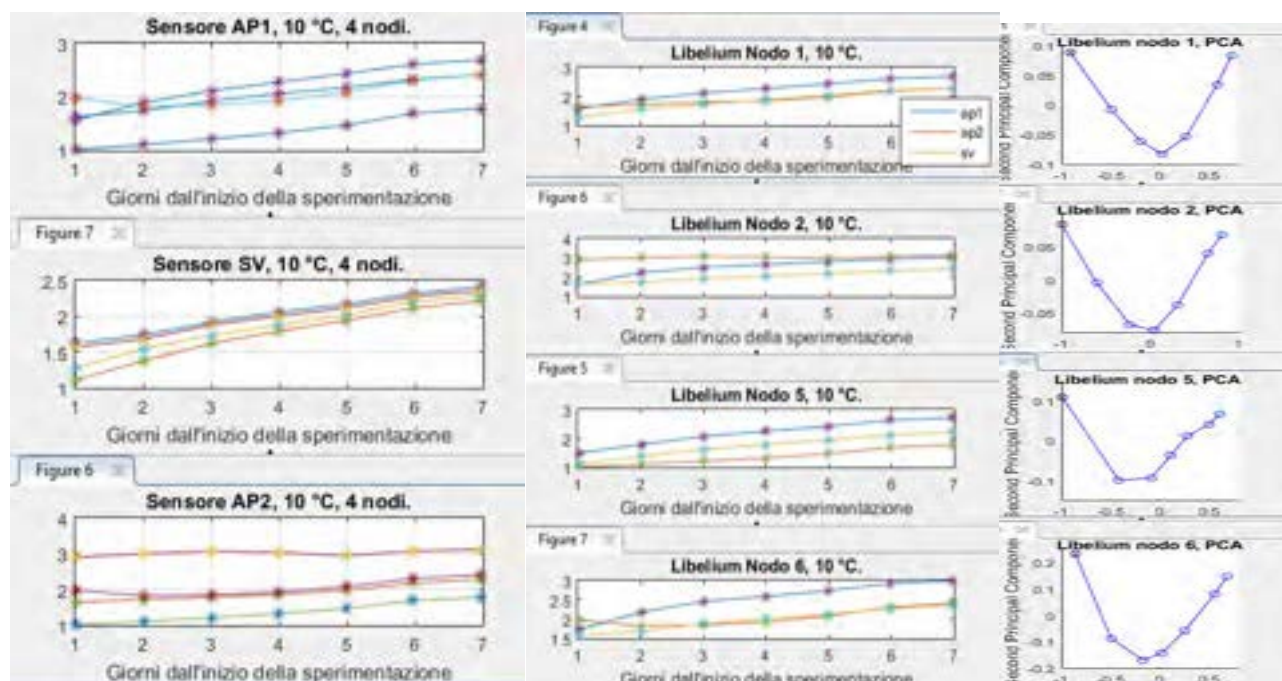


Figura 2.101: Sperimentazione su fragole a 10 °C. A sinistra i 3 sensori dei 4 nodi sensoriali; al centro, i valori dei 3 sensori dei 4 nodi e, a destra, relative PCA. Si noti come tutte le PCA di tutti i nodi sensoriali dei soli 3 sensori AP1, AP2 e SV, sono fortemente correlate con la PCA del naso elettronico commerciale PEN3.

Tali indicazioni del giorno di inizio del decadimento organolettico intorno al 23-24 sono perfettamente ricalcanti le indicazioni del PEN3 e le indicazioni delle misure mediante gascromatografo.

Occorre notare che i dati raw ottenuti dai sensori dei nodi Libelium hanno le seguenti caratteristiche:

- Le risposte dei sensori dello stesso tipo su nodi differenti sono differenti l'una dall'altra. Ciò è dovuto a diversi fattori non facilmente eliminabili, quali la differente, intrinseca, costruzione, il differente utilizzo. Ciò determina sì segnali differenti da un nodo all'altro ma ciò non è limitante: occorre infatti notare che quello che interessa è la variazione relativa al

senso relativo e relativa agli altri sensori sullo stesso nodo e non i valori assoluti. Nella PCA infatti sono importanti le variazioni relative.

- I parametri di configurazione e gestione dei sensori dei nodi sono stati scelti in maniera oculata e si notano saturazioni. Ciò determina che i sensori sono in grado di seguire le variazioni dei composti emessi dai frutti fornendo indicazioni congruenti.
- I valori dei sensori, soprattutto per quelli analizzati con la PCA, vale a dire i sensori AP1, AP2 e SV, non subiscono oscillazioni elevate. Ciò determina una PCA ben definita ed interpretabile.

La campagna sperimentale sulle fragole ha permesso quindi di arrivare a definire sia un sistema di monitoraggio automatico a basso costo che una metodologia di campionamento e di gestione dei dati e dell'energia a disposizione tali da raggiungere l'obiettivo prefissato: almeno nelle condizioni sperimentali di questa campagna tutti i nodi sensoriali sono ottimamente correlati con il naso elettronico commerciale PEN3 scelto come benchmark.

Dal punto di vista analitico, le fragole sono caratterizzate da un profilo di emissione di sostanze organiche non particolarmente distintivo, ma quantitativamente abbondante. L'aroma è costituito sostanzialmente da una miscela di esteri di acidi grassi insieme ad esteri acetici. Più basse sono le concentrazioni di esteri di acidi grassi non lineari o con alcoli diversi dal metilico ed etilico. Altri composti ad alto potere odorifero sono invece presenti in quantità molto basse. Nella cultivar sottoposta a test, è stata rilevata una discreta emissione di dimetildisolfuro, composto non presente in altre fragole utilizzate per caratterizzazioni preliminari. Tali prove hanno evidenziato come, con il progredire dell'alterazione della qualità, ci sia un incremento della produzione di etanolo e acido acetico, con conseguente temporaneo aumento di esteri etilici di acidi grassi e acetati. Lo sviluppo di muffe porta alla produzione di stirene e questo composto potrebbe quindi essere utilizzabile come marker di alterazione avanzata anche se le concentrazioni rilevate sono nel range delle parti per miliardo. Nel test a 5°C si evidenzia un aumento piuttosto regolare delle concentrazioni di tutti i composti, con un andamento marcato per l'etanolo dopo una settimana. Tutti gli esteri mostrano un incremento nella prima settimana di monitoraggio per poi calare rapidamente. Gli esteri etilici e gli acetati seguono chiaramente il trend dell'etanolo e della produzione di acido acetico, mentre gli acetati di metile ed etile si differenziano per una presenza a concentrazioni elevate fino alla seconda settimana per poi calare anch'essi. I frutti mantengono una buona integrità fino al decimo giorno, per poi alterarsi rapidamente anche se non massivamente. Lo sviluppo consistente di muffe è successivo al decimo giorno ed appare percentualmente molto evidente dopo due settimane. Il test a 10°C mostra, per i composti più abbondanti, un aumento marcato e praticamente immediato delle concentrazioni. Come anche nel test a 5°C, l'acetato di metile sembra seguire una cinetica differente, con incremento fino al 7° giorno di monitoraggio. Diversamente rispetto al test a 5°C, in questo caso fin dal quarto giorno è evidente il rapido incremento di etanolo e stirene, collegabili con la marcescenza dei frutti e lo sviluppo di muffe, con concentrazioni che hanno un incremento parallelo fin dal quarto giorno. Come anche a 5°C gli acetati di metile ed etile seguono una cinetica differente, crescendo inizialmente con l'etanolo per poi calare bruscamente (come tutti gli altri composti) dopo il settimo giorno. I frutti sembrano quindi mantenere una qualità aromatica accettabile per solo 2-3 giorni per poi deteriorarsi rapidamente a partire dal quarto giorno fino a livelli inaccettabili dopo una settimana.

2.4 Campagna sperimentale pesche noce

E' stata infine effettuata una campagna scegliendo le pesche noce (ancora in corso) sia per valutare la generalità dei risultati ottenuti sulle fragole che per correlare meglio i risultati tra lo sviluppo del sistema di monitoraggio e l'utilizzo dei PCM nelle celle refrigerate. Infatti proprio le pesche noce sono state da noi precedentemente utilizzate nei laboratori del Politecnico di Ancona per valutare i risultati ottenuti

sull'utilizzo del PCM all'interno delle celle refrigerate. La sperimentazione è stata condotta in modo simile a quella fatta con le fragole ma implementando il naso elettronico sviluppato con la collaborazione di Tor Vergata per valutarne in campo caratteristiche e potenzialità. Il naso è stato inserito serialmente nel sistema automatico di campionamento col PEN3. E' in corso anche l'implementazione di uno spettrofotometro FT-IR dedicato all'analisi di miscele di gas e vapori che consentirà a breve di ottenere, online ed automaticamente, almeno le informazioni più importanti finora ottenute dalle analisi gascromatografiche.

2.4.1 Naso elettronico sviluppato con la collaborazione di Tor Vergata

Il naso elettronico dell'Università di Roma di Tor Vergata è basato su sensori a microbilancia la cui frequenza di oscillazione è funzione delle sostanze volatili rilevate. Allorquando si passa da una condizione di aria pulita (di cleaning) ad una fase di misura dei VOC, la frequenza di oscillazione cambia in maniera proporzionale alla massa della sostanza rilevata sugli oscillatori.

Durante la sperimentazione con le pesche noci il sistema di Tor Vergata è stato messo in serie al PEN3 misurando quindi lo stesso spazio di testa. Il sistema software di gestione del naso elettronico di Tor Vergata ha avuto dei blocchi dopo i quali il sistema è stato fatto ripartire.

Di seguito sono mostrate le frequenze registrate dagli otto sensori nella prima fase di misura. I punti rossi indicano i momenti in cui il sistema si è bloccato ed è stato fatto ripartire.

Osservazioni dal giorno 12 settembre al giorno 18 settembre:

Primo tratto dal giorno 12 ore 10.47 al 15 ore 1.02.

Secondo tratto dal 15 ore 11.19 al 16 ore 0.09.

Terzo dal 16 ore 9.02 al 18 ore 13.34.

Quarto dal 18 ore 13.49 al 21 ore 11.07.

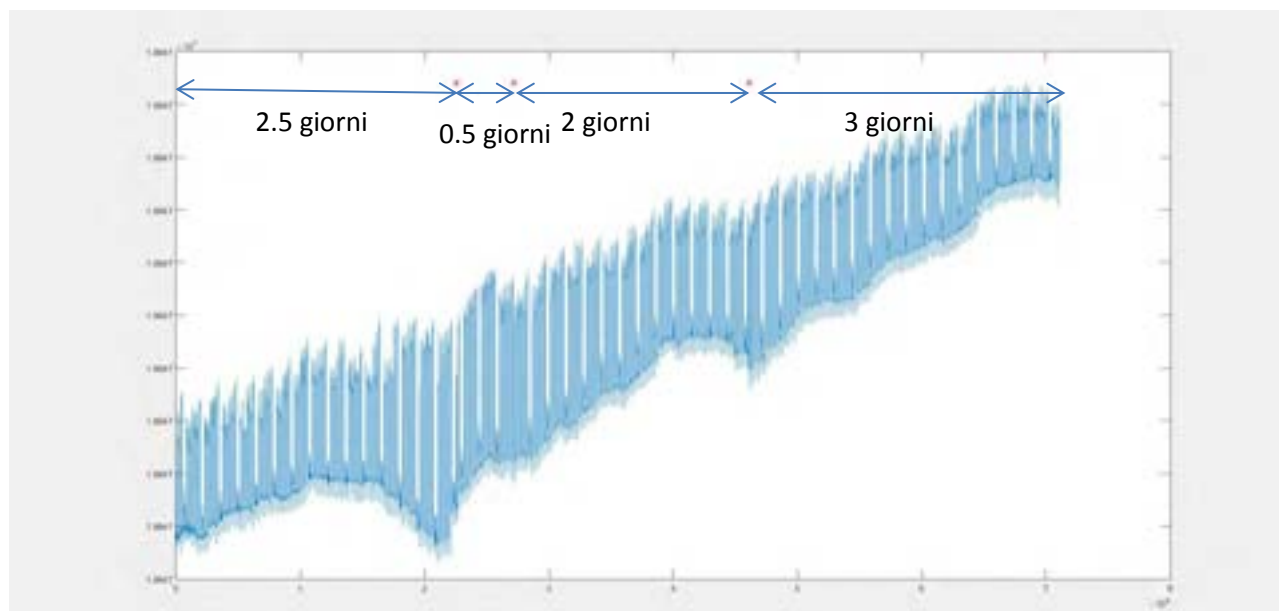


Figura 2.102: Sensore 1

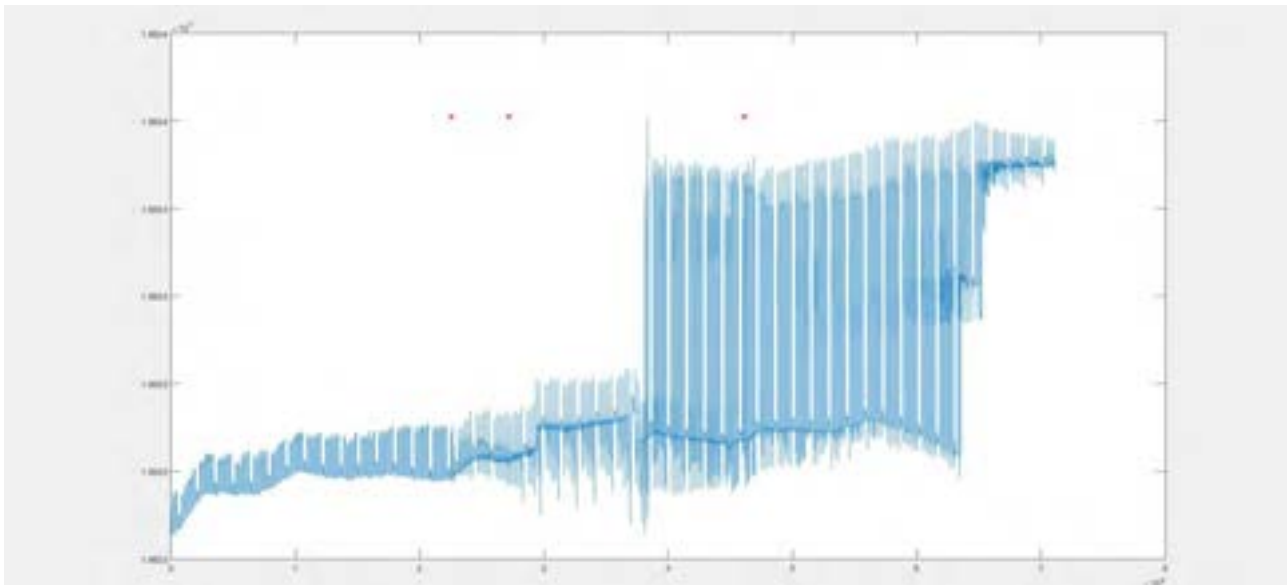


Figura 2.103: Sensore 2

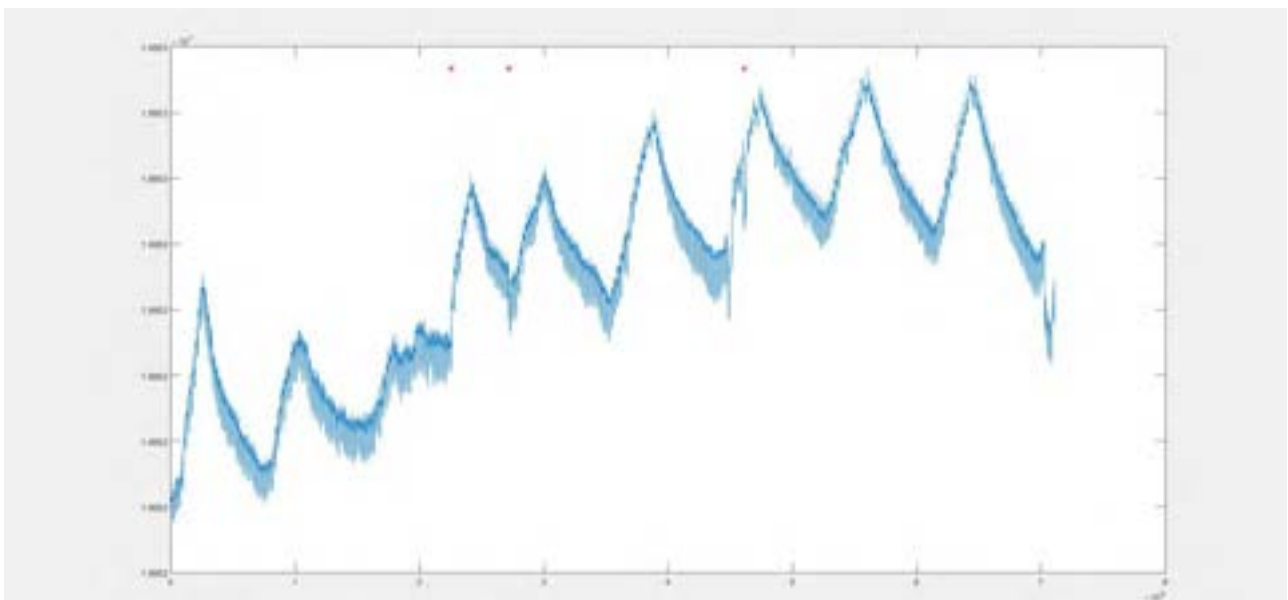


Figura 2.104: sensore 3

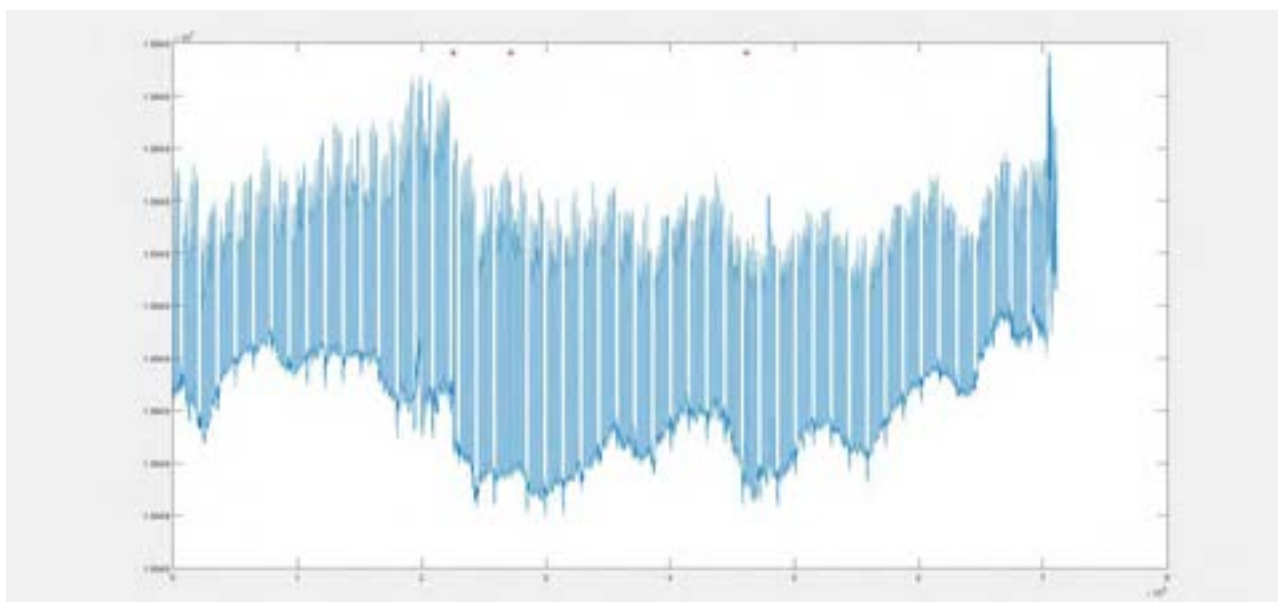


Figura 2.105: sensore 4

Sensore 5:

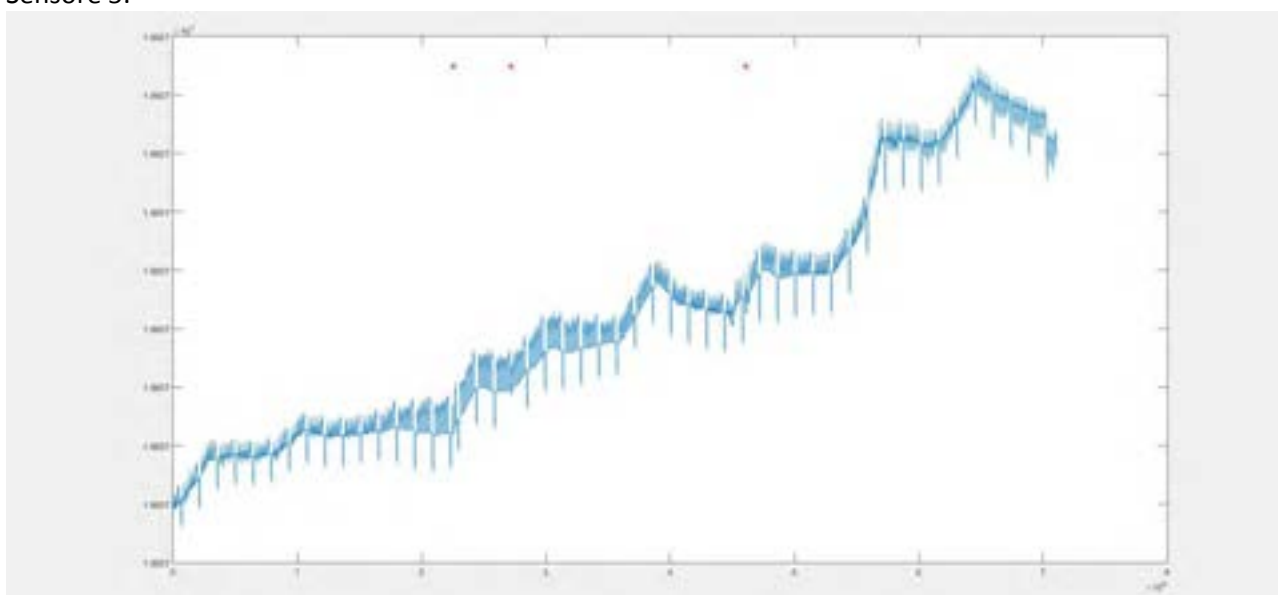


Figura 2.106: sensore 5

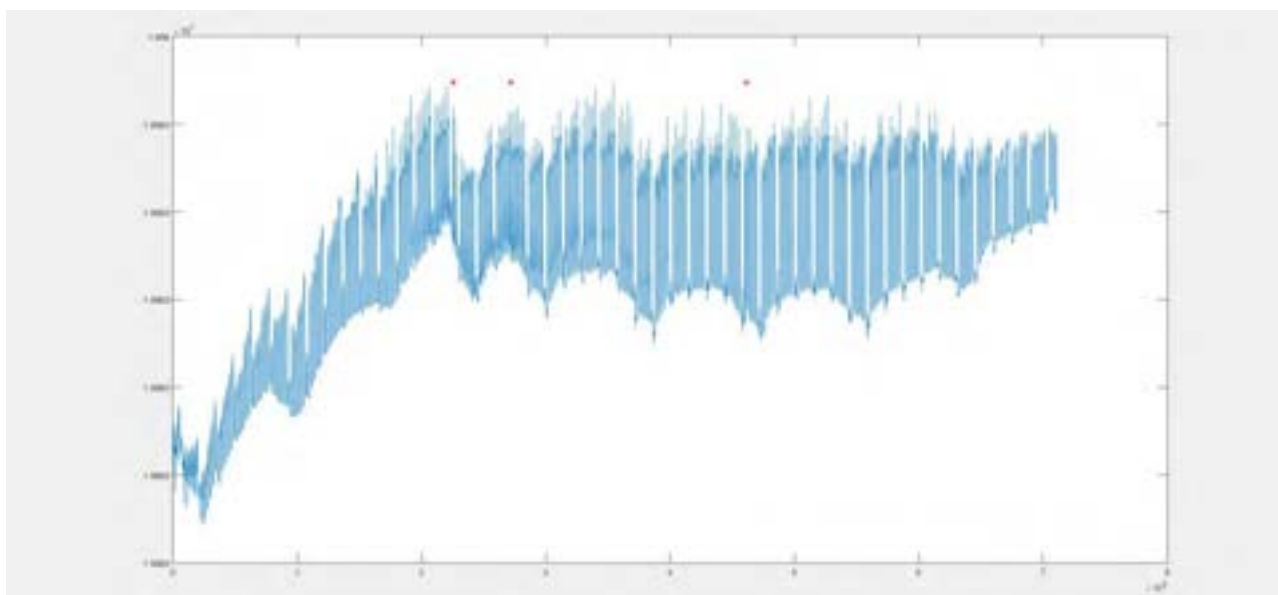


Figura 2.107: sensore 6

Sensore 7:

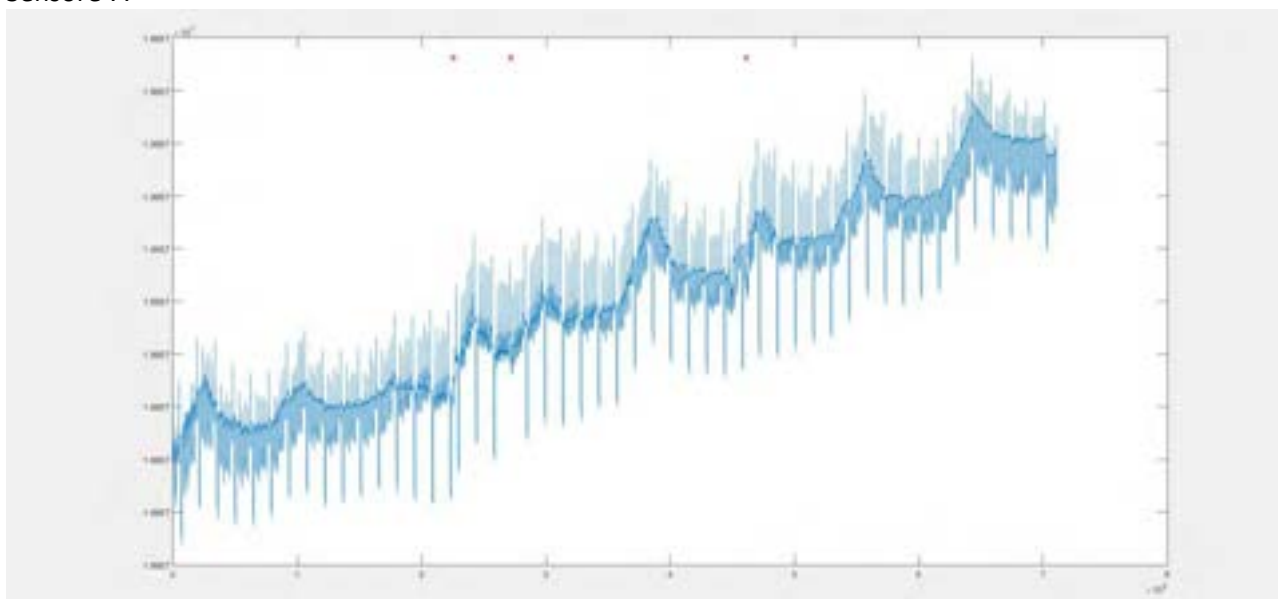


Figura 2.108: sensore 7

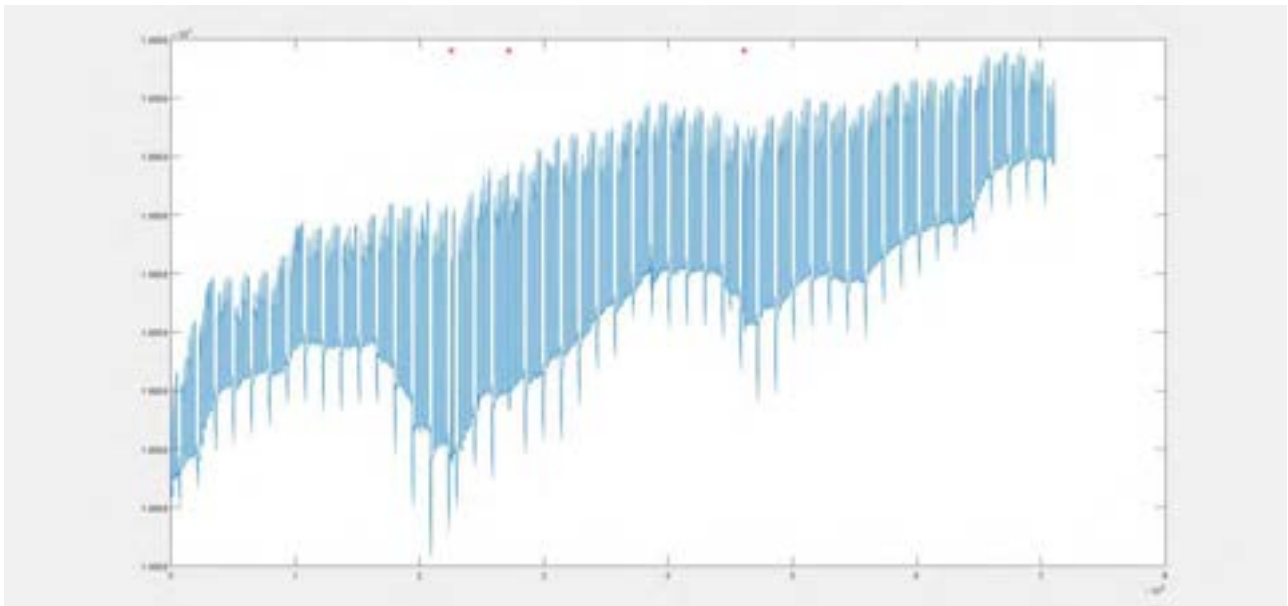


Figura 2.109: sensore 8

Complessivamente si ha:

- Dipendenza dalla temperatura dei VOC misurati (l'accensione del ricircolo dell'aria fa variare la misura fortemente).
- Dipendenza dalla temperatura del giorno e della notte per alcuni sensori.

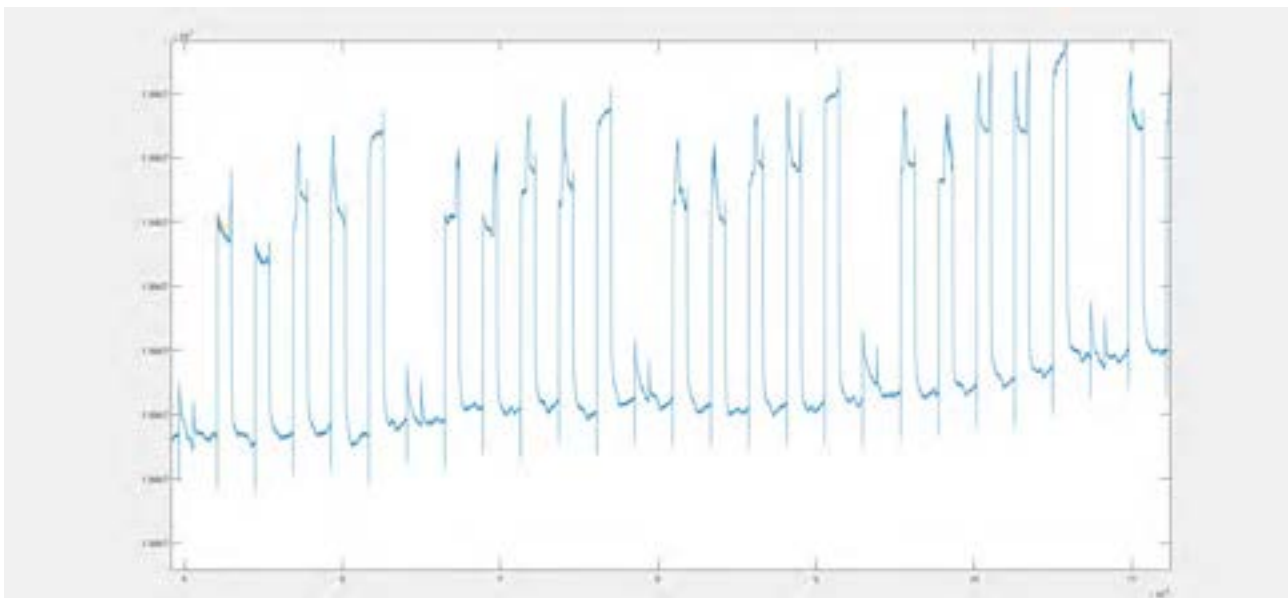


Figura 2.110: sensore 1 enose Tor Vergata, particolare.

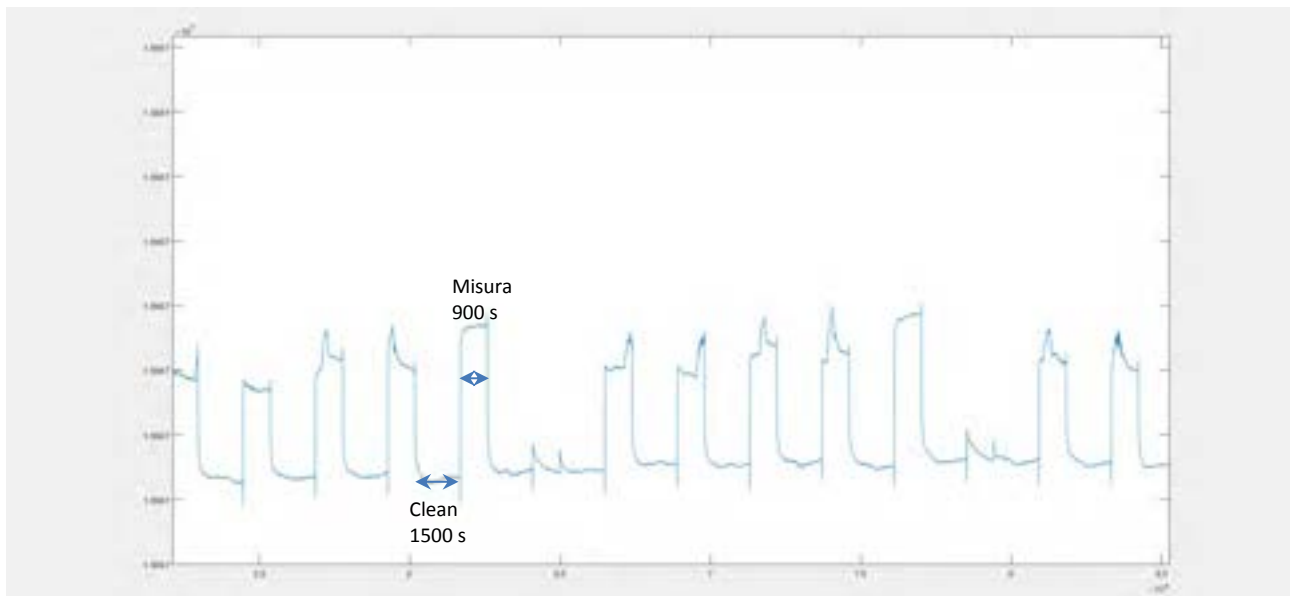


Figura 2.111: sensore 1 enose Tor Vergata, particolare.

3 Conclusioni

Questa sezione sintetizza i risultati complessivi del lavoro e riporta eventuali raccomandazioni per possibili ulteriori sviluppi della ricerca.

Un'analisi sintetica dei dati e dei risultati delle campagne sperimentali effettuate nel triennio per guidare lo sviluppo dei nodi sensoriali può essere così riassunta:

- a) sono stati affrontati e risolti problemi quali il consumo di energia gestendo opportunamente la trasmissione dati, la configurazione dei sensori e la gestione complessiva della campagna al fine di avere sia un consumo ridotto di energia che un monitoraggio adeguato dell'andamento dei composti organici volatili emessi, senza perdere informazione utile ed ottenendo complessivamente tempi di funzionamento del sistema di monitoraggio superiori al mese;
- b) l'utilizzo di più nodi sensoriali consente una maggiore affidabilità delle misure grazie all'utilizzo di valori medi;
- c) il numero di sensori minimo e ottimale perché il nodo sensoriale possa essere correlato al PEN3 è di soli 3 sensori a ossidi metallici (AP1, AP2 e SV) ai quali vanno aggiunti i sensori di temperatura e umidità relativa dal limitato consumo energetico, mentre i sensori di O₂ e CO₂, implementati per monitorare il metabolismo respiratorio dell'ortofrutta, non apportano informazione significativa con l'attuale calibrazione e definizione dello spazio di testa;
- d) la configurazione iniziale ottimale dipende dal tipo di frutto monitorato;
- e) la differente metodologia di campionamento utilizzata, che possiamo definire ad accumulazione, monitora costantemente i composti volatili ma può portare più facilmente a saturazione le caratteristiche dei sensori. Ciò può rappresentare una maggiore difficoltà di utilizzo rispetto ai nasi elettronici tradizionali ma rappresenta un indubbio vantaggio poiché in definitiva il sistema risulta molto piccolo e maneggevole e senza sistemi meccanici che possano ridurne l'affidabilità e la durabilità in termini di consumi energetici. Inoltre ciò fa sì che il costo sia ridotto e il sistema affidabile e facilmente installabile. Inoltre i nodi sensoriali sono stati sviluppati su un piattaforma dotata della possibilità di creare una rete di nodi sensoriali, cooperanti non solo al monitoraggio ma in grado anche di fungere da attuatori, collettivamente o singolarmente, controllando, per esempio, il gruppo refrigerante. Questa possibilità è estremamente interessante per sviluppi sinergici con il lavoro da noi svolto sull'utilizzo dei materiali a cambiamento di fase per l'ottimizzazione delle celle frigorifero (vedi Report RdS/PAR2014/038), infatti i risultati congiunti prefigurano interessanti scenari di sviluppo di celle frigorifero "smart" a consumi energetici ottimizzati

4 Riferimenti bibliografici

1. A.R. East, A.J. Mawson, K.M. Maguire, D.J. Tanner, J. Jobling, "Modelling fruit quality in variable temperature scenarios: Can we assume history independence", *Acta Hort.*, 2005, 674, 165–171.
- 2 T. Konduru, "Development of metal oxide semiconductor based gas sensor array for onion post-harvest disease detection", College of Engineering, University of Georgia, Georgia USA, Thesis 2013.
3. L. Abbey, J. Aked, D.C. Joyce, "Discrimination amongst Alliums using an electronic nose", *Annals of Applied Biolog*, December 2001, 139, Issue 3, 337–342.
4. K.T. Tang, S.W. Chiu, C.H. Pan, H.Y. Hsieh, Y.S. Liang, S.C. Liu, "Development of a portable electronic nose system for the detection and classification of fruity odors"; *Sensors (Basel)*, 2010, 10, 9179-93.
5. C. Li, G.W. Krewer, P. Ji, H. Scherm, S.J. Kays, "Gas sensor array for blueberry fruit disease detection and classification"; *Postharvest Biology and Technology*, 2010, 55, 144–149.
6. C. Li, N.E. Schmidt, R. Gitaitis, "Detection of onion postharvest diseases by analyses of headspace volatiles using a gas sensor array and GC-MS"; *LWT-Food Science and Technology*, 2001, 44, 1019-1025.
7. M.M. Lokke, H.F. Seefeldt, G. Edwards, Ole Green, "Novel wireless sensor system for monitoring oxygen, temperature and respiration rate of horticultural crops post harvest" *Sensors* 2011, 9, 8456-8468.
8. T. Iqbal, F.A.S. Rodrigues, P.V. Mahajan, J.P. Kery, "Mathematical modeling of the influence of temperature and gas composition on the respiration rate of shredded carrots", *J. Food Eng.*, 2009, 91, 325–332. .
9. M.L.A.T. Hertog, H.A.M. Boerrigter, G.J.P.M. van den Boogaard, L.M.M. Tijskens, A.C.R. van Schaik, "Predicting keeping quality of strawberries (cv. 'Elsanta') packed under modified atmospheres: An integrated model approach", *Postharvest Biol. Technol.*, 19.
10. H. Manolopoulou, P. Papadopoulou, "A study of respiratory and physico-chemical changes of four kiwi fruit cultivars during cool-storage", *Food Chem.*, 1998, 63, 529–534.
11. L. Ruiz-Garcia, L. Lunadei, P. Barreiro, J.I. Robla, "A review of wireless sensor technologies and applications in agriculture and food industry: State of the art and current trends", *Sensors*, 2009, 9, 4728–4750. [PMC free article] [PubMed].
12. M. Ruiz-Altisent, L. Ruiz-Garzia, G.P. Moreda, R. Lu, N. Hernandez-Sanchez, E.C. Correa, B. Diezma, B. Nicolai, J. García-Ramos, "Sensors for product characterization and quality of speciality crops", *Review. Comput. Electron. Agric.*, 2010, 74, 176–194.
13. N. Wang, N.Q. Zhang, M.H. Wang, "Wireless sensors in agriculture and food industry—Recent development and future perspective", *Comput. Electron. Agric.*, 2006, 50, 1–14.
14. Deco G., D. Obradovic, "An information-theoretic approach to neural computing" (1996), Springer-Verlag, New York.
15. Karhunen, J., J. Joutsensalo, "Representation and separation of signals using non linear PCA type learning", *Neural Networks*, Vol. 7, pp. 113-127, 1994.

16. Oja, E. "PCA by homogeneous neural networks, Part 1: the weighted subspace criterion", *IEICE Tran. Inf. & Syst.*, Vol. E75D, N. 3, pp. 366-375, May 92. .
17. Oja, E , "PCA by homogeneous neural networks, Part 2: analysis and extension of the learning algorithms", *IEICE Tran. Inf. & Syst.*, Vol. E75D, N. 3, pp.376-382, May 92.
18. Diamantaras K. I., S. Y-Kung "Principal Component Neural Networks, Theory and application", 1996.
19. J. Wang, B. Teng, Y. Yu, "Pear dynamic characteristics and firmness detection", *Eur. Food Res. Technol.* 218 (2004) 289–294.
20. Eva Cristina Correa Hernando, "Topics on 'Libra' electronic nose for fruit quality", EURODEUR-AIRDEUR, June 19th-21th 2001, Paris.
21. Hongmei Zhang, Jun Wang, Sheng Ye, "Predictions of acidity, soluble solids and firmness of pear using electronic nose technique", *Journal of Food Engineering* 86 (2008) 370–378.
22. J. Brezmes, E. Llobet, X. Vilanova, G. Saiz, X. Correig, "Fruit ripeness monitoring using an Electronic Nose", *Sensors and Actuators B* 69, 2000, 223–229.
23. G.D. Trinchero, G.O. Sozzi, F. Covatta, A.A. Frascina, "Inhibition of ethylene action by 1-methylcyclopropene extends postharvest life of 'Bartlett' pears", *Postharvest Biology and Technology* 32 (2004) 193–204.
24. Max G. Villalobos Acunaa, William V. Biasi, Elizabeth J. Mitchama, Deirdre Holcroftb, "Fruit temperature and ethylene modulate 1-MCP response in 'Bartlett' pears", *Postharvest Biology and Technology* 60 (2011) 17–23.
25. C.Y. Wang, W.M. Mellenthin, "Internal Ethylene Levels during Ripening and Climacteric in Anjon Pears", *Plant Physiol.* (1972) 50, 311-312.
26. Xiaofen Du, Jinhe Bai, Anne Plotto, ElizaBeth BalDwin, Vance Whitaker, Russell Rouseff, "Electronic Nose for Detecting Strawberry Fruit Maturity", *Proc. Fla. State Hort. Soc.* 123:259–263. 2010.
27. S. Buratti, A. Rizzolo, S. Benedetti, D. Torregiani, "Electronic Nose to Detect Strawberry Aroma Changes During Osmotic Dehydration", *Journal Of Food Science*, (2006), Vol 71-4, pg. E184-E189.
28. Leiqing Pan, Wei Zhang, Na Zhu, Shubo Mao, Kang Tu, "Early detection and classification of pathogenic fungal disease in post-harvest strawberry fruit by electronic nose and gas chromatography–mass spectrometry", *Food Research International* 62 (2014) 162–168.
29. M. Ruiz-Altisent, L. Ruiz-Garzia, G.P. Moreda, R. Lu, N. Hernandez-Sanchez, E.C. Correa, B. Diezma, B. Nicolaï, J. García-Ramos, "Sensors for product characterization and quality of speciality crops", *Computer and Electronics in Agriculture*, (2010), Vol 74-2, pg. 176-194.

5 Abbreviazioni ed acronimi

PEN3: naso elettronico commerciale portatile (Portable Electronic Nose) sviluppato dalla Airsense Analytics, scelto come analizzatore sensoriale (intelligent chemical sensor) generale.

PCA: (Principal Component Analysis) l'analisi delle componenti principali ha lo scopo di rappresentare un insieme di dati con matrice di covarianza non diagonale e di dimensione N in uno spazio di dimensioni minori di N in cui gli stessi siano rappresentati da una matrice di covarianza diagonale.