

Dottorato di Ricerca in Sistemi Agro-Ambientali  
“Tecnologie per la Sostenibilità ed il Risanamento Ambientale”  
Dipartimento Scienze Agrarie e Forestali  
Settore Scientifico Disciplinare AGR/09

Applicazione di tecniche non distruttive per la valutazione delle  
proprietà fisico-meccaniche dei frutti

IL DOTTORE  
**DOTT.SSA MARIA ALLERI**

IL COORDINATORE  
**CHIAR.MO PROF. SEBASTIANO CALVO**

IL TUTOR  
**ING. MARIANGELA VALLONE**

IL CO TUTOR  
**CHIAR.MO PROF. PIETRO CATANIA**

CICLO XXVI  
ANNO CONSEGUIMENTO TITOLO 2016/2017

<b>INDICE</b>	
Ringraziamenti	4
<b>PREMESSA</b>	5
1. La qualità nel settore agro-alimentare: aspetti generali	5
<b>INTRODUZIONE</b>	6
<b>PARTE I – Spettroscopia vis NIR</b>	19
2.1. Applicazione della spettroscopia vis / NIR in un impianto per la lavorazione di agrumi	20
2.1.1. Materiali e metodi	20
2.1.1.1. Mandarino Tardivo di Ciaculli, Presidio Slow Food	20
2.1.1.2. Analisi spettroscopiche vis/NIR	22
2.1.1.3. Linea di lavorazione del Mandarino Tardivo di Ciaculli	24
2.1.1.4. Individuazione punti critici della linea di lavorazione	32
2.1.1.5. Analisi fisico-chimiche: prove di compressione, pH, SSC	33
2.1.1.6. Scelta dei campioni di frutti	34
2.1.1.7. Analisi statistica	34
2.1.2. Risultati e discussione	36
2.1.2.1. Calibrazione dello strumento vis / NIR	36
2.1.2.2. Data set dalle analisi distruttive dei frutti	37
2.1.2.3. Consistenza	37
2.1.2.4. pH	41
2.1.2.5. SSC	43
2.1.3. Conclusioni	46
2.2. Applicazione della spettroscopia vis / NIR per la valutazione delle uve da raccogliere meccanicamente	47
2.2.1. Materiali e metodi	47
2.2.1.1. Le varietà d’uva Chardonnay e Syrah	47
2.2.1.2. L’azienda “Principe di Corleone”	49
2.2.1.3. Campionamento ed impiego dello strumento vis / NIR	50
2.2.1.4. Analisi fisico-chimiche	51
2.2.1.5. Analisi statistica	53
2.2.2. Risultati e discussione	53

2.2.2.1. Spettri delle due varietà di uva	53
2.2.2.2. Capacità di previsione del vis / NIR	54
2.2.3. Conclusioni	61
<b>PARTE II – IRD (Impact Record Device)</b>	<b>63</b>
3.1. Applicazione della sfera strumentata in un impianto per la lavorazione degli agrumi	64
3.1.1. Materiali e metodi	64
3.1.1.1. Sfera strumentata	64
3.1.1.2. Analisi statistica	68
3.1.2. Risultati e discussione	68
3.1.2.1. Visualizzazione on line delle accelerazioni subite dai frutti	68
3.1.2.2. Analisi delle sollecitazioni rilevate	71
3.1.3. Conclusioni	73
4.1. Applicazione della sfera strumentata per la valutazione delle uve da raccolte meccanicamente	73
4.1.1. Materiali e metodi	73
4.1.1.1. Aziende viticole e varietà oggetto di studio	73
4.1.1.2. Vendemmiatrice impiegata	75
4.1.1.3. Prove sperimentali ed impiego della sfera strumentata	76
4.2. Risultati e discussione	76
4.3. Conclusioni	79
<b>CONSIDERAZIONI FINALI</b>	<b>80</b>
Bibliografia	81

## **Ringraziamenti**

Iniziare a scrivere questi ringraziamenti mi è tanto difficile. Non perché non mi piaccia ringraziare, anzi, ma perché con essi si chiude un altro ciclo della mia vita personale e accademica.

Innanzitutto ringrazio infinitamente le due persone che hanno reso possibile l'inizio di questo percorso.

Il tutor Ing. Mariangela Vallone e co-tutor Prof. Pietro Catania, per avermi proposto e permesso di lavorare su argomenti particolarmente interessanti.

Ma soprattutto ringrazio loro per essere stati una guida valida, costante e competente, nonché punto di riferimento concreto in questi quattro anni di dottorato.

Un ringraziamento va anche a tutte le persone, appartenenti ai vari Gruppi di Ricerca con cui ho collaborato, per avermi permesso di ampliare le mie conoscenze attraverso un proficuo scambio di idee ed esperienze.

Un affettuoso ringraziamento a tecnici e collaboratori della sezione Meccanica per essermi stati vicini sia nei momenti difficili, sia nei momenti felici, per avermi dato dei buoni consigli e per la compagnia giornaliera che è stata piacevole e mi ha fatto sentire a mio agio in ogni circostanza.

Ultimi, ma non per questo meno importanti, ringrazio i componenti della mia famiglia che mi sono stati sempre accanto dandomi quella tranquillità necessaria a compiere un percorso di studi così impegnativo.

## **PREMESSA**

### **La qualità nel settore agro-alimentare: aspetti generali**

Il concetto di qualità è stato definito dalla norma ISO 8402: 1995 come “l’insieme delle proprietà e delle caratteristiche di un prodotto o servizio che si riferiscono alla sua capacità di soddisfare bisogni espliciti o impliciti”.

Il concetto di qualità dei prodotti ortofrutticoli non si definisce in maniera univoca, ma viene inteso in modo diverso dai differenti soggetti della filiera produttiva, ognuno dei quali fa riferimento a propri criteri di qualità ed accettabilità, spesso basati su aspettative e preferenze personali. Per questo motivo, per definire la qualità in modo appropriato è necessario specificare il punto di vista da considerare.

L’agroalimentare italiano gode di una indiscussa vocazione alla qualità, pertanto puntare sulla qualità richiede l’attivazione di una serie di funzioni aziendali mirate soprattutto all’esatta definizione e valutazione degli attributi qualitativi del prodotto, ma anche alla individuazione del target di mercato e alla scelta dei canali commerciali.

Negli ultimi tempi, si nota come l’attenzione si sia notevolmente spostata sull’ultimo segmento della filiera ortofrutticola ed in particolare sul trasferimento dei frutti dai luoghi di produzione-conservazione ai mercati di consumo.

L’affermazione della grande distribuzione organizzata, infatti, ha messo in luce il ruolo fondamentale che la logistica svolge nel limitare l’insorgenza di una rapida e generalizzata senescenza dei frutti, causa primaria della riduzione della shelf-life.

La shelf-life, letteralmente “vita del prodotto sullo scaffale” è quel periodo di tempo durante il quale il prodotto mantiene le sue caratteristiche qualitative nelle normali condizioni di conservazione e utilizzo.

Quando si parla di qualità di un prodotto, si intende quel carattere globale determinato dall’interazione tra il campione in esame ed il consumatore, così che lo strumento per eccellenza, utilizzato per determinare la qualità di un prodotto, appare essere rappresentato dai sensi umani. Allo stato attuale, infatti, gruppi di persone sono addestrate per valutare le caratteristiche qualitative del campione, assegnarne un giudizio e in qualche modo influenzare lo sviluppo dei nuovi prodotti.

Il lavoro di ricerca degli ultimi anni ha mirato allo sviluppo di nuove tecniche non-distruttive volte a misurare quei parametri determinanti per alcuni aspetti qualitativi della frutta. Tali tecniche hanno lo scopo di essere rapide, e prevedono un breve trattamento del campione, di facile esecuzione e con la possibilità di essere usate nei processi di controllo e in sistemi di classificazione dei prodotti.

## **INTRODUZIONE**

I prodotti agroalimentari presentano aspetti del tutto particolari circa la definizione, la misura, l'ottenimento e la garanzia di un dato livello qualitativo (Cavicchi, 2002).

La qualità viene descritta dal punto di vista igienico-sanitario (presenza di residui di fitofarmaci, di tossine naturali e micotossine ma anche di contaminazione microbiologica), alimentare (valore dietetico e nutrizionale), organolettico (consistenza, aroma e sapore) ed estetico (dimensione, forma, colore e presenza di difetti), avvalendosi di strumenti analitici.

I parametri misurabili possono essere valutati sulla base di criteri di tipo visivo, oppure di tipo analitico. I criteri di tipo visivo (forma, colore, dimensioni, presenza di difetti) vengono determinati in maniera non distruttiva, ma non sono in grado di fornire informazioni sufficienti per una corretta classificazione qualitativa, poiché non riescono a definire gli aspetti organolettici, salutistici ed igienico-sanitari che non possono essere scissi dal concetto di qualità. Di conseguenza, un'attendibile valutazione della qualità dei frutti non può prescindere dall'applicazione di criteri analitici diretti (Cavicchi, 2002).

I parametri analitici più comunemente utilizzati per i frutti, indicati come "tecniche distruttive", sono la durezza della polpa (determinata con il penetrometro), il contenuto di zuccheri (misurato con il rifrattometro), l'acidità (misurata mediante titolazione), il pH (misurato mediante phmetro).

Questi indici presentano numerose limitazioni, poiché sono onerosi economicamente e possono essere applicati solo ad un numero ristretto dei campioni. La scelta di tale campione presenta alcune difficoltà, sia che si operi in pieno campo, che in una struttura di lavorazione e conservazione del prodotto. Tale problematica è legata alla variabilità dello stadio di maturazione dei frutti ed è riconducibile alla sua posizione nella chioma. Di conseguenza, la determinazione di standard qualitativi uniformi per i prodotti da immettere sul mercato richiede un'attenta opera di campionamento, resa più complessa dal limitato numero di campioni analizzabili, causa delle perdite economiche legate alla sottrazione di prodotto dal mercato.

Inoltre, in considerazione dell'estrema variabilità dimostrata da questi parametri sia in frutti provenienti dallo stesso albero che, a maggior ragione, in frutti provenienti da alberi diversi dello stesso impianto (Smith et al., 1994), la limitazione imposta dall'onerosità economica e di tempo di analisi di tipo distruttivo, rappresenta un limite operativo e metodologico certamente non trascurabile (Costa et al., 2001).

Bisogna tenere presente, inoltre, che uno dei principali problemi di decadimento qualitativo dei frutti è rappresentato dal danneggiamento potenziale derivante da urti (Bolien & Dela Rue, 1994; Shulte et al., 1990; Shulte et al., 1991) che determina un considerevole danno economico.

L'esplicazione di questo fattore di non-qualità è strettamente legato al verificarsi di eventi sollecitativi o impatti meccanici, operati nelle fasi di raccolta manuale e nella selezione post raccolta (Brusewitz & Bartsch, 1989).

Alla luce di quanto esposto, emerge chiaramente che l'impiego di metodologie "non distruttive" per la determinazione della qualità dei frutti permette di affrontare meglio il problema del campionamento con notevoli vantaggi, di ordine pratico ed economico, sia in ambito produttivo che distributivo. Innanzitutto, individuando specifiche correlazioni fra caratteristiche interne del frutto misurabili dall'esterno e quelle qualitative ricercate, le tecnologie non distruttive consentono di valutare le caratteristiche del frutto in modo non invasivo. Inoltre, consentono di ampliare il numero di frutti e quindi la rappresentatività del campione scelto, permettono di determinare parametri diversi con la stessa misurazione, e di sottoporre ad analisi ripetute nel tempo lo stesso campione seguendone l'evoluzione fisiologica. In tal modo, il numero di informazioni utili aumenta notevolmente, a fronte di un risparmio di tempo e di personale impiegato.

La tecnologia post raccolta deve essere finalizzata al mantenimento della 'qualità globale' dei frutti, sempre più messa in discussione dal consumatore, che passa anche attraverso una corretta pianificazione e gestione del confezionamento, del trasporto e dei centri di distribuzione e vendita (Peano et al., 2001).

Ciò implica, tra l'altro, una rapida valutazione delle proprietà chimiche e fisiche delle materie prime, dei flussi di processo, e dei prodotti finali (Cozzolino et al., 2010).

In considerazione del crescente interesse da parte del mercato, specie nel corso degli ultimi anni, si è ritenuto opportuno implementare le ricerche anche rispetto alle problematiche di conservazione della qualità in post-raccolta, considerata l'importanza di mantenere elevate le caratteristiche organolettiche e nutrizionali nel tempo (Ortiz & Torregrosa, 2014; Giovanelli et al., 2014).

Diversi metodi di misura della qualità dei prodotti ortofrutticoli sono stati sviluppati nel corso dell'ultimo secolo; in particolare, le più recenti ricerche sono state orientate verso lo sviluppo di sensori capaci di fornire informazioni in tempo reale e dotati di un'elevata versatilità di utilizzo. Tali tecnologie, consentono di individuare correlazioni non solo con i parametri tradizionalmente considerati (contenuto di solidi solubili, durezza della polpa e

tenore di acidità) ma anche con parametri più complessi (contenuto di fenoli, zuccheri semplici, amido, clorofilla, carotenoidi, antociani) che descrivono in modo più completo le caratteristiche qualitative e lo stadio di maturazione del frutto.

Negli ultimi anni, la ricerca si è concentrata sullo sviluppo di tecniche e strumentazioni non distruttive per aumentare il numero dei frutti che può essere analizzato e le analisi che possono essere ripetute sullo stesso campione durante la sua evoluzione fisiologica, fornendo così informazioni in tempo reale (Costa et al., 2009).

Tra questi vi è la spettroscopia nell'infrarosso vicino NIR (Near Infra Red), una metodica analitica di tipo fisico basata sull'assorbimento di radiazioni elettromagnetiche con lunghezza d'onda tra 12800 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  (780-2500 nm). In particolare, essa viene utilizzata per indicare la separazione, rivelazione e registrazione di variazioni di energia (picchi di risonanza) che interessano nuclei, atomi o intere molecole. Queste variazioni energetiche sono dovute all'interazione tra radiazione e materia, specificatamente all'emissione, assorbimento o diffusione di radiazioni o particelle elettromagnetiche (Marzocco, 1986). Gli spettri NIR sono perciò il risultato dell'assorbimento di radiazione elettromagnetica a tali frequenze da parte di alcuni legami atomici.

Sottoposto ad irraggiamento termico o luminoso, ogni corpo ha una determinata proprietà di riflessione, assorbimento e trasmissione sia del calore radiativo, sia della luce (Marzocco, 1986). La riflettanza ( $\rho$ ) rappresenta il potere riflettente di un corpo sottoposto a irraggiamento. Si tratta di un parametro percentuale adimensionale. La somma dei parametri riflettanza ( $\rho$ ), trasmittanza ( $\tau$ ) e assorbanza ( $\alpha$ ) dà sempre 1, ossia:  $\alpha + \rho + \tau = 1$  in quanto l'intero raggio radiante che giunge sul corpo con la sua energia si frammenta rispettando comunque il principio di conservazione dell'energia: una parte è riflessa, una parte è trasmessa, una parte è assorbita (Bruni, 1960).

Le misure NIR possono essere eseguite sia in trasmittanza che in riflettanza:

- nel caso dell'acquisizione dei dati in trasmittanza ciò che viene misurato è l'intensità della luce trasmessa attraverso il campione rispetto all'intensità della luce incidente;
- nel caso di acquisizione di dati in riflettanza, ciò che viene misurato è l'intensità della luce riflessa rispetto all'intensità della luce incidente.

Le misure in trasmittanza permettono di ottenere informazioni su tutto il volume della sostanza attraversata dalla luce, mentre le misure in riflettanza ricavano informazioni soltanto dalla superficie del campione; le misure in trasmittanza risultano quindi più affidabili.



Di seguito, nella figura 1, si riporta una rappresentazione semplificata di uno spettroscopio NIR a trasmittanza, dove si nota che la radiazione elettromagnetica prodotta dalla sorgente viene inviata sul campione.

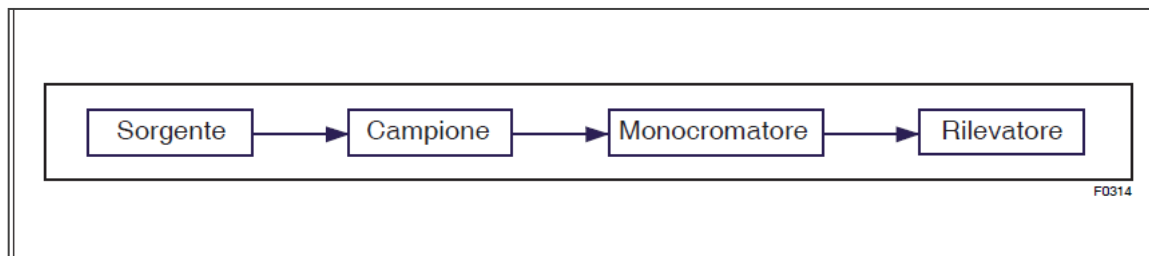


Fig. 1 - Schema di uno spettroscopio NIR a trasmittanza

Come sorgente generalmente vengono utilizzate normali lampade alogene che, nonostante abbiano una emissione nel visibile, possono essere considerate una fonte di radiazione NIR economica e disponibile.

Il campione trasmette, riflette o riemette una parte di tale radiazione; la parte di radiazione trasmessa dal campione viene quindi raccolta ed inviata al monocromatore che seleziona le aree spettrali di interesse.

Nei sistemi moderni, come monocromatore, viene utilizzato il reticolo di diffrazione, ovvero una superficie che riflette la radiazione infrarossa ed è incisa con numerose linee parallele, che per diffrazione inducono la divisione della radiazione incidente in singole lunghezze d'onda.

La selezione delle lunghezze d'onda da inviare al rivelatore avviene ruotando il reticolo e modificando quindi l'angolo di incidenza della radiazione sorgente. Il punto critico del sistema è proprio il meccanismo di rotazione, che deve essere estremamente preciso (Glasstone, 1963).

La radiazione resa monocromatica passa quindi al rivelatore, che analizza la radiazione e fornisce un dato analitico (comunemente un valore di Assorbanza o Trasmittanza). Affinché la radiazione infrarossa sia assorbita da una molecola, occorre che la radiazione abbia un'energia sufficiente ad indurre transizioni vibrazionali sulla molecola stessa.

Quando un fotone infrarosso viene assorbito da una molecola, questa passa dal suo stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato (Fig. 2). In un tipico spettro infrarosso in ascissa troviamo una scala di frequenze espresse in numero d'onda, ovvero quantità di onde per centimetro, e in ordinata la percentuale di trasmittanza. Se un materiale è trasparente alla radiazione infrarossa il suo spettro si presenterà come una linea

parallela all'asse delle ascisse. Se un materiale non è completamente trasparente si verificheranno degli assorbimenti e quindi delle transizioni tra livelli energetici vibrazionali. In questo secondo caso lo spettro registrato sarà caratterizzato da una serie di picchi di altezza variabile per ciascuna transizione.

I fondamentali tipi di vibrazione causati dall'incidenza di una radiazione della frazione NIR dello spettro sono:

- stretching (stiramento), ovvero la vibrazione del legame lungo il piano, in conseguenza al quale varia aritmicamente la distanza interatomica; questo può essere simmetrico o asimmetrico;
- bending (deformazione), ovvero un movimento a forbice che cambia l'angolo formato tra i legami.

La scarsa intensità di assorbimento nella regione NIR può inizialmente sembrare uno svantaggio, poiché sembra diminuire la sensibilità della tecnica.

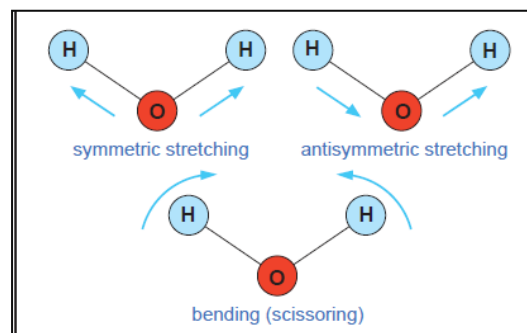


Fig. 2 - Vibrazioni di una molecola

Tale regione contiene informazioni riguardanti bande di assorbimento dovute ad overtones o a legami C-H, N-H, e O-H, che sono i componenti strutturali primari di molecole organiche (Williams e Norris, 2002). Tale tecnica, quindi, permette di effettuare un'analisi di tipo quantitativo per la determinazione di componenti che contengono tali legami (acqua, proteine, lipidi, carboidrati).

La gamma di lunghezze d'onda che viene comunemente usata in tecnologie di immagini multispettrali e iperspettrali per valutare la qualità dei frutti è anche rilevata nella regione del vis / NIR (Martinsen et al., 1998; Shan J., 2011).

Tuttavia, in questa regione, lo spettro è sostanzialmente dominato da acqua che assorbe molto le radiazioni dell'infrarosso vicino (Nicolai et al., 2007).

Il segnale analitico che si ottiene dipende dalle proprietà chimico-fisiche del campione che durante l'analisi viene colpito da radiazioni incidenti. Lo spettro ottenuto, ponendo

L'intensità dell'assorbimento in funzione dei numeri d'onda, è caratterizzato da picchi riferibili a gruppi funzionali specifici presenti nel campione.

I segnali di quasi tutte le maggiori strutture e gruppi funzionali di composti organici possono essere individuati nello spettro vis / NIR con uno spettrogramma considerevolmente stabile. Gli spettri entro tale range vengono frequentemente usati per le analisi (McClure et al., 1994).

Ne risulta che la spettroscopia NIR è una tecnica analitica molto efficace per determinare in tempi ridotti e in modo simultaneo numerose proprietà dei prodotti agro-alimentari.

L'impiego della spettroscopia NIR per la determinazione della composizione chimica degli alimenti richiede una fase di calibrazione che prevede l'individuazione di campioni rappresentativi e uno studio statistico fra i dati di composizione chimica e le proprietà degli spettri. Le applicazioni possibili per la tecnica NIR sono molto vaste e in continuo aumento. Possiamo distinguerle in quantitative, il cui fine è quello di determinare la concentrazione di un analita in una matrice, e qualitative, che hanno come obiettivo la classificazione dei campioni, e tecniche combinate, che utilizzano la tecnica NIR come parte di un processo sperimentale più ampio.

Recentemente l'interesse e le possibili applicazioni della spettroscopia nel vicino infrarosso sono aumentate grazie allo sviluppo delle tecniche chemiometriche e dell'informatica. Oltre alle tradizionali e ormai consolidate analisi di tipo quantitativo, si sono sviluppate applicazioni di tipo qualitativo, che hanno come obiettivo la classificazione dei campioni e applicazioni ai processi industriali, con lo scopo di monitorare ciascuna fase e di effettuare azioni correttive immediate qualora il processo vada fuori controllo.

Negli ultimi anni, i ricercatori si sono concentrati sullo sviluppo di tecniche non distruttive per la misurazione della qualità della frutta, soprattutto per una determinazione non distruttiva dei contenuti in solidi solubili (SSC) di amido, di acqua, di acidità ma anche della consistenza e altre proprietà fisiologiche attraverso un'analisi di immagini spettrali nel vicino infrarosso (vis / NIR) di mele (Lammertyn et al., 1998; Park et al., 2003; Guidetti R., 2005; Menesatti et al., 2009; Beghi et al., 2014), agrumi (Steuer et al., 2001; Miller e Zude – Sasse, 2004; Guthrie et al., 2005a; Guthrie et al., 2005b; Zude et al., 2008; Magwaza et al., 2012; Cayuela, 2008; Lu et al., 2008; Zude et al., 2008; Zheng et al., 2010) mandarini (Kawano et al., 1993; Fraser et al., 2003; Magwaza et al., 2014; McGlone et al., 2003); pomodori (Slaughter et al., 1996), mango (Saranwong et al., 2004); kiwi (Osborne & Künnemeyer 1999), uva da tavola (Baiano et al. 2012).

Nel settore vitivinicolo è di estrema importanza conoscere in tempo reale quali sono i parametri che possano influenzare la qualità del prodotto finale. In questo settore la spettroscopia vis / Nir trova larga applicazione nella valutazione del contenuto di solidi solubili e pH (Cao et al., 2010; Baiano et al., 2012), concentrazione di antociani (Larraïn et al., 2008; Fernandes et al., 2015) ma anche del contenuto fenolico (Piazzolla et al., 2013; Nogales-Bueno et al., 2014) per ottimizzare i tempi di raccolta dei grappoli. Lv et al. 2012, hanno identificato il diverso grado di maturazione delle uve durante la raccolta grazie all'utilizzo del vis-NIRs.

Al fine di ottimizzare i tempi di raccolta a seconda della varietà e del tipo di vino che si vuole ottenere si può valutare la capacità del vicino infrarosso NIR di caratterizzare le variazioni di maturazione di uve a bacca bianca e uve a bacca rossa in funzione della posizione e dell'orientamento del grappolo (Gonzalez-Caballero et al., 2011; Gonzalez-Caballero et al. 2012; Guidetti et al., 2010).

In altri casi vengono presi in considerazione parametri sensoriali come il gusto, la consistenza, e attributi visivi e olfattivi (Ferrer-Gallego et al., 2011; Ferrer-Gallego et al., 2013) per assumere decisioni riguardanti il tempo di raccolta ottimale per la produzione di vini rossi di alta qualità. Pochi gli studi effettuati che riguardano la consistenza dell'acino (Beghi et al., 2014) per conoscere il grado di deperimento del prodotto una volta arrivato in cantina o su altre proprietà di tipo fisico-meccanico dell'acino quali la consistenza. Molto utile risulta l'applicazione on-line della spettroscopia NIR all'interno di cantine nella fase di arrivo delle uve, al fine di valutarne i parametri qualitativi con particolare riferimento alla maturazione ed allo stato fitosanitario (Porep et al., 2014; Porep et al., 2015). Non si riscontrano, invece, studi finalizzati all'utilizzo della spettroscopia vis NIR per la valutazione della forza di distacco dell'acino dal pedicello, parametro discriminante nella regolazione degli scuotitori delle macchine per la vendemmia.

L'analisi degli studi pubblicati negli anni rivela che la spettroscopia NIR è stata ampiamente studiata e principalmente utilizzata per la previsione del contenuto di zuccheri (TSS) in uva da vino e mosto. Anche se vi sono molti articoli pubblicati nella letteratura scientifica, la maggior parte di questi ha riferito solo gli studi di fattibilità. Nella maggior parte di essi, un piccolo numero di campioni (meno di 100) sono stati analizzati al fine di sviluppare modelli di calibrazione PLS, basati principalmente nella convalida incrociata (nessun set di test indipendenti è stato usato per validare i modelli di calibrazione).

Per una corretta calibrazione dello strumento è necessario l'utilizzo di grandi lotti di frutti e analizzati per diversi mesi (Batten, 1998).

La tabella 1, tratta dagli autori R. Damberg et al. (2015), riassume i principali limiti nell'utilizzo del NIR, per misurare parametri relativi alla qualità dell'uva e mosto da vino. Dalla tabella si evince che vi sono diversi aspetti critici e alcune limitazioni legati all'adozione della spettroscopia vis / NIR da parte degli operatori delle cantine. Non vi è disponibilità di strumenti a basso costo, oltre all'utilizzo di un numero adeguato di campioni per validare i modelli di calibrazione sviluppati, al fine di standardizzare e definire i protocolli più appropriati per misurare i valori di riferimento.

Tab.1 -Sintesi delle principali limitazioni all'utilizzo di metodi a raggi infrarossi per misurare i parametri di qualità di uva da vino e mosto

<b>Limitazioni</b>	<b>Commento</b>
La mancanza di conoscenza del metodo di riferimento	La maggior parte degli utenti (cantine, ricercatori) non riportano l'errore standard di laboratorio (SEL) utilizzato per sviluppare la calibrazione per un parametro specifico; inoltre, il parametro esaminato può essere misurato utilizzando diversi metodi di riferimento; i risultati possono essere espressi in unità differenti per lo stesso parametro
La mancanza di comprensione della tecnologia	interpretazione spettroscopiche, coefficienti di regressione e di correlazione tra le variabili
Sopravalutazione della bontà dei risultati	La maggior parte delle applicazioni pubblicate riportano solo i dati sperimentali (cross-validazione), è di solito riportato l'errore standard di validazione incrociata, inoltre solo pochi campioni sono utilizzati per sviluppare i modelli di calibrazione (in molti studi meno di 100)
Alto costo e la mancanza di know-how nello sviluppo di calibrazione	Effetto diretto sullo sviluppo e implementazione della tecnologia
Elevati costi di strumenti disponibile in commercio	Molte piccole cantine non possono permettersi l'acquisto di strumenti adeguati
Mancanza di personale dedicato	Solo le grandi aziende possono permettersi di formare personale dedicato a gestire e ad aggiornare calibrazioni.

In realtà, a livello applicativo, il NIR fornisce un enorme vantaggio, perché permette da un lato l'analisi diretta di un campione, senza diluirlo o disperderlo in matrici inerti come normalmente avviene nelle tradizionali tecniche spettroscopiche, e dall'altro permette di ottenere spettri rappresentativi dell'intero campione, in quanto i cammini ottici utilizzabili sono molto lunghi (Costa et al., 2001).

Inoltre, anche se le bande NIR sono più allargate e tendono a sovrapporsi di più rispetto ad assorbimenti localizzati in altre regioni dello spettro, le tecniche chemiometriche ad oggi a disposizione sono in grado di estrarre un gran numero di informazioni anche da spettri complessi come quelli NIR.

La chemiometria è una scienza che utilizza metodi matematico-statistici per la risoluzione di problemi. Consente un approccio di tipo multivariato al processo da studiare: in questo modo permette di tenere conto di tutte le variabili in gioco, consentendo di sfruttare al meglio tutte le informazioni contenute nei dati da analizzare.

In genere si utilizzano metodi di calibrazione multivariata come analisi delle componenti principali (PCA) (Li et al., 2006), la regressione a componente principale (PCR) (Wold et al., 1987) e i minimi quadrati parziali (PLS) (Haalan & Thomas, 1988) che permettono di effettuare predizioni quantitative relativamente ad una o più proprietà del sistema in oggetto.

Lo scopo principale di questi metodi è quello di trovare la migliore relazione tra un insieme di variabili che descrive gli oggetti studiati ed un insieme di risposte misurate degli stessi oggetti.

L'obiettivo delle tecniche di regressione è quello di trovare una relazione tra una o più variabili indipendenti (dette predittori) ed una o più risposte, variabili dipendenti (ad esempio il grado zuccherino).

L'efficacia del modello ottenuto si misura valutando due parametri:

1. il fitting, che misura la differenza tra la risposta ricavata dal modello e la risposta sperimentale utilizzata per creare il modello, quindi indica quanto bene il modello trovato si adatta ai punti reali;
2. il prediction, che indica la differenza tra i punti ricavati dal modello e i punti sperimentali ottenuti successivamente alla creazione del modello; rappresenta la capacità del modello di predire il fenomeno in oggetto.

L'attendibilità della previsione si misura in base al valore del coefficiente di determinazione ( $R^2$ ), dell'errore standard della calibrazione (SEC) e dell'errore standard della validazione incrociata (SEP) o predizione.

Non necessariamente un modello che presenta un buon fitting ha poi una buona capacità predittiva. È quindi sempre molto importante validare accuratamente i modelli creati.

Tra le tecniche non distruttive per la valutazione della qualità dei frutti rientra l'uso della sfera strumentata, sviluppata per misurare l'urto durante la raccolta ma soprattutto lungo le linee di lavorazione dei prodotti. L'obiettivo è quello di valutare l'entità dell'impatto sul prodotto ed il punto in cui esso avviene.

La valutazione degli impatti subiti da un frutto lungo una linea di lavorazione richiede uno strumento di caratteristiche morfologiche e volumetriche analoghe a quelle del prodotto

stesso, che sia in grado di definire tali impatti in termini di tempo, velocità, accelerazione e numero degli urti.

Negli ultimi anni, alcuni ricercatori hanno messo a punto “simulatori” sferici (IS, Instrumented Sphere), dotati di accelerometro interno triassiale, convertitore analogico-digitale, circuito di memoria e batteria propria, che consentono la misura nel tempo dell'accelerazione provocata dall'urto, qualunque sia il punto dell'impatto stesso sulla sfera.

La sfera strumentata IS100 fu il primo dispositivo di registrazione di accelerazione per l'acquisizione degli impatti meccanici di mele dotato di tecnologia a microprocessore sviluppato da ricercatori della Michigan State University e prodotto da TechmarkInc (Tennes et al., 1988).

In letteratura si riscontrano diverse tipologie di sfere strumentate tra cui il dispositivo di registrazione Impact (IRD) (Zapp et al., 1990), la sfera di misurazione della pressione (PMS-60) utilizzata per determinare i danni di mele e cipolle durante il post-raccolta (Herold et al., 1996) e dispositivi che simulano le patate come PTR-200 (SM Engineering, Naskov, Denmark) (Canneyt et al., 2003) smart Spud (Wireless Sensor) (Bollen 2006) e recentemente TuberLog (ESYS GmbH, Berlino, Germania).

Un interessante studio condotto dai ricercatori Praeger et al. (2013) ha come obiettivo quello di confrontare diversi dispositivi per rilevare l'impatto di patate durante dei test di laboratorio.

L'acquisizione degli impatti meccanici è stata effettuata utilizzando un simulatore di caduta con acciaio o PVC come materiale di impatto e un simulatore di linea di lavorazione.

La tabella 2, tratta dagli autori Praeger et al. 2013, presenta i dati tecnici raccolti per ciascuno dispositivo nonché le impostazioni specifiche applicate durante gli esperimenti effettuati.

Tabella 2. Dati tecnici dei dispositivi Mikras, IRD, Smart - Spud e TuberLog messi a confronto

Parametri	Mikras	IRD	Smart Spud	TuberLog
Forma	Prodotto reale in cui viene impiantato Mikras	Sfera appiattita	Forma di uovo	Forma di patata allungata
Materiale	Prodotto reale e plastica	Plastica	Plastica	Plastica
Massa	213 g	270 g	A seconda della forma 274 g (originale) 314 g (forma Grimme)	200 g
Dimensione	42 mm x 13 mm x 13 mm (impianto) 81 mm di lunghezza, 59 mm di diametro (patata) 97 mm di lunghezza, 66/ 53 mm di diametro (modello)	90 mm lunghezza, 79 /52 mm diametro	108 mm lunghezza, 73 mm diametro (forma originale) 108 mm lunghezza, 75 mm diametro (forma Grimme)	90 mm lunghezza, 65 / 50 mm diametro
Parametro misurato	Accelerazioni gravitazionali triassali	Accelerazioni gravitazionali triassali	Accelerazioni gravitazionali triassali	Accelerazioni gravitazionali triassali
Velocità di scansione	3 kHz	4 kHz	Non specificato	3 kHz
Soglia per l'attivazione delle misure	30 g *	30 g *	Non specificato	30 g *
Fondo scala	200 g *	500 g *	Non specificato	250 g *
Risoluzione/Precisione	~1 g */non specificato	~ 2 g */3%	Non specificato	0,1 g */±1 g *

\*Multiplo di g (gravità)

Col tempo, grazie all'evoluzione e al perfezionamento di tali strumenti, si è cercato di migliorare la capacità e la gestione della memoria, ma soprattutto, la riduzione delle dimensioni e della massa, per consentire l'applicazione nel caso di frutti di piccola taglia.

Per migliorare la capacità di raccolta meccanica e ridurre i danni per frutti molto piccoli (< 30 mm) come il mirtillo, Yu et al. (2011) hanno progettato un dispositivo di registrazione Generation Berry Impact (BIRD) un sistema di rilevamento costituito da un sensore BIRD, una scatola di interfaccia e un software per pc.

Tale sensore è stato utilizzato in campo per quantificare le differenze degli impatti meccanici creati da tre principali tipi di macchine raccogliatrici di mirtillo (Yu et al., 2014) per migliorarne l'efficienza di produzione, ma anche per valutare gli impatti meccanici su diverse linee di confezionamento del mirtillo (Xu et al., 2015) in particolare gli effetti creati da ciascuna linea di confezionamento ed in ogni punto di trasferimento del prodotto e confrontare il livello di impatto sulle linee di imballaggio con e senza frutta.



Successivamente Xu & Li (2015) hanno progettato un Second Generation Berry Impact Recording Device (BIRD II) (tabella 3).

Tabella 3. Confronto tra BIRD I e BIRD II

<b>Parametri</b>	<b>BIRD I</b>	<b>BIRD II</b>
Dimensioni	Φ 25.4 mm	Φ 21 mm
Peso	14 g	6.9 g
Campo di rilevamento	±500 g per ogni asse	± 200 g per ogni asse
Sensibilità	2.2 mV/g	6.5 mV/g
Frequenza di campionamento	Fino a 3 KHz	Fino a 2 KHz
Memoria	Fino a 9000 dataset	Fino a 16.384 dataset
Tempo di funzionamento	4 h	4 h
Connettività	Comunicazione seriale con scatola di interfaccia	USB 2.0 con connettore su misura

<sup>a</sup>  $g = 9,8 \text{ m} / \text{s}^2$ .

Rispetto al BIRD I, il BIRD II è più piccolo in diametro del 17% ed è più leggero del 51%. La prestazione di BIRD II supera quello precedente in termini di sensibilità, precisione, capacità di memoria, costo e facilità di utilizzo. BIRD II fornisce una approssimazione più precisa del frutto rispetto al BIRD I. Anche se BIRD I e II sono stati progettati principalmente per i piccoli frutti essi possono essere utilizzati anche per altri prodotti di piccole dimensioni. Il sensore offre anche la possibilità per i produttori di mirtillo di valutare la configurazione delle linee di confezionamento e ridurre il danno potenziale dei prodotti.

Roa et al. (2013) descrivono un nuovo sistema di misurazione sulla base di una Wireless Instrumented Sphere (WIS) in grado di acquisire, elaborare e visualizzare l'accelerazione dei tre assi e consentire di individuare e misurare le rotazioni, le vibrazioni e gli urti in tempo reale su arance. Questo innovativo dispositivo è caratterizzato dalla presenza di un software Real Time Analysis (RTA) che permette all'utente di visualizzare tutti i grafici e calcolare allo stesso tempo i dati di accelerazione che la sfera sta registrando. Questo nuovo sistema riduce i tempi dei test grazie ad un adeguato e veloce feedback, permettendo all'utente di effettuare le opportune regolazioni dell'esperimento, e di monitorare qualsiasi processo lungo la linea di lavorazione, con una risposta immediata.

Alla luce di quanto riportato, emerge che l'introduzione sul mercato di strumentazioni non invasive, permetterebbe di affrontare meglio i vari problemi, di ordine pratico ed economico, sia in ambito produttivo che distributivo, legati alla qualità dei prodotti ortofrutticoli.

Parte degli studi svolti in questa tesi è stata dedicata alla valutazione non distruttiva della qualità dei prodotti ortofrutticoli attraverso l'utilizzo di un sistema di analisi di immagini spettrale (NIRcase).

A tale scopo sono stati condotti due studi, il primo riguardante l'impiego di un sistema vis / NIR portatile su mandarini della cultivar "Tardivo di Ciaculli", analizzati a scala industriale per identificare eventuali danni arrecati ai frutti durante la lavorazione fino alla fase di confezionamento; il secondo studio analizza l'applicazione della tecnica non distruttiva vis / NIR sull'uva da vino (cv Chardonnay e Syrah) prima della vendemmia meccanica, finalizzata alla produzione di vini di qualità.

Nella seconda parte del lavoro, l'attività di ricerca è stata incentrata sulla progettazione, realizzazione ed applicazione di una innovativa sfera strumentata wireless al fine di valutare in tempo reale le sollecitazioni subite dai frutti durante la raccolta meccanica e la fase di post-raccolta. Il dispositivo non è commerciale ed è stato realizzato dai ricercatori della Sezione Meccanica Agraria del Dipartimento di Scienze Agrarie e Forestali, Università di Palermo, Italia.

La sfera strumentata è stata applicata per valutare gli impatti subiti dai mandarini presso il Consorzio "il Tardivo di Ciaculli" di Palermo e nella valutazione dell'influenza delle differenti frequenze di scuotimento di una vendemmiatrice semovente sulla qualità dell'uva raccolta.

## **PARTE I - Spettroscopia vis NIR**

## **2.1. Applicazione della spettroscopia vis / NIR in un impianto per la lavorazione di agrumi**

### **2.1.1. Materiali e metodi**

Lo studio è stato svolto nel 2014 nel comprensorio di Palermo ed ha interessato gli appezzamenti facenti parte del Consorzio Tardivo di Ciaculli. In una prima fase sono stati selezionati e raccolti 500 mandarini, manualmente e in maniera randomizzata, disposti successivamente entro vassoi per impedire il danneggiamento e portati in laboratorio. Sui campioni vengono effettuati sia analisi non distruttive con lo strumento NIRcase, sia analisi distruttive, per determinare il contenuto dei solidi solubili (SSC) il pH e la forza di compressione (resistenza allo schiacciamento), utilizzati come misure di riferimento.

#### **2.1.1.1. Mandarino Tardivo di Ciaculli, Presidio Slow Food**

La denominazione del prodotto è Mandarino Tardivo di Ciaculli, appartenente alla famiglia delle Rutacee specie *Citrus reticulata*.

La cultivar presenta un frutto con buccia di medio spessore, con la presenza di semi e con un'epoca di maturazione tardiva che si concentra nei mesi da febbraio ad aprile, in relazione al diverso andamento climatico. La pianta si presenta con un vigore medio, con un portamento globoso e con una chioma densa e, a maturità, si caratterizza per la quasi totale assenza di spine. La foglia possiede una forma lanceolata con apice appuntito di colore verde intenso nella pagina superiore e verde chiaro nella pagina inferiore, il picciolo risulta corto e le alette assenti.

La scoperta di questa varietà è da attribuire ad uno degli agricoltori del posto il quale, in seguito ad una fortuita casualità, notò una mutazione gemmaria spontanea a carico della varietà predominante, il mandarino comune (varietà Avana), che provocava un ritardo nella fioritura e quindi nella maturazione (marzo/aprile), conferendo inoltre al mandarino una dolcezza elevata, un aroma particolare ed una redditività sopra la media visto la mancanza sul mercato di altre varietà così tardive.

Il riconoscimento di tale ruolo e l'applicazione di tecniche di coltivazione tradizionali, ha permesso ai cosiddetti *marzuddi* (frutti che maturano in marzo) di ottenere la tutela come presidio da parte della fondazione Slow Food.

Il mandarino denominato "Mandarino Tardivo di Ciaculli" ha avuto origine e viene prodotto dai terreni individuati all'interno del parco agricolo di Palermo e contenente i fondi siti nella contrada Ciaculli-Croce Verde Giardino.

Il “Mandarino Tardivo di Ciaculli” è prodotto dagli agricoltori operanti nel Parco Agricolo di Palermo che costituisce la parte residua dell’originario territorio agricolo individuato come la Conca d’Oro di Palermo.

Dal punto di vista agricolo quest’ultima si è particolarmente caratterizzata per la produzione del mandarino che ha occupato quasi la totalità della superficie agricola utilizzata del territorio dell’antica conca d’oro.

La sua produzione presenta caratteristiche di tipicità sia per il fatto che viene coltivato nella particolare ed unica zona perurbana della città di Palermo, sia per la sua tardiva epoca di raccolta che può spingersi sino alla fine di marzo. Il progetto “LIFE”, realizzato per il parco agricolo di Palermo ha attribuito a tale area un’importanza dal punto di vista urbanistico che non può essere scissa da quella prettamente agricola che lo caratterizza.

In tal modo è possibile ottenere delle produzioni sane e controllate dal punto di vista dei residui, che siano in grado di garantire il consumatore sulla qualità dei prodotti che esso stesso consuma e così sarà in grado di potere legare la qualità del prodotto con il luogo di provenienza.

Questo forte legame con il territorio ha inoltre portato il consorzio a istituire un comitato promotore per richiedere l’attribuzione del marchio Indicazione Geografica Protetta (Igp) al Mandarino Tardivo di Ciaculli.

La particolare sensibilità del frutto alle manipolazioni rende le operazioni di raccolta molto delicate; essa deve essere effettuata manualmente utilizzando contenitori rivestiti in tela o juta o secchi in plastica per evitare che la buccia spessa possa essere danneggiata.

È necessario rimuovere il peduncolo del frutto con le forbici tagliandolo molto basso per evitare che possa danneggiare gli altri mandarini posti nel contenitore. Questa operazione deve essere fatta direttamente in campo. Dopo la raccolta i frutti devono essere condotti in magazzino per l’esecuzione delle operazioni di calibratura e confezionamento.

È opportuno sottolineare l’importanza che ha una raccolta tempestiva per evitare decadimenti qualitativi del frutto dovuti alla spigatura, cioè al distacco della buccia dalla polpa e di questa dall’asse centrale.

Gli indici di maturazione e i relativi parametri da tenere in considerazione sono tre:

- a) Acidità del frutto compresa tra 0.5- 1.2 %;
- b) Contenuto totale di zuccheri non inferiore al 10%;
- c) (E/A) rapporto estratti solubili/acidità compreso tra 11 e 18.

Si può fare anche riferimento alla quantità di succo, stabilita non inferiore al 33%, oppure, in modo molto marginale, al colore dell’esocarpo.

In genere i mandarini, in seguito ad una eccessiva permanenza in magazzino possono essere soggetti ad avvizzimenti e scadimento delle qualità organolettiche; tuttavia il mandarino

Tardivo di Ciaculli può essere conservato senza eccessivi decadimenti qualitativi per circa 20 giorni in cella frigorifera a 4-6 °C.

Non è ammesso alcun trattamento di sverdimento con prodotti chimici ancorché consentiti dai disciplinari di produzione integrata e/o biologica.

A maturazione il peso medio di frutti va da 75 a 90 grammi. La buccia è spessa circa 0.3 cm, liscia, giallo cromo con numerose ghiandole oleifere. I semi sono in numero variabile da 4 a 12 e i segmenti da 8 a 13.

La produzione del Mandarino Tardivo di Ciaculli Presidio Slow Food® deve essere riferita necessariamente ed esclusivamente ai frutti di categoria 'EXTRA' (diametro > 58 mm). Ai fini della dimensione e del peso della confezione si rimanda alle esigenze commerciali del canale distributivo. Non è ammessa in alcun caso la vendita di prodotto sfuso inteso quale prodotto non sottoposto a selezione e calibratura e commercializzato tal quale come proveniente da campo e senza un adeguato confezionamento e riconoscibilità.

Ai fini del confezionamento, nella scelta dei materiali da imballaggio è richiesta l'adozione di prodotti riciclati o riciclabili.

Il prodotto Mandarino Tardivo di Ciaculli Presidio Slow Food® viene commercializzato con le seguenti tipologie di confezionamento:

- cassetta in cartone di dimensioni 30 x 40 x 9 cm a doppio strato, con alveolo personalizzato con il marchio del presidio;
- retina di colore rosso o bianca dal peso di gr 500-gr 1000 - gr 1500: il logo sarà apposto in una bandierina legata alla retina;
- girsack con rete di colore rossa o bianca con banda multicolore con apposti i loghi del presidio e del consorzio, con peso variabile da gr 500 a gr 2000.

Qualsiasi sia la tipologia di confezionamento, va tenuto conto di quanto specificato nel presente articolo in merito alla categoria di qualità ammessa.

#### 2.1.1.2. Analisi spettroscopiche vis / NIR

Le misure spettroscopiche sono state effettuate con un spettroscopio vis / NIR (NCS001, SACMI, Imola) che opera nella lunghezza d'onda di 600-1000 nm.

Sono state effettuate due acquisizioni su ogni frutto, lungo la regione equatore su lati opposti. Il corpo macchina è costituito da cinque elementi : un gruppo di lampade, uno

spettrometro, un alimentatore lampade, un computer (BOARD PC) che gestisce l'interfaccia utente e si occupa della visualizzazione dei dati sul monitor e della gestione dei parametri e un ventilatore per regolare la temperatura dello spettrometro (Fig. 3).

Completano il corpo macchina una pulsantiera di comando e un monitor per la visualizzazione dei parametri e dei messaggi.

Le misure sono state acquisite da un software dedicato (Pacchetto software, SACMI NCS, Italia).

Il principio di funzionamento è basato sulla proiezione di un fascio di luce molto intenso, con una banda di frequenza prossima all'infrarosso, attraverso il corpo del prodotto (Fig. 4).

La risultante di questi fasci di luce (cioè quello che esce dal prodotto dopo l'immissione) viene fatta collimare in un unico fascio molto ristretto e, analizzandola, vengono determinate le grandezze.



Fig. 3 - Corpo macchina



Fig. 4 - vis/NIR in funzione

### 2.1.1.3. Linea di lavorazione del Mandarino Tardivo di Ciaculli

I mandarini appena raccolti manualmente arrivano al consorzio dentro cassette di plastica con capacità di 18-20 kg. Dopo la pesatura le cassette vengono avviate lungo la linea di lavorazione che ha capacità di lavoro  $4 \text{ t h}^{-1}$  (Fig. 5).

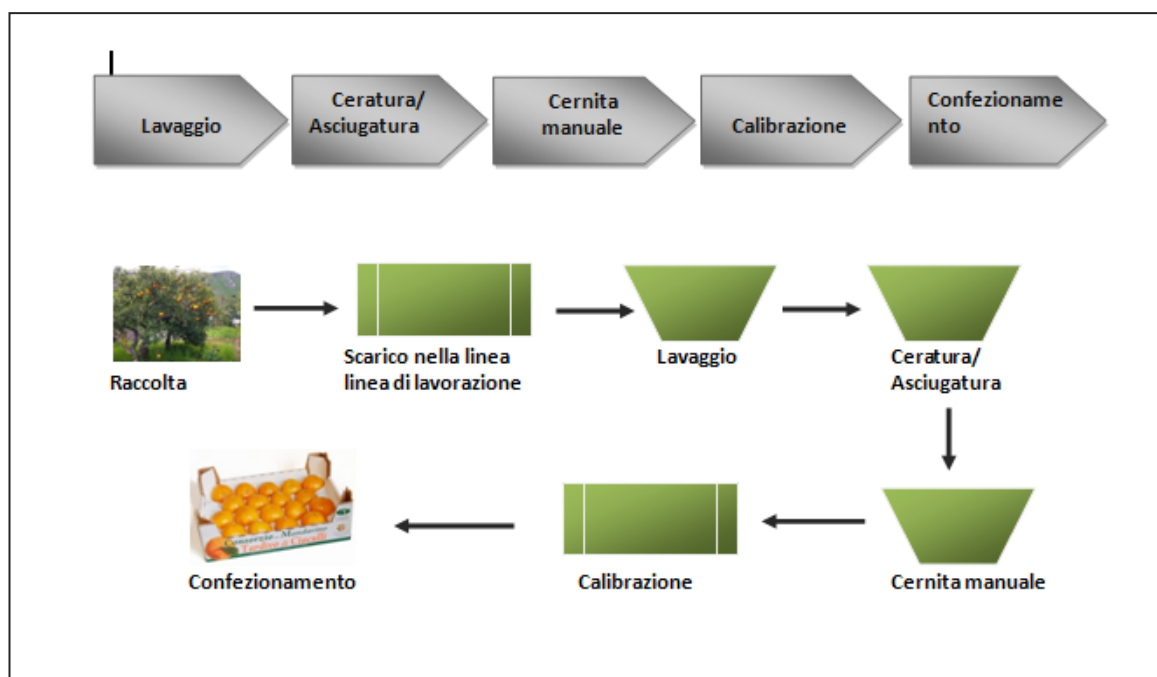


Fig. 5 - Schema di funzionamento della linea di lavorazione del Mandarino Tardivo di Ciaculli

#### *Ribaltatore di casse*

Questa macchina è adatta allo svuotamento delle cassette, viene posizionata all'inizio della linea di lavorazione così da eseguire una corretta alimentazione della stessa. (Fig. 6). Ha



una forma compatta ed è costituita da una intelaiatura in lamiera presso-piegata da 25/10, tubolari 30/10 e 40/10. Il nastro di alimentazione è di forma a nido d'api, mentre il piano della catena ha un tratto inclinato per consentire il ribaltamento della cassetta (Fig. 7).



Fig. 6 - Carico cassette su nastro trasportatore



Fig. 7 - Ribaltatore cassette

### *Trasportatori a nastro*

Il primo nastro trasportatore riceve i frutti dal rovesciatore di cassette e li movimentata al nastro trasportatore successivo. Ha una lunghezza di 4,40 m ed una larghezza di 0,40 m la superficie è in pvc, mentre le sponde sono in acciaio (Fig. 8).

I frutti giungono così al secondo nastro trasportatore, lungo 3,20 m e largo 0,40 m il quale a differenza del precedente presenta una barra divisoria obliqua terminale che favorisce il convogliamento dei frutti alla macchina successiva (Fig. 9).



Fig. 8 - Particolare del primo nastro trasportatore



Fig. 9- Secondo nastro trasportatore con barra convogliatrice

### *Trasportatore a rulli*

La macchina è costruita su di una intelaiatura in lamiera presso-piegata da 20/10 e tubolari in acciaio da 30/10 e 40/10, ha inclinazione di  $40^\circ$  per consentire ai frutti di raggiungere il piano di lavoro della macchina successiva.

I rulli sono in alluminio dal diametro 50 mm, sp. 15/10 sono chiusi ai lati da tamponi troncoconici ed agganciati ai perni laterali della catena di avanzamento che determina anche la rotazione del rullo.

Il piano dei rulli determina e favorisce la disposizione lineare dei frutti, in modo che questi raggiungano la successiva macchina della linea di lavorazione in orizzontale e perfettamente allineati tra un rullo e l'altro. (Fig. 10).



Fig.10- Nastro trasportatore a rulli (Scala solleva frutti)

### *Spazzolatrice/lavatrice*

Macchina adatta a rimuovere residui di polvere, di insetti e residui chimici. I frutti si muovono su di un letto di spazzole del tipo strip in nylon con profilo cilindrico, in modo da subire oltre al movimento rotatorio anche quello oscillante. L'avanzamento avviene per spinta del prodotto stesso in entrata. La struttura è in lamiera presso-piegata da 25/10 e tubolari da 30/10 in acciaio inox AISI 305 provvista di carter di protezione in acciaio inox per la sicurezza degli operatori.

Nel primo tratto vi è una doccia che spruzza acqua corrente sopra i frutti (1000 l/h alla pressione di 2 atm) con funzione detergente (Fig. 11), la quale viene immessa nella tubazione tramite una pompa del tipo dosatrice a valvole da 0-10 l/h. Il successivo settore è dedicato allo sgrondo dell'acqua, favorito da alcuni rulli di gommaspugna (con rulli pressaspugna sottostanti) i quali assorbono buona parte dell'acqua dalla superficie dei frutti.



Fig. 11 - Spazzolatrice, fase di lavaggio frutti

### *Ceratrice*

Macchina adatta ad applicare la cera sugli agrumi in modo uniforme, è costruita su una struttura in lamiere presso-piegate da 25/10 e tubolari da 30/10 in acciaio inox. Costituita da 10 spazzole in crine animale rotanti su se stessi, dove il prodotto avanza per spinta. Contemporaneamente due ugelli spruzzano la cera con pressione di 3-4 atm ed un movimento alternato e trasversalmente alla direzione di avanzamento, determinando così l'applicazione sui frutti (Fig. 12). La pompa per la cera è autoinnescante con il rotore calettato su uno statore in VITON. Il manometro per il controllo della pressione è in acciaio inox, il filtro in resina antiacido con cartuccia inox e gli ugelli sono in acciaio inox.



Fig. 12 - Particolare della ceratrice. Passaggio frutti su spazzole

### *Tunnel essiccatore/asciugatrice*

All' interno di questa macchina i frutti sono posti su dei rulli con diametro 50 mm, che avanzando vengono investiti da un forte getto di aria calda (21°C), (Fig. 13). tale macchina è costruita su di una robusta intelaiatura in lamiera presso-piegata da 25/10 e tubolari in acciaio di spessore da 30/10 a 40/10. L'impianto permette il riciclo dell'aria consentendo un notevole risparmio (oltre il 60% del combustibile) sui consumi rispetto alle macchine tradizionali-

Inoltre la macchina è dotata di un sistema che garantisce la pulizia dei rulli in automatico dai residui di cera.



Fig. 13 - Tunnel essiccatore/asciugatrice

### *Banco di selezione*

E' posizionato all'uscita del tunnel essiccatore, viene utilizzato per la selezione ed il trasporto dei frutti (Fig. 14). Lungo 3 m e largo 1,25 m in acciaio inox, è costituito da trasportatore a rulli rotanti. I rulli sono in alluminio con diametro 50 mm, sp. 15/10. Presenta un nastro trasportatore nella parte sottostante con funzione di raccolta dei frutti danneggiati o comunque non idonei al confezionamento. I frutti scartati vengono raccolti in Bins ed avviati alle lavorazioni per l'ottenimento di altri prodotti (marmellate, canditi, prodotti per l'industria agroalimentare).



Fig. 14 - Banco selezione frutti, operatori al lavoro

### *Calibratrice elettronica*

La calibratrice è composta da profilati elettrosaldati, verniciati ed assemblati con lo scopo di sostenere le linee di trasporto dei frutti, i trasportatori a nastro di uscita, la struttura di sostegno delle telecamere e tutti gli altri vari componenti (Fig. 15).



Fig. 15 - Calibratrice elettronica



Fig. 16 - Nastri divergenti e rulli di selezione

Di fondamentale importanza è l'alimentazione all'ingresso della calibratrice, per questo si utilizza un sistema di alimentazione a nastri divergenti (Fig. 16) che, mediante l'uso di due nastri a differenti velocità, allineano il prodotto alla calibratrice.

I frutti giungono al trasportatore di selezione a rulli che si occupa di convogliare il frutto fino alla fase di uscita dove appositi espulsori, ricevendo impulsi, fanno sì che venga depositato sui vari trasportatori a nastro. Il sistema è formato da una serie di catene dove sono montate dei rullini equidistanti. Gli impulsi che vengono dati a rulli trasportatori in fase di scarico dei frutti provengono dal software che gestisce la calibratrice, il quale si avvale di telecamere che si trovano nella cosiddetta CAMERA BOX (Fig. 17) per avere le informazioni riguardanti il colore, la forma e le dimensioni (calibro) ed inoltre utilizza un sistema di pesatura per pesare i frutti. Questi, una volta selezionati in base alle caratteristiche volute, raggiungono i nastri trasportatori (Fig. 18) e vengono convogliati nelle stesse cassette utilizzate per il carico della linea e vengono avviati al bancone di selezione manuale dove gli operatori confezionano e caricano, tramite pedane, transpallet e carrelli elevatori a forche (muletti), il prodotto finito da destinare ai vari mercati regionali o continentali sui mezzi refrigerati adibiti al trasporto.



Fig. 17 - Camera box della calibratrice



Fig. 18 - Nastro trasportatore di scarico frutti

#### 2.1.1.4. Individuazione punti critici della linea di lavorazione

Analizzando la linea di lavorazione ed il relativo passaggio dei singoli frutti da una macchina all'altra, ci si rende conto di come ci sia la possibilità che questi possano subire degli urti, provocando un peggioramento qualitativo e compromettere le caratteristiche organolettiche. Nello specifico sono stati individuati quattro punti critici (Tab. 4), in prossimità dei quali i frutti potrebbero essere soggetti a urti e a danneggiamenti. Il primo punto, denominato A, è stato individuato subito dopo la raccolta, all'atto del posizionamento dei frutti nelle cassette di plastica da avviare alla lavorazione in consorzio. Il secondo punto (B) è situato immediatamente dopo lo scarico dei frutti nella linea di lavorazione e in particolare dopo il ribaltamento della cassetta, quando i frutti cadono da un'altezza di circa 0,30 m. Il terzo punto (C) è stato individuato subito dopo il banco a rulli per la selezione manuale prima che il nastro trasportatore convogli i frutti alla calibratrice elettronica. A questo punto, l'altezza di caduta dei frutti è circa 0,20 m causa della differenza di altezza tra il banco a rulli e il nastro trasportatore. Il quarto punto (D) è stato



posizionato dopo il dimensionamento, quando i frutti sono diretti ai nastri di uscita e posti in cassette di cartone per essere commercializzati.

Tab. 4 - Punti critici della linea di lavorazione

<b>TESI</b>	<b>DESCRIZIONE</b>
<b>A</b>	Dopo la raccolta e prima dell'immissione dei frutti nell'impianto di lavorazione
<b>B</b>	Dopo l'alimentazione/scarico in linea di lavorazione
<b>C</b>	Dopo la selezione manuale
<b>D</b>	Dopo la calibratura elettronica

#### 2.1.1.5. Analisi fisico-chimiche: prove di compressione, pH, SSC.

La forza di compressione è stata determinata utilizzando un dinamometro meccanico (DPS 5R, Imada, Northbrook, Ill.), collegato ad un supporto elettronico (MX2-500N-L, Imada), e un PC per scaricare i dati (Fig. 19). La compressione dei frutti è stata ottenuta utilizzando una piastra di acciaio cilindrica con diametro 50 mm, la cui superficie è stata disposta ortogonalmente all'asse minore del mandarino. Durante le prove la velocità di schiacciamento è mantenuta costante a 0,167 millimetri  $s^{-1}$  (Catania et al., 2014, 2015). La forza di compressione è stata registrata durante l'intero processo; mentre il picco della forza (N) è stata la forza massima registrata durante la compressione (Beghi et al., 2014). Le misurazioni sono state effettuate su ciascuna frutta intero privo di buccia. Il pH è stato misurato con un pH-metro portatile (MM40 multimetro, CRISON INSTRUMENTS, Barcellona, Spagna). Il SSC è stato misurato utilizzando un rifrattometro portatile (MR32ATC, Milwaukee Instruments, Rocky Mount, N.C.) che è stato precedentemente calibrato con acqua distillata dopo le acquisizioni spettrofotometro di ogni frutto. I risultati sono espressi in ° Brix.



Fig. 19 - Dinamometro collegato al personal computer

#### 2.1.1.6. Scelta dei campioni di frutti

##### *Campionamento per la calibrazione vis / NIR*

La procedura di calibrazione per il dispositivo vis / NIR è eseguita con riferimento ai parametri studiati: consistenza (N), pH, e SSC (° Brix). Così, i frutti sono stati campionati a tre diversi stadi: in campo immediatamente dopo la raccolta manuale, all'ingresso dell'impianto di trasformazione, e all'uscita dell'impianto di trasformazione.

Per la procedura di calibrazione, sono stati utilizzati 1800 frutti e analizzati lo stesso giorno della raccolta e 48, 96, 144, 192, e 240 ore dopo la raccolta (100 frutti per ogni punto temporale). Il primo punto temporale (48 h) corrisponde al periodo in cui i mandarini raggiungono le case domestiche e mercati esteri. Gli altri punti di tempo coprono il periodo in cui il frutto viene consumato (10 giorni). Durante l'analisi, i frutti sono stati conservati in laboratorio a 10 ° C e 70% umidità relativa.

##### *Campionamento per lo studio dell'impianto di lavorazione*

Dopo la fase di calibrazione, viene prelevato un campione formato da 25 frutti in ciascun punto di campionamento, descritto in tabella 4, per un totale di 100 frutti. Essi sono stati sottoposti all'acquisizione dello spettro utilizzando il dispositivo vis / NIR, precedentemente calibrato, e, successivamente, per le analisi distruttive in laboratorio per determinare la consistenza, il pH, e SSC. Le analisi sono state eseguite a cinque punti di tempo: 48, 96, 144, 192, e 240 h dopo la raccolta.

#### 2.1.1.7. Analisi statistica

Con riferimento alla procedura di taratura, per ciascun parametro analizzato, sui dati di 1800 frutti è stata eseguita una regressione lineare multivariata.

Per studiare l'impianto di trasformazione e convalidare l'uso dello strumento vis / NIR, il nostro esperimento fattoriale ha valutato le variazioni delle variabili consistenza, pH e SSC dei mandarini per i diversi livelli di due fattori: test e tempo. È stato scelto un esperimento fattoriale bilanciato, dove cinque osservazioni (campioni frutta) sono stati presi a caso per ciascuna combinazione dei livelli dei due fattori. Il fattore di controllo test è costituito dai quattro punti critici individuati nella linea di lavorazione (A, B, C, D), come mostrato nella tabella 2, e il fattore tempo che consiste nei cinque punti di tempo di post-raccolta (48 h, 96 h, 144 h, 196 h e 240 h) come descritto sopra. Dunque è stato considerato un esperimento fattoriale 4x5x5.

L'interesse principale è stato quello di verificare l'esistenza di effetti significativi dei fattori considerati sui parametri di interesse. In altre parole, testare se per diversi livelli dei due fattori si osservano gli stessi valori medi per i parametri consistenza, pH e SSC. L'importanza degli effetti del trattamento è stata valutata con l'ANOVA (analisi della varianza) (Agresti e Finlay, 2012). Test F è stato considerato per valutare la significatività dei trattamenti.

Se con  $MSTR$  si indica la somma dei quadrati degli scarti dei trattamenti e con  $MSE$  la somma dei quadrati dell'errore; il test  $F = MSTR / MSE$  indica la quota di varianza spiegata dai trattamenti rispetto alla varianza residua. Quando il test F risulta significativo vuol dire che il trattamento ha un effetto significativo sulle medie dei parametri.

Se si indica con A il fattore sperimentale *test* e con B il fattore sperimentale *tempo* di cui si vuole valutare l'effetto sulla variabile risposta y (nel nostro caso la variabile risposta è costituita di volta in volta dai tre parametri consistenza, pH e SSC). Indicando con  $\mu_{ijk}$  i diversi livelli del fattore A (test) e con  $\mu_{ij}$  i diversi livelli del fattore B (tempo) allora la variabile  $y_{ijk}$  è la variabile risposta connessa alla unità k-esima che ha ricevuto il trattamento i-esimo e j-esimo. Il modello ANOVA generale può essere scritto:

ovvero ogni misura  $y_{ijk}$  è data dalla somma di un valore medio del parametro nella popolazione sottoposta ad indagine ( $\mu$ ); dall'incremento o decremento medio dovuto ai fattori ( $\mu_A$  e  $\mu_B$ ); dall'effetto medio di interazione dei due fattori ( $\mu_{AB}$ ) e dall'effetto globale dei fattori non controllati, indicati nel residuo o errore ( $\epsilon_{ijk}$ ).

Con il modello ANOVA abbiamo testato l'esistenza di effetti significativi dei fattori di controllo, il tempo e test e dell'effetto di interazione tra tempo e test. Formalmente:

Una volta verificata l'esistenza di effetti significativi, attraverso l'analisi dei contrasti lineari è stato effettuato il confronto a coppie tra le medie dei fattori risultati significativi. Per la significatività dei confronti lineari è stato utilizzato il metodo di Bonferroni.

Tra i diversi metodi di confronto delle medie nell'analisi dei contrasti lineari si è scelto di confrontare ciascuna media condizionata sia con la media generale che con la media adiacente (cioè ogni media condizionata è stata confrontata con la media calcolata per i livelli precedenti).

Nella seconda fase, è stata valutata la precisione del dispositivo vis / NIR. In questa valutazione si considerano i risultati del modello ANOVA e attraverso il test t si valuta la significatività dei coefficienti di regressione lineare che mettono in relazione la misura reale del parametro con quella letta dal NIR. Le stime sono model-based.

In particolare, per la consistenza, il modello stimato è:

(1)

Per pH, il modello stimato è

(2)

Per il parametro SSC, il modello stimato è:

(3)

dove:

è l'osservazione k-esima del parametro di interesse, che corrisponde al livello i-esimo di test e il livello j-esimo di Tempo e  $k = 1, \dots, 5$ ;

sono i dati previsti dal dispositivo vis / NIR;

con  $i = 1, \dots, 4$  sono i quattro livelli del fattore di test;

con  $j = 1, 2, \dots, 5$  sono i 5 livelli del fattore tempo;

sono gli  $i \times j$  fattori di interazione tra i fattori test e tempo;

è la componente di errore casuale con  $\mu = 0$  e varianza  $\sigma^2$ .

La significatività dei coefficienti è stata valutata dal test t al livello di significatività del 5%.

## **2.1.2 Risultati e discussione**

### **2.1.2.1. VIS / NIR dispositivo di calibrazione**

La tabella 5 mostra i risultati della valutazione statistica per la validazione dei modelli di calibrazione dispositivo vis / NIR portatili.

Essa rivela che i valori predetti di compattezza, pH, e SSC dal vis / NIR spettroscopia, sono simili a quelli ottenuti in laboratorio mediante misurazione diretta di questi parametri. Gli indicatori di variabilità (SEC, SEP e Bias) tra le misure reali e quelle previste dallo strumento vis / NIR, in fase di calibrazione e di previsione mostrano un errore di previsione (SEP) inferiore in fase di previsione rispetto alla fase di calibrazione in tutte e

tre le caratteristiche (consistenza, pH e SSC). Questo rivela la buona capacità dello strumento nel predire questi attributi.

Tab. 5 - Statistiche di calibrazione e di previsione

Variabili	Calibrazione			Previsione		
	Obs	SEC	Bias	Obs	SEP	Bias
<b>Consistenza [N]</b>	1800	3.25	-4.10	100	2.840	-3.11
<b>pH</b>	1800	0.106	-0.20	100	0.016	$5 e^{-7}$
<b>SSC (°Brix)</b>	1800	0.160	-0.10	100	0.126	$4 e^{-8}$

OB, numero di campioni; SEC, errore standard di calibrazione; SOP, errore standard della previsione

#### 2.1.2.2. Data set dalle analisi distruttive dei frutti

Le statistiche descrittive per la consistenza il pH e SSC sono riportati nella tabella 6. Questi parametri sono stati ricavati dalle prove distruttive di 100 frutti prelevati in diversi punti dell'impianto di trasformazione (fattore di controllo) ed ai diversi tempi dopo la raccolta (fattore tempo). Il parametro consistenza mostra la variabilità più alta (CV = 0,223), seguita da SSC (CV = 0,11).

Tab. 6 - Statistiche descrittive dei parametri, consistenza pH e SSC dall'analisi distruttiva

Variabili	Obs	Mean	Std. Dev.	Min	Max	CV
<b>Consistenza [N]</b>	100	127.113	28.286	69	177	0.223
<b>pH</b>	100	4.000	0.156	3.4	4.32	0.039
<b>SSC (°Brix)</b>	100	11.612	1.278	8.95	15.8	0.110

#### 2.1.2.3. Consistenza

Le prove di compressione hanno rilevato informazioni interessanti per quanto riguarda la consistenza della frutta in diversi punti di campionamento dell'impianto di trasformazione, durante il periodo di studio di 10 giorni dopo la raccolta (Fig. 21). Gomez et al. (2006) hanno ottenuto 55,2 N come la forza massima di compressione sui mandarini Satsuma, ma associato tale valore con una riduzione dell'altezza nel frutto del 3%, mentre in questo

lavoro è stato preso in considerazione la forza di picco o la massima forza che è stata registrata durante la penetrazione come Beghi et al. (2014) hanno fatto con le mele.

La tabella 7 mostra i risultati dell'analisi della varianza per quanto riguarda la consistenza dei frutti, che è stata valutata mediante prove distruttive. Gli effetti di interazione e l'effetto principale della prova (A, B, C e D) e tempo (48 h, 96 h, 144 h, 196 h e 240 ore dopo la raccolta) sono altamente significativi. La Figura 22 mostra il profilo medio della predizione lineare dei livelli di prova per differenti livelli di tempo. Non vi è alcuna differenza significativa tra i mezzi di prova ai primi due livelli di tempo; viceversa, i mezzi di prova A e B differiscono da quelli di C e D. Si nota che la differenza fra A e B aumenta con i livelli di orario, ciò indica differenze statisticamente significative nella consistenza del frutto nei punti A e B dell'impianto di trasformazione. In altre parole, all'aumentare del deterioramento della frutta, la consistenza ha un effetto medio superiore in termini assoluti, cioè l'indice del danno causato dalla trasformazione di frutti.

Per valutare le prestazioni del dispositivo vis / NIR è stato utilizzato un modello di regressione costruito in base al disegno fattoriale e ai risultati delle analisi della varianza (modello (1)). Il significato dei parametri e la precisione del dispositivo vis / NIR sono stati valutati attraverso i coefficienti del modello stimato.

I risultati (Tabella 8) indicano che il dispositivo vis / NIR può prevedere 96% della variabilità totale dei valori osservati. Inoltre, l'esiguità dei coefficienti che corrispondono a differenti livelli di prova (a diversi punti di campionamento dell'impianto di trasformazione) nelle prime fasi del tempo denota la scarsa capacità dello strumento di rilevare correttamente i valori di consistenza nei punti di tempo più vicino alla lavorazione della frutta. Questo risultato può essere considerato un limite del dispositivo vis / NIR e potrebbe essere spiegato dal fatto che all'inizio della lavorazione della frutta (Test A e B) i mandarini sono intatti o poco danneggiati, lo strumento utilizzato non è in grado di individuare l'eventuale danno ad un livello basso in termini di consistenza del frutto; la stessa con riferimento alla variabile tempo. Viceversa, l'effetto dei parametri aumenta con il crescenti livelli di Test e tempo. Inoltre, Bureau et al. (2009) determinarono che il modello di previsione del vis / NIR per la consistenza di albicocche non era soddisfacente accurata a causa degli errori di previsione e calibrazione. Tuttavia, Gomez et al. (2006) hanno trovato una correlazione accettabile ( $r = 0.83$ ) tra le misurazioni NIR e risultati dei test distruttivi della consistenza del mandarino con un elevato errore standard di calibrazione e di previsione (rispettivamente 8.18 N e 8,62 N) a causa della grande

deviazione standard dei set di dati. La difficoltà di correlare le misure distruttive e non distruttive di frutti di arance a causa della spessa buccia dei frutti è stato sottolineato a Sanchez et al. (2013); i quali hanno ottenuto una qualità inaccettabile di previsione (massimo  $r^2 = 0,33$ ). Un modello di previsione accettabile per la consistenza delle mele durante lo stoccaggio è stato ottenuto da Beghi et al. (2014) ( $R^2 = 0,83$  per la varietà Golden Delicious).

La distribuzione casuale dei residui nel modello di (1) per la consistenza della frutta (Fig. 22) mostra il rispetto dell'ipotesi di normalità.

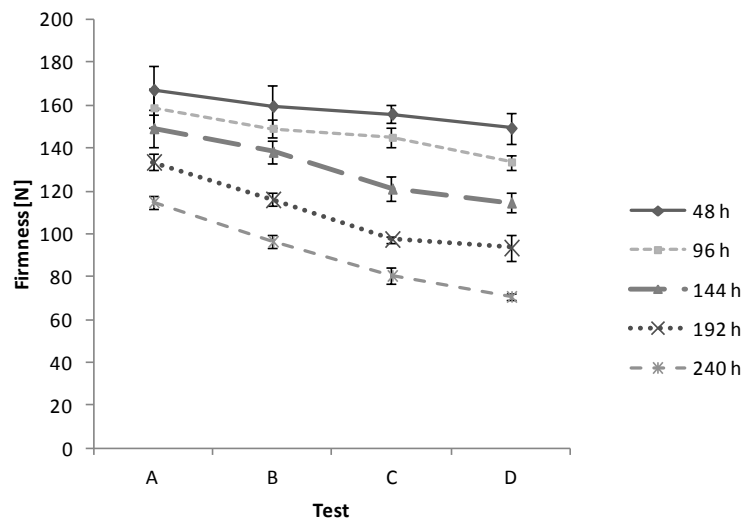


Fig. 20 - Valori della consistenza dei frutti dalle prove distruttive. I frutti sono stati prelevati in vari punti di campionamento dell'impianto di trasformazione (A, B, C e D) a tempi diversi dopo la raccolta (48 h, 96 h, 144 h, 196 h e 240 h). I dati riportati riguardano cinque repliche  $\pm$  st.dev.

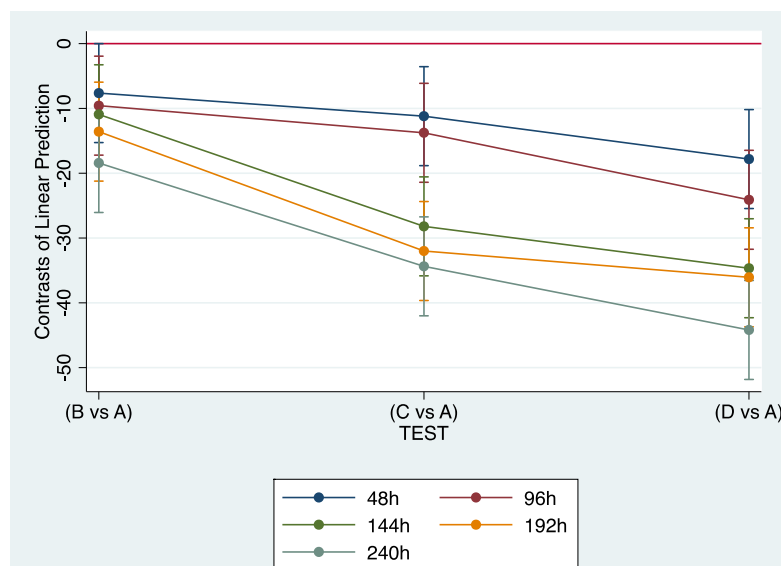


Fig. 21 - Contrasti lineari delle previsioni per diversi livelli di prova -tempo

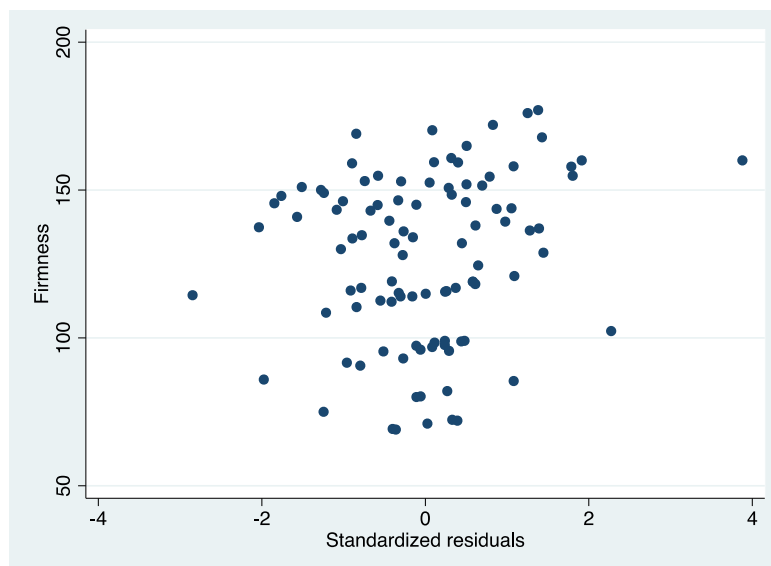


Fig. 22 - Residui del modello (1) per la consistenza dei frutti

Tab. 7 - Risultati dell'analisi della varianza per la consistenza dei frutti

Source	Partial SS	Df	MS	F	Prob>F
<b>Model</b>	76264.846	19	4013.939	109.08	0.000
<b>Tempo</b>	60347.634	4	15086.909	410.01	0.000
<b>Test</b>	14189.377	3	4729.792	128.54	0.000
<b>Interazione</b>					
<b>Tempo*Test</b>	1727.834	12	143.986	3.91	0.000
<b>Errore</b>	2943.723	80	36.797		
<b>Total</b>	79208.5683	99	800.086549		
R-squared = 0.9628	Adj R-squared = 0.9540				

Tab. 8 - Parametri stimati per la consistenza per testare la capacità di previsione del vis / NIR

	Coef.	Std. Err.	t	P>t
	109.13	9.04	12.07	0
<b>NIR</b>	0.36	0.06	6.25	0
<b>48h#B</b>	-0.02	0.02	-0.65	0.52
<b>48h#C</b>	-0.03	0.03	-0.95	0.34
<b>48h#D</b>	-0.05	0.03	-1.6	0.11
<b>96h#A</b>	-0.05	0.02	-2.13	0.04
<b>96h#B</b>	-0.09	0.02	-3.83	0
<b>96h#C</b>	-0.12	0.02	-5.13	0
<b>96h#D</b>	-0.17	0.03	-5.97	0
<b>144h#A</b>	-0.08	0.03	-3.02	0
<b>144h#B</b>	-0.13	0.03	-4.48	0
<b>144h#C</b>	-0.26	0.04	-7.25	0
<b>144h#D</b>	-0.3	0.04	-7.04	0
<b>192h#A</b>	-0.2	0.03	-6.49	0



<b>192h#B</b>	-0.3	0.03	-8.8	0
<b>192h#C</b>	-0.47	0.05	-10.05	0
<b>192h#D</b>	-0.51	0.05	-10.03	0
<b>240h#A</b>	-0.3	0.04	-6.94	0
<b>240h#B</b>	-0.48	0.05	-10.02	0
<b>240h#C</b>	-0.71	0.07	-10.34	0
<b>240h#D</b>	-0.88	0.08	-11.23	0
R-squared	0.9649			

#### 2.1.2.4. pH

I valori di pH dei frutti nei diversi punti di campionamento dell'impianto di trasformazione durante l'intero periodo di studio (Fig. 23) sono paragonabili a quelli ottenuti con Gomez et al. (2006).

I risultati dell'ANOVA per il pH (Tabella 9) mostrano la non significatività sia dell'effetto di interazione che degli effetti principali; pertanto, possiamo dire che le medie non differiscono significativamente al variare dei livelli dei fattori. Da queste considerazioni, è stato utilizzato il modello (2) per valutare la correlazione tra i valori di pH misurati e previsti.

I risultati (Tabella 10) mostrano l'eccellente capacità dello strumento nel predire i valori di pH ( $r^2 = 0.93$ ), il che conferma il risultato di Gomez et al. (2006) per il mandarino Satsuma ( $r = 0.87$ ). Ogni unità di pH viene misurato dallo strumento per 0,95. Nel complesso, il dispositivo vis / NIR spiega il 93% della variabilità del pH osservato. Questo risultato può essere collegato alla bassa variabilità del parametro pH. I residui mostrano una distribuzione casuale di errori (Fig. 24). Il modello di previsione del pH riportato in Sanchez et al. (2013) per le arance intere non era adatto per applicazioni di routine ( $r^2$  tra 0,10 - 0,32) a causa della notevole uniformità del set di dati utilizzato; in effetti in questo caso i frutti sono stati raccolti a maturità commerciale.

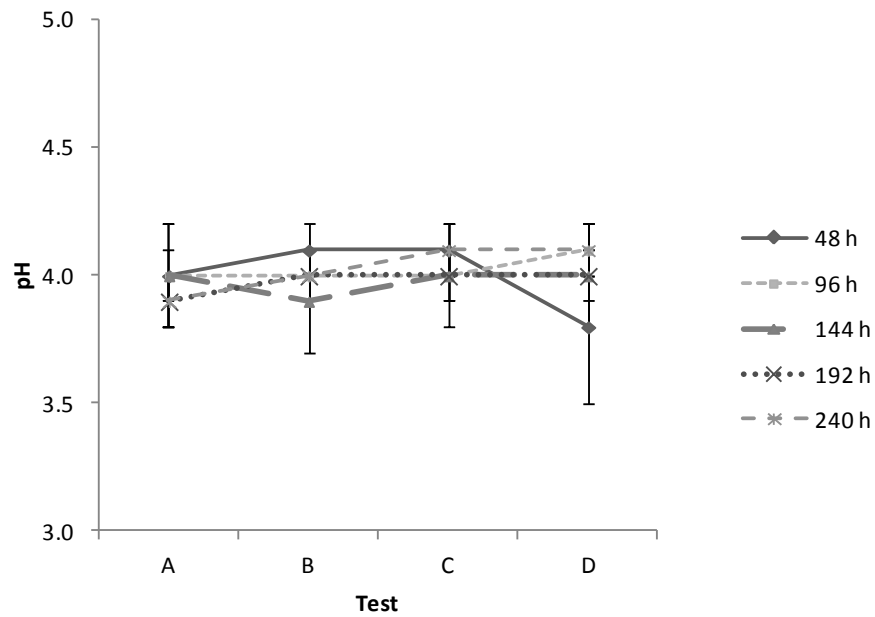


Fig. 23 - Valori di pH dalle prove distruttive. I frutti sono stati prelevati in diversi punti di campionamento dell'impianto di trasformazione (A, B, C e D) a tempi diversi dopo la raccolta (48 h, 96 h, 144 h, 196 h e 240 h). I dati riguardano le cinque repliche  $\pm$  st.dev.

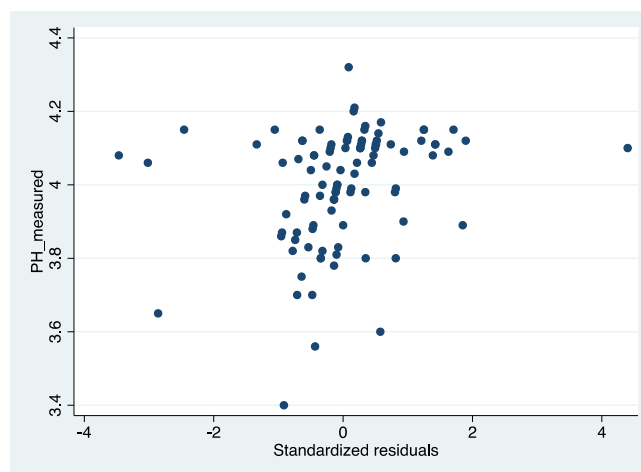


Fig. 24 - Residui del modello (2) per il pH

Tab. 9 - Risultati dell'analisi della varianza per il pH

Source	Partial SS	df	MS	F	Prob > F
<b>Model</b>	.530	19	.028	1.180	0.293
<b>TEMPO</b>	.058	4	.015	0.620	0.652
<b>TEST</b>	.063	3	.021	0.448	0.890
<b>TEST*TEMPO</b>	.409	12	.034	1.440	0.164
<b>Errore</b>	1.887	80	.024		
<b>Total</b>	2.418	99	.024		

R-squared = 0.219      Adj R-squared = 0.034

Tab. 10 - stima dei parametri del modello pH per testare la capacità di previsione del dispositivo vis / NIR

	Coef.	Std. Err.	t	P>t
<b>NIR</b>	0.95	0.03	36.09	0.00
	0.21	0.11	2.02	0.05
R-squared	0.93	Adj R-squared	0.93	

#### 2.1.2.5. SSC

I valori ottenuti per SSC (Fig.25) rientrano nel range di valori rilevati da altri autori per i mandarini (Gomez et al, 2006; Sun ed altri, 2009; Liu et al, 2010b; Antonucci et al, 2011) e arance (Cayuela, 2008; Cayuela e Weiland, 2010; Liu et al, 2010a; Sanchez et al, 2013). Il modello completo ANOVA mostra che le interazioni non sono significative; pertanto, il modello è stato stimato senza interazioni (Tabella 11). Anche se gli effetti principali sono significativi, spiegano solo il 54% della variabilità totale. Inoltre, è stata valutata l'esistenza di differenze significative per mezzo principale effetti per test (Tabella 12) e tempo (Tabella 13). I mezzi di livelli di ciascun fattore rispetto a quelli successivi sono riportati nelle Tabelle 12 e 13. Si nota che la prova A è significativamente differente dalle prove successive, cioè, B, C e D. Con riferimento al tempo, i valori medi di SSC nei primi tre livelli di orario (48 h, 96 h e 144 h) sono significativamente diversi rispetto a quelli successivi. Nessuna differenza è stata trovata tra i valori SSC a 192 h e 240 h.

Infine, il modello lineare che correla i valori osservati e quelli previsti considerando i principali effetti volta e verificare sulla base dei risultati ANOVA è stato considerato per valutare la correlazione tra le misurazioni SSC da prove distruttive con quelli previsti dal dispositivo vis / NIR, cioè, la potenzialità dello strumento. Il dispositivo vis / NIR può spiegare il 93% della variabilità totale SSC (Tabella 14). I valori medi di SSC di B e C per il fattore di controllo sono significativamente diversi; per il fattore tempo, differenze significative sono stati ottenuti tra i livelli più alti (192 h 240 h). I bassi valori dei parametri per i diversi livelli di fattori ci incoraggiano a considerare il modello ridotto ( $F_{(8; 91)} = 2.02$ ;  $p = 0,01$ ), che continua a spiegare una variabilità di 0.93 e mostra un ottima capacità del dispositivo vis / NIR nel predire i valori di SSC. Inoltre, l'errore standard considerevolmente basso sottolinea l'efficienza dello stimatore. Infine, il grafico dei residui (Fig. 26) mostra degli errori casuali.

Gomez et al. (2006) hanno ottenuto anche una valutazione significativa per SSC utilizzando la spettroscopia vis / NIR sul mandarino Satsuma ( $r = 0.94$ ). La previsione di SSC era buona anche a Sun et al. (2009) e Liu et al. (2010b), con rispettivamente  $r = 0,92$  e

0,65, dimostrando che l'applicazione della tecnica NIR può essere un metodo fattibile per misurare in modo non distruttivo il contenuto di SSC in mandarini Nanfeng. Valori di regressione simili sono stati ottenuti per la valutazione di SSC in altri frutti (Beghi et al., 2014; Bureau et al., 2009; Liu e Ying 2005) e in particolare nelle arance. Diversi modelli costruiti con diversi spettrometri da parecchi autori sono generalmente in grado di predire SSC in arance con una precisione superiore al 90% (Liu et al., 2010a; Cayuela e Weiland, 2010).

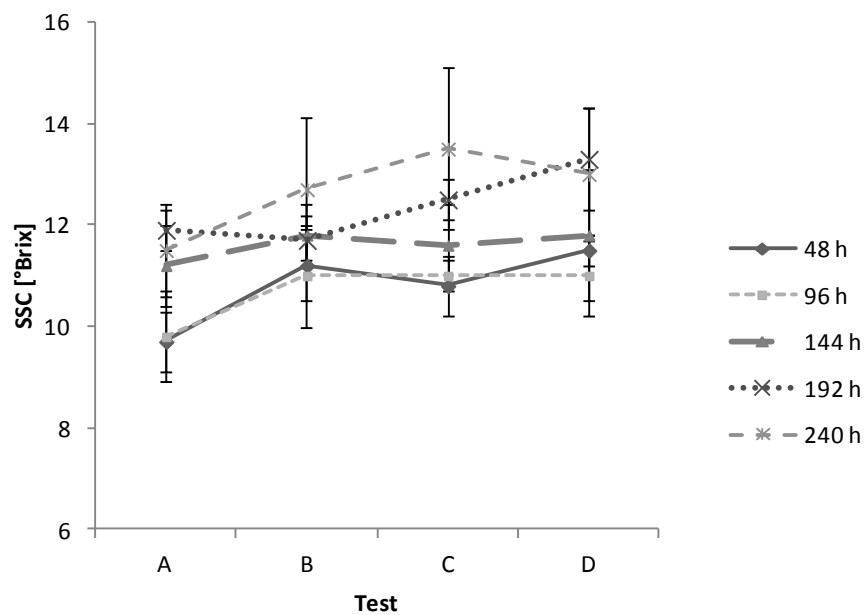


Fig. 25 - Valori di SSC dalle prove distruttive. I frutti sono stati prelevati in diversi punti di campionamento dell'impianto di trasformazione (A, B, C e D) a tempi diversi dopo la raccolta (48 h, 96 h, 144 h, 196 h e 240 h). I dati riguardano cinque repliche  $\pm$  st.dev.

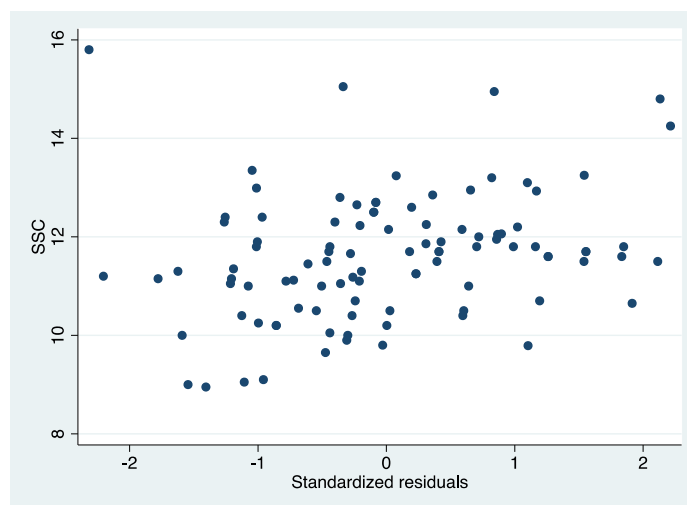


Fig. 26 - Residui del modello SSC (3)

Tab. 11 - Risultati dell'analisi della varianza per SSC

Number of obs = 100					
Source	Partial SS	df	MS	F	Prob> F
<b>Model</b>	87.994	7	12.571	15.73	0.000
<b>TEMPO</b>	63.496	4	15.874	19.87	0.000
<b>TEST</b>	24.498	3	8.166	10.22	0.000
<b>Errore</b>	73.516	92	0.799		
<b>Total</b>	161.511	99	1.631		
R-squared = 0.545		Adj R-squared = 0.510			

Tab. 12 - Significatività dei contrasti lineari per il fattore test. (p-value calcolato con il metodo Bonferroni). Ogni media è stata confrontata con quelle successive

Test	Df	F	P>F
<b>(A vs &gt;A)</b>	1	27.48	0
<b>(B vs &gt;B)</b>	1	2.21	0.1407
<b>(C vs D)</b>	1	0.97	0.3269
<b>Joint</b>	3	10.22	0
<b>Denominator</b>	92		

Tab. 13 - Significatività dei contrasti lineari del fattore tempo (p-value calcolato con il metodo Bonferroni). Ogni media è stata confrontata con quelle successive

Tempo	Df	F	P>F
<b>(48 h vs &gt;48 h)</b>	1	21.64	0
<b>(96 h vs &gt;96 h)</b>	1	42.73	0
<b>(144 h vs &gt;144 h)</b>	1	13.89	0.000
<b>(192 h vs 240 h)</b>	1	1.21	0.273
<b>Joint</b>	4	19.87	0

Tab. 14 - Stima del parametro SSC del modello (3) per testare la capacità di previsione del dispositivo vis / NIR

	Coef.	Std. Err.	t	P>t	95% CI
<b>NIR</b>	0.97	0.03	35.83	0.00	0.92-1.03
	0.28	0.32	0.87	0.39	-0.35-0.91
<b>R-squared</b>	0.93	Adj R <sup>2</sup>	0.93		

### **2.1.3. Conclusioni**

Come affermato da numerosi studi, gli strumenti vis / NIR portatili sono utili per valutare rapidamente e non in modo distruttivo la qualità dei frutti. Questo studio rappresenta un nuovo contributo sull'impiego di un sistema vis / NIR portatile per i mandarini, analizzati a scala industriale, per identificare possibili danni ai frutti durante la lavorazione fino al confezionamento. La valutazione non distruttiva di alcuni parametri qualitativi del mandarino il "Tardivo di Ciaculli" con l'utilizzo della tecnologia vis / NIR è stato esteso a un periodo di 10 giorni dopo la raccolta. Per quanto riguarda la consistenza del mandarino, i risultati hanno mostrato una scarsa capacità dello strumento di rilevare correttamente i valori di consistenza nei punti di tempo più vicino alla lavorazione della frutta. La stima del pH del mandarino il "Tardivo di Ciaculli" era eccellente, probabilmente a causa della piccola variabilità del pH in diversi punti di campionamento e nel tempo. Il dispositivo vis / NIR ha anche stimato il parametro SSC, che spiega il 93% della variabilità totale del parametro stesso. Per i valori di SSC, i risultati indicano differenze statisticamente significative dopo la raccolta e tutti i successivi punti di campionamento negli impianti di trasformazione. Per l'effetto del tempo di stoccaggio su SSC, differenze statisticamente significative sono state ottenute solo per i primi tre livelli di tempo (48 h, 96 h e 144 h dopo la raccolta) rispetto ai livelli successivi. I valori medi di SSC per i punti di campionamento B e C (vale a dire, scarico frutta e la selezione manuale) e per i più alti livelli di tempo (192 h e 240 h) erano significativamente differenti. Pertanto, la tecnologia vis / NIR (600-1000 nm) può essere applicata al mandarino il "Tardivo di Ciaculli" per stimare con precisione i valori di pH e SSC. Una ricalibrazione può essere richiesta nei prossimi anni, con particolare riferimento alla consistenza del frutto, per consentire l'uso della spettroscopia NIR direttamente nella linea di trasformazione. Inoltre, nella valutazione del potenziale danno del frutto, sarebbe necessario prendere in considerazione altri indicatori della texture del mandarino, oltre alla consistenza.

## **2.2. Applicazione della spettroscopia vis / NIR per la valutazione delle uve da raccogliere meccanicamente**

### **2.2.1. Materiali e metodi**

Sono stati raccolti campioni di uve di *Vitis vinifera* L. cv. Chardonnay e Syrah in due vigneti delle Tenute Principe di Corleone. I vigneti da cui sono stati prelevati i campioni sono coltivati con tecniche colturali convenzionali. La forma di allevamento è la contropalliera con potatura a cordone speronato e resa media per pianta di 2,5 kg.

#### 2.2.1.1. Le varietà d'uva Chardonnay e Syrah

Lo Chardonnay è un vitigno a bacca bianca, internazionale, coltivato in tutte le aree viticole del mondo. Il suo nome deriva da Chardonnay, l'omonimo paese del Mâconnais in Borgogna. Le sue origini non sono chiare: secondo alcuni studiosi ha "radici" mediorientali, secondo altri nasce da un incrocio spontaneo da una vite pre-addomesticata ed un vitigno proveniente dall'Illiria. A lungo confuso con il Pinot Bianco, le ricerche genetiche hanno dimostrato che è un incrocio, avvenuto spontaneamente forse in epoca Carolingia, tra Pinot nero e Gouais blanc, un vitigno di origine slava di grande vigoria, utilizzato per "tagliare" numerosi vini. In Italia il vitigno Chardonnay è coltivato praticamente in tutte le regioni, ma in particolare in Sicilia (Fig. 27), dove, grazie alle temperature e alle caratteristiche chimico-fisiche dei suoli, ha trovato il suo habitat naturale per eccellenza. Dalle sue uve si possono ottenere vini fermi, frizzanti o spumanti, con gradazione alcolica alta e acidità piuttosto elevata. Il colore del vino è giallo paglierino non particolarmente carico, il profumo, caratteristico, è delicato e fruttato (frutta tropicale, ananas in particolare), il sapore elegante e armonico (Calò et al., 2006).

Se invecchiato assume note di frutta secca. È particolarmente indicato per l'affinamento in barrique.



Fig. 27 - Varietà Chardonnay coltivato in Sicilia

Il Syrah o Shiraz è un vitigno a bacca rossa dalle origini controverse: alcuni, infatti, ritengono che la sua provenienza sia l'Iran, mentre altri pensano che le sue radici storiche siano legate al territorio di Siracusa, dal quale si sarebbe poi disperso per poi essere reintrodotta in Italia dalla vicina Francia. Il Syrah dà un vino di colore rosso rubino dalle sfumature violacee e dal profumo intenso e fruttato con sentori di piccoli frutti neri e spezie, tra le quali appare evidente il pepe nero; in bocca presenta una buona struttura e persistenza, è morbido e abbastanza fresco con una media tannicità (Calò et al., 2006).

Questo vitigno viene ad oggi coltivato in quasi tutto il territorio vitivinicolo mondiale, anche se le sue espressioni migliori provengono dalle appellations Côte-rôtie, Hermitage e Saint Joseph della valle del Rodano in Francia; in Italia viene coltivato in Toscana (con i migliori risultati nella D.O.C. Cortona), in Puglia (Syrah del Tarantino IGT), in Piemonte con la DOC Sirah ed in Sicilia (Fig. 28). Soprattutto quest'ultima regione ha saputo meglio interpretare il vitigno Syrah in Italia, vinificandolo in uvaggio con il Nero d'Avola, ottenendo vini morbidi e speziati molto richiesti dal mercato internazionale.





Fig.28– Varietà Syrah coltivato in Sicilia

#### 2.2.1.2. L'azienda "Principe di Corleone"

Tutti i campioni di uva su cui sono state effettuate le analisi e gli studi di questa Tesi provengono dalle Tenute Principe di Corleone (Fig. 29). L'azienda è collocata nelle colline di Corleone (PA), cuore enologico della Sicilia, dalla famiglia Pollara, che hanno fatto del loro amore per l'uva un mestiere appassionato. L'azienda si estende per 100 ha toccando i comuni di Monreale, Corleone e Roccamena. Ad un'altitudine compresa tra 350 e 550 metri sul livello del mare, la Tenuta risulta essere tra le più elevate del territorio. Le lunghe estati asciutte e assolate tipiche della zona nonché l'altitudine e l'esposizione verso sud dei vigneti della Tenuta garantiscono una maturazione lenta e completa dei grappoli che regalano vini di grande concentrazione e vigore. Le complessità aromatiche delle uve vengono mantenute dalle notti fresche e ventilate.



Fig. 29 - Tenute "Principe di Corleone"

### 2.2.1.3. Campionamento ed impiego dello strumento vis / NIR.

Il campionamento dell'uva delle due varietà è stato effettuato con cadenza settimanale nel periodo compreso da fine Luglio a inizio Settembre 2015. Le epoche di prelievo sono state sei per la varietà Chardonnay e cinque per la varietà Syrah. In questo modo è stato possibile avere la maggiore variabilità dei campioni che va dal periodo di fine invaiatura alla completa maturazione degli acini.

Sono stati raccolti tre grappoli rispettivamente nella parte superiore, centrale e inferiore della pianta con l'obiettivo di ottenere campioni rappresentativi. I campioni raccolti sono stati conservati a 4° C al fine di rallentare i processi di appassimento e di inibire l'azione di eventuali microrganismi che potessero deteriorare le caratteristiche chimico-fisiche degli acini. Nella stessa giornata, in laboratorio, sono stati selezionati 20 acini da ciascun grappolo mediante l'utilizzo di forbicine, per un totale di 60 acini selezionati di Chardonnay e di 60 di Syrah per ciascuna epoca di prelievo.

Le misure spettroscopiche sono state effettuate con un spettroscopio vis / NIR (NCS001, SACMI, Imola) precedentemente descritto.

Su ciascun acino sono state effettuate due acquisizioni, lungo la regione equatore dei due lati opposti dell'acino; quest'ultimo è coperto da un cono nero per evitare che la luce esterna influenzi la lettura (Fig. 30).



Fig. 30 Spettroscopio vis / NIR con cono scuro durante la lettura

#### 2.2.1.4. Analisi fisico-chimiche

##### *Forza di distacco (DF)*

E' una rilevazione di tipo meccanico sulla forza di distacco del pedicello. Oltre ad essere, insieme al pH e alla concentrazione zuccherina, un importante indice di maturazione, è un valore fortemente influenzato dai fenomeni di appassimento (Letaief et al., 2008). Le prove meccaniche per valutare la forza di distacco sono state eseguite utilizzando un dinamometro meccanico (Imada DPS 5R, USA) collegato ad un supporto elettronico (Imada MX2-500N - L, USA) e un PC per il download dei dati (Fig. 31). La velocità di prova è stato fissato a  $0.167 \text{ mm s}^{-1}$  mantenendola costante durante le prove. La forza di distacco è stata identificata come il picco della curva, per la varietà Syrah si registra un picco pari a 1,3 N come mostrato in figura 32 mentre per la varietà Chardonnay pari a 1,9 N.

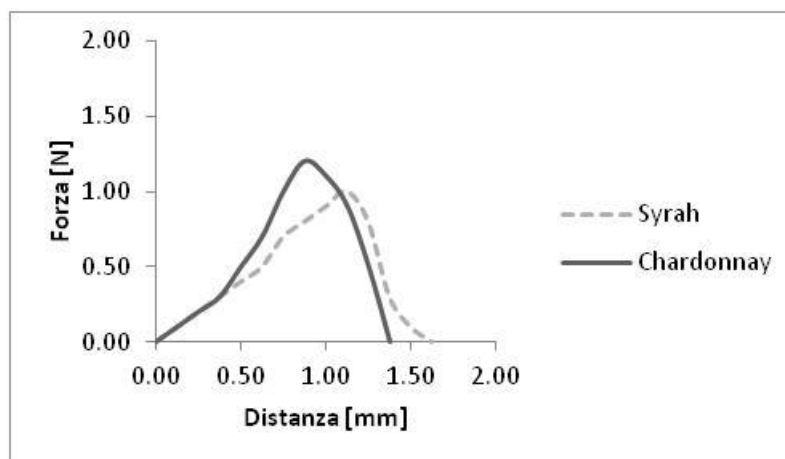


Fig. 31 - Dinamometro IMADA, DPS 5R per la valutazione della forza di distacco.



Fig. 32 - Esempio di curva di forza-distanza durante la prova di distacco della bacca.

## *pH*

Oltre ad essere un indice di maturazione il pH fornisce una indicazione sulla futura acidità del vino. Il valore del pH dell'uva dipende dalla natura degli acidi liberi presenti e dalla loro concentrazione. Esso è comunque di solito compreso tra 2,8 e 3,8, essendo elemento variabile anche durante la maturazione, la vinificazione e la conservazione. Questo valore ha grande importanza in enologia. Il tono e la vivacità del colore dei vini rossi dipende dal loro pH. Le trasformazioni che i microrganismi provocano nel vino dipendono dal pH. Per esempio solo a pH almeno uguale a 3,5, l'acido tartarico può essere decomposto (girato). L'azione riducente dell'anidride solforosa è fortemente influenzata dai valori del pH. La fermentazione malolattica è tanto più facile quanto più elevato è il pH. Vari intorbidamenti dovuti alla casse ferrica e rameosa dipendono dal pH. Il bitartrato di potassio precipita più facilmente per pH vicino a 3,6.

Il pH è stato misurato usando un pH-metro portatile (multimetro MM40, CRISON). Il succo di ciascuna bacca è stato posto sull'elettrodo del pH-metro.

## *Solidi Solubili Totali (TSS)*

Gli zuccheri dell'uva forniscono la più importante indicazione sulla maturazione. Sono costituiti quasi esclusivamente dagli esosi quali glucosio e fruttosio ed in piccola parte da pentosi quali xilosio e arabinosio. Questi zuccheri, solo gli esosi, se fermentati ad opera dei lieviti vengono trasformati in alcol etilico, acqua, anidride carbonica e altri prodotti secondari; la percentuale di zuccheri, nel mosto, consente quindi di conoscere il grado alcolico potenziale. Per calcolare l'alcol potenziale occorrerà determinare la percentuale degli zuccheri, espressi come zucchero invertito, e moltiplicare tale valore per 0,6 (fattore di conversione calcolato dal rapporto molare della reazione della fermentazione alcolica). Nell'uva il glucosio e il fruttosio oscillano complessivamente tra il 15 e il 25% con un rapporto G/F = 0,95. La determinazione degli zuccheri presenti nell'uva è stata fatta mediante metodo rifrattometrico.

Asserendo che un raggio luminoso, passando da un mezzo trasparente a uno rifrangente, subisce una deviazione; quindi sciogliendo nell'acqua una sostanza rifrangente come ad esempio lo zucchero, la deviazione del raggio luminoso aumenterà con l'aumentare della concentrazione zuccherina. Il contenuto dei solidi solubili è stato misurato utilizzando un rifrattometro portatile (Milwaukee, MR32ATC). La determinazione è stata fatta dopo le letture spettrofotometriche, spremendo il succo del campione direttamente sul rifrattometro, precedentemente tarato con acqua distillata. I risultati sono espressi in °Brix.

### 2.2.1.5. Analisi statistica

Per valutare il livello di attendibilità della lettura del vis / NIR sui tre parametri (forza di distacco, pH e Total soluble solids) è stata utilizzata una stima Ordinary Least Square (OLS) che mette in relazione i valori reali dei parametri con quelli predetti dal NIR. Il modello stimato è:

$$(1)$$

con  $y_i$  e  $\hat{y}_i$  rispettivamente i-mo valore predetto e i-mo valore reale del parametro  $j$ ;

$\sigma^2$  esprime quanto una unità di valore reale corrisponde al valore predetto.

Per valutare la bontà di previsione del NIR sono stati inoltre considerati gli indicatori  $R^2$ , Rho, SEC, SEC/M e Bias/M.

L' $R^2$  è una misura della capacità media del NIR di spiegare la variabilità complessiva osservata sui dati reali. Il coefficiente di correlazione lineare di Braives Pearson (Rho) misura la concordanza o discordanza in media tra valori predetti dal NIR e valori osservati; il SECV mi da una misura della cross validazione delle letture del NIR rispetto ai valori reali, è una misura dell'errore medio di validazione. Allo scopo di rendere confrontabili le misure di cross validazione per le tre variabili abbiamo considerato anche il SECV/M, eliminiamo così l'effetto dell'ordine medio di grandezza del parametro osservato sulla misura di variabilità.

Per lo stesso motivo abbiamo preferito calcolare invece del Bias il Bias/M in modo da confrontare la dimensione della distorsione nei tre parametri.

Una volta stimata la relazione tra valori predetti e valori osservati è stata valutata la distribuzione della normalità dei residui del modello per ciascun parametro considerato attraverso l'osservazione degli istogrammi dei residui standardizzati. Se i residui non hanno una distribuzione normale il NIR non è in grado di determinare con correttezza i valori dei parametri e il modello previsivo del NIR non è ben specificato in quanto probabilmente non istruito adeguatamente o perché adotta algoritmi di previsione che devono essere rivisti.

## 2.2.2. Risultati e discussione

### 2.2.2.1. Spettri delle due varietà di uva

Gli spettri medi ( $n = 60$ ) dei campioni di uva a bacca bianca (cv. Chardonnay) e nera (cv. Syrah) range 600-1000 nm sono riportati in fig. 33. Gli spettri delle uve bianche e rosse sono abbastanza simili come ottenuto anche da Nogales-Bueno et al. (2014) che hanno

applicato l'analisi di immagine iperspettrale sulla cultivar Zalema (bacca bianca) e le cultivar Tempranillo e Syrah (bacca rossa). Il picco a 680 nm corrisponde al picco di assorbimento della clorofilla (McGlone et al., 2003). Il picco massimo osservato a circa 840 nm può essere correlato agli zuccheri (Baiano et al., 2012).

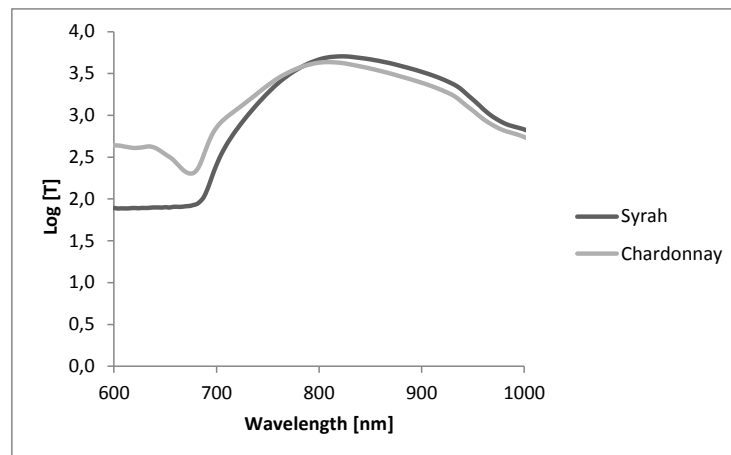


Fig. 33 - spettri medi degli acini d'uva delle due varietà in studio nell'intervallo 600-1000 nm

#### 2.2.2.2. Capacità di previsione del vis / NIR

Le statistiche descrittive dei parametri DF, pH e TSS (Tab. 15) mettono in evidenza un valore medio di forza di distacco maggiore, per i valori predetti dal NIR, rispetto ai dati misurati, in entrambe le varietà ma con differenze nettamente maggiori nella varietà Chardonnay. Risultano molto vicini, invece, i valori medi predetti rispetto a quelli misurati per il parametro pH sia per il Syrah che per lo Chardonnay; il valore medio di TSS predetto dal NIR risulta mediamente più basso di quello misurato in entrambe le varietà.

Tab. 15 - Statistica descrittiva su valori osservati e predetti dal NIR nelle due varietà

Syrah						Chardonnay				
Variable	N	Mean	Std.			N	Mean	Std.		
			Dev.	Min	Max			Dev.	Min	Max
DF Measured	85	1.030	0.399	0.2	2.4	50	1.135	0.455	0.3	2.2
DF Predicted	85	1.157	0.158	0.77	1.59	50	2.082	0.186	1.42	2.55
pH Measured	85	3.742	0.105	3.52	4	50	3.781	0.091	3.55	3.93
pH Predicted	85	3.690	0.095	3.29	3.92	50	3.815	0.057	3.67	3.95
TSS Measured	85	27.135	1.287	24.5	31	50	22.5	1.635	19	26
TSS Predicted	85	25.338	0.894	22.64	27.84	50	20.039	1.341	16.43	22.74

Nella tabella 16 sono riportati gli intervalli di confidenza dei coefficienti ottenuti attraverso la stima OLS della (1) nelle due varietà e per i tre parametri.

Tab. 16 - Stima dei coefficienti di correlazione tra valori predetti e valori reali nelle due cultivar

	Syrah						Chardonnay					
	Std.Err.	t	P>t	[95% Conf.	Interval]	Std. Err.	t	P>t	[95% Conf.	Interval]		
DF	0.987	0.041	23.9	0	0.905	1.069	1.581	0.094	16.880	0.000	1.393	1.769
pH	0.986	0.002	487.63	0	0.982	0.990	1.009	0.003	335.450	0.000	1.003	1.015
TSS	0.932	0.005	171.59	0	0.921	0.943	0.887	0.010	87.720	0.000	0.867	0.908

DF: Forza di distacco; TTS. Solidi solubili totali; : coefficiente di correlazione tra valori predetti e valori reali.

Un valore del parametro pari a 1 denota l'ottima capacità dello strumento di leggere i valori dei parametri considerati: ad una un'unità del valore osservato dal vis / NIR corrisponde una unità del valore predetto o genericamente per ogni unità del valore osservato corrisponde un valore predetto pari a . Se il NIR è in grado di "determinare" in media, con esattezza i valori dei parametri per cui è stato istruito, qualunque scostamento dal valore reale è dovuto ad errori casuali che per quanto tali devono avere una distribuzione normale.

La qualità della previsione dello strumento vis NIR adoperato per i tre parametri in studio è determinata attraverso gli indicatori riportati in tab. 17 per entrambe le varietà.

Tab. 17 - Indicatori di qualità di previsione nelle due varietà di uva

variable	Syrah					Chardonnay				
	R <sup>2</sup>	Rho	SECV	SECV/M	Bias/M	R <sup>2</sup>	Rho	SECV	SECV/M	Bias/M
DF	0.872	0.184	0.418	0.362	-0.109	0.8533	-0.062	1.144	1.008	-0.834
pH	0.999	0.756	0.087	0.024	0.014	0.9996	0.502	0.007	0.002	-0.009
TSS	0.997	0.182	2.290	0.090	0.071	0.9935	0.335	0.007	0.000	-0.002

### *Forza di distacco*

La forza di distacco dal pedicello dell'acino è un parametro molto importanti ai fini della regolazione della frequenza degli scuotitori nelle macchine vendemmiatrici. Quest'ultimo influenza la produzione di succo principalmente dovuto all'azione energica degli scuotitori sui grappoli per permettere il distacco delle bacche (Morris, 1998). La produzione di succo d'uva durante la vendemmia è limitata perché provoca l'innesco di fermentazioni incontrollate e influenza la qualità del vino soprattutto se associata ad una temperatura ambientale superiore a 30° C, come accade in Sicilia nella stagione della raccolta (Pocock e Waters, 1998) . Dunque, la valutazione della forza di distacco dell'acino consente di regolare in maniera appropriata la frequenza degli scuotitori, e quindi di ottenere un prodotto di qualità; eseguire tale valutazione in campo (on site) tramite la spettroscopia vis NIR consentirebbe di regolare la macchina in modo da preservare la qualità del futuro vino già in fase di raccolta. Nel campo della spettroscopia vis NIR applicata all'uva da vino, non sono presenti studi che valutino la forza di distacco dell'acino.

In particolare il parametro relativo alla forza di distacco in questo studio mette in evidenza una scarsa correlazione, seppur significativa, tra i valori predetti e osservati in entrambe le varietà, avendo ottenuto pari a 0.987 per la varietà Syrah e 1.581 per la varietà Chardonnay. Per la varietà Syrah il NIR ha, dunque, una tendenza a sottostimare lievemente i valori di forza di distacco che può variare dal 7 al 9% (v. intervalli di confidenza). Per la varietà Chardonnay, invece, nel 95% dei casi si osservano valori sovrastimati rispetto al valore reale per una percentuale compresa tra il 39% e il 77%.

I risultati dell'analisi (Tabella 17) mostrano una bassa capacità del NIR nel predire valori di forza di distacco per la varietà Chardonnay ( $R^2 = 0.85$ ) ed un SECV/M pari a 1.008 e quindi non accettabile perché superiore all'unità. Inoltre si è ottenuto (Tabella 15) un



valore medio della forza di distacco predetta più elevato rispetto a quello reale (2.082 contro 1.135), un bias/M pari a -0.834 (Tab. 17). I risultati ottenuti per il Syrah sono migliori ( $R^2 = 0.87$ ;  $SECV/M = 0.362$ ;  $bias/M = -0.109$ ).

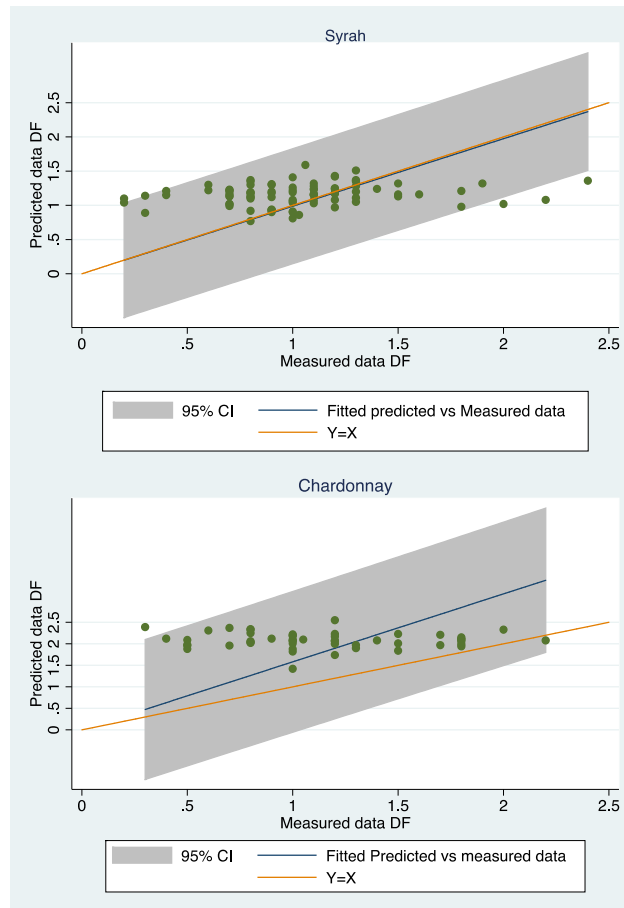


Fig. 34 - Intervalli di confidenza delle singole previsioni della forza di distacco

Gli intervalli di confidenza delle singole previsioni della forza di distacco per le due varietà sono riportati in fig. 34. L'area grigia rappresenta l'intervallo di confidenza, i punti sono le osservazioni reali, la linea blu i valori predetti dal modello lineare (1). La linea arancione  $y=x$  rappresenta il caso di esatta corrispondenza tra valori predetti e valori reali.

Gli intervalli di confidenza sono stati costruiti considerando l'errore standard della previsione. In questo grafico si può osservare anche la presenza di outliers. Per la varietà Syrah, la quasi sovrapposizione tra le rette blu e arancione mostra la perfetta corrispondenza in media, tra valori predetti e valori osservati, risultato. Al contrario, per la varietà Chardonnay si evidenzia la scarsa capacità del vis / NIR di predire la forza di distacco e si osserva una elevatissima distorsione dei valori predetti dal vis / NIR rispetto a quelli osservati.

Risultati sulle proprietà meccaniche hanno mostrato che lo spessore della buccia delle bacche è il parametro più influenzato dal diverso contenuto di zuccheri nella polpa, mentre la durezza della buccia è da correlare al sito di coltivazione. (Torchio et al. 2010).

### *pH*

L'intervallo di confidenza dei valori predetti di pH mette in evidenza l'ottima capacità di previsione del vis / NIR nelle due varietà. L'ampiezza dell'intervallo di previsione del pH risulta molto più piccolo rispetto al parametro forza di distacco e quindi soggetto ad un errore di previsione inferiore. I risultati (Tabella 17) mostrano l'eccellente capacità dello strumento nel predire valori di pH ( $R^2 = 0.99$ ) per entrambe le varietà che conferma il risultato di Cao et al. (2010) per differenti varietà di uva da vino ( $R^2 = 0.97$ ).

Anche per valori di pH González-Caballero et al. (2011) e Fernandes et al. (2015) hanno mostrato valori rispettivamente di  $R^2$  di 0.87 e 0.78.

Mentre Nogales-Bueno et al. (2014) riportano per lo stesso parametro un SECV di 0.13 trascurando l' $R^2$  di convalida o di test, ed il numero esatto di acini per campione.

Risultati migliori si hanno per uva da tavola sia bianca che rossa con  $R^2$  di 0.80 e 0.90, Baiano et al. (2012).

Nel nostro studio la capacità da parte del NIR di predire i valori del pH è confermata anche dagli indicatori SECV/M e Bias/M pari rispettivamente a 0.024 e 0.014 nel Syrah e 0.002 e -0.009 nella varietà Chardonnay (Tab.17). La figura 35 mostra che nella varietà Syrah il NIR sottostima mediamente i valori osservati (retta blu sotto la retta arancione) mentre per la varietà Chardonnay i valori sono sovrastimati (retta blu sotto la linea arancione).

Per la varietà Chardonnay Larraïn et al. (2008) ottengono un  $R^2$  pari a 0.661 a causa del ridotto numero dei campioni ma anche per la notevole uniformità del set di dati utilizzati.

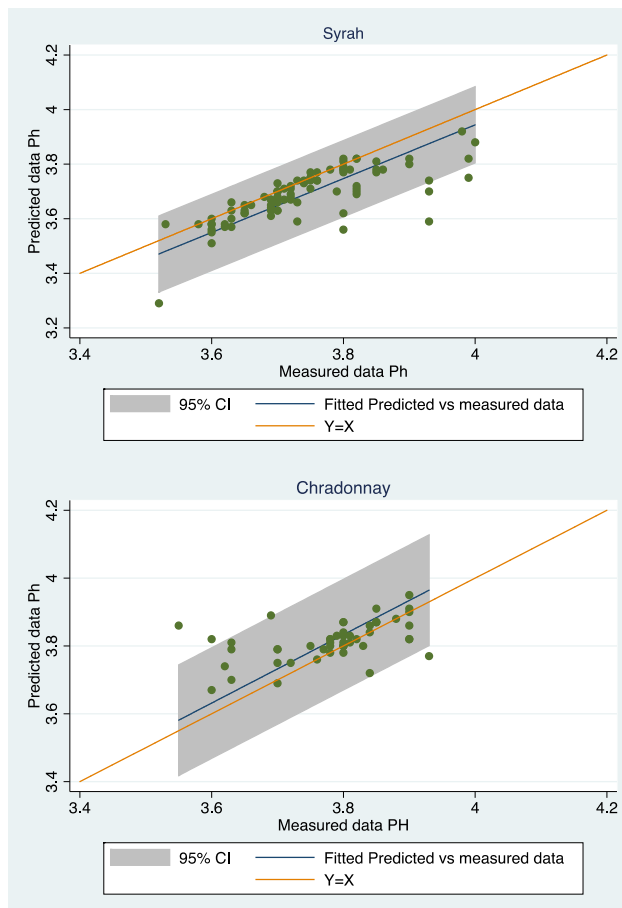


Fig. 35 - Intervalli di confidenza delle singole previsioni del pH

### *Solidi Solubili Totali (TSS)*

Lo spettroscopio vis / NIR adoperato nello studio ha performance di previsione accettabili anche relativamente al parametro Solidi solubili totali (TSS). La quasi totalità dei valori predetti si trova all'interno degli intervalli di previsione per entrambe le varietà (Fig. 36). Il modello scelto per valutare l'attendibilità dei valori predetti rispetto a quelli osservati ci porta a ritenere che nel 95% dei casi i valori predetti sono sottostimati rispetto a quelli reali e che questa sottostima varia dal 9 al 13% rispetto ai valori reali nella varietà Chardonnay e dal 6 all'8% per la varietà Syrah. Anche per questo parametro ci troviamo in corrispondenza di indicatori della qualità delle previsioni discordanti, correlazione bassa a fronte di valori di  $R^2$  elevati e valori di SECV bassi sia per Syrah che per Chardonnay. La motivazione potrebbe essere legata al fatto che il NIR sottostima mediamente tutti i valori del parametro TSS soprattutto quelli più elevati, e riduce la variabilità dei valori predetti, ciò comporta una riduzione della covarianza tra valori predetti e osservati. Osservando i valori di  $R^2$  e SECV/M avremmo indicazioni di un'ottima capacità di previsione dello strumento, se a questi dati affianchiamo gli intervalli di confidenza sui parametri (Tabella

14) l'accettabilità del risultato dipende molto dal livello di accuratezza che vogliamo sia data alla previsione. Per queste considerazioni, riteniamo in definitiva accettabili valori predetti inferiori di circa il 10% rispetto a quelli reali.

I residui mostrano una distribuzione asimmetrica per effetto della sovrastima di molti valori del parametro TSS.

Tale capacità predittiva è stata superiore a quella registrata da Guidetti et al. (2010) per uve della varietà Nebbiolo con  $R^2 = 0,82$  ed anche per la varietà Chardonnay con  $R^2 = 0.87$  (Larrain et al., 2008).

Eccellenti risultati sono stati ottenuti anche su grappoli di uva, González-Caballero et al., (2011) hanno mostrato valori di  $R^2$  di 0,94 per grappoli interi di uva, confermando che la tecnologia vis / NIR è adatta per valutare le caratteristiche qualitative interne relative al contenuto di zuccheri e altri parametri per determinare i cambiamenti chimici che avvengono durante la maturazione in vigna, al fine di decidere il momento ottimale per la raccolta.

Uno studio più recente, Nogales-Bueno et al. (2014), per quanto riguarda la varietà Syrah ha riportato solo un SECV di 1.04 °Brix, non riportando ne il numero dei campioni e neanche il coefficiente di previsione del NIR.

Diversi modelli costruiti con diversi spettrometri da diversi autori sono generalmente in grado di predire SSC nelle uve con una precisione superiore al 90% (Cao et al., 2010; Baiano et al., 2012; Fernades et al., 2015).

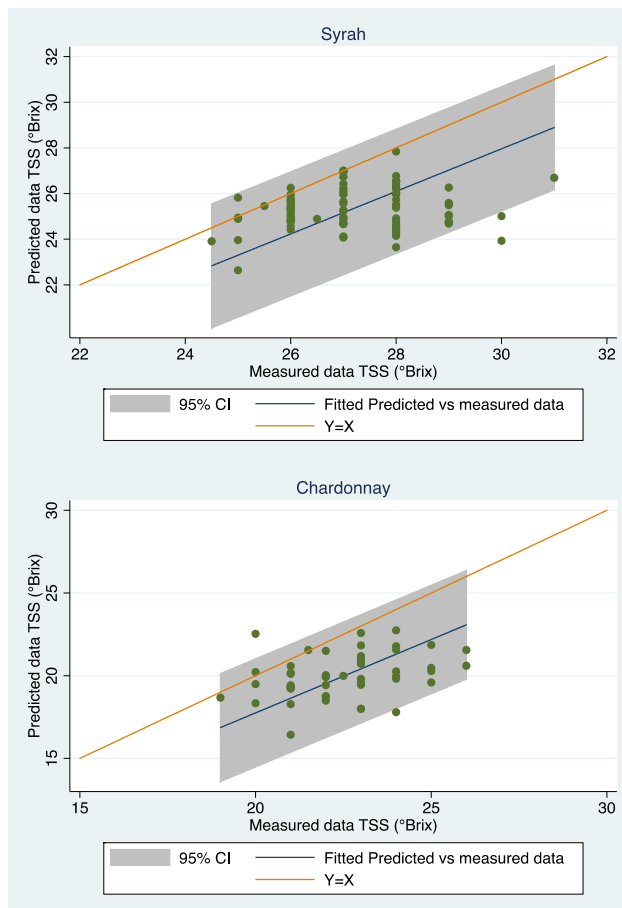


Fig. 36 - Intervalli di confidenza delle singole previsioni del TSS

Dunque, la valutazione della forza di distacco dell'acino consente di regolare in maniera appropriata la frequenza degli scuotitori, e quindi di ottenere un prodotto di qualità; eseguire tale valutazione in campo (on site) tramite la spettroscopia vis NIR consentirebbe di regolare la macchina in modo da preservare la qualità del futuro vino già in fase di raccolta.

### 2.2.3. Conclusioni

La capacità di previsione di un sistema vis / NIR portatile in una gamma di lunghezze d'onda 600-1000 nm è stata testata su uve bianche e rosse della cv. Chardonnay e Syrah *Vitis vinifera* L. per valutare le principali caratteristiche degli acini in modo non distruttivo prima di effettuare la raccolta meccanica. In particolare, tale studio mira a valutare la forza di distacco del pedicello, il pH e i solidi solubili totali. Non sono stati riscontrati studi che riguardano la valutazione della forza di distacco degli acini utilizzando un dispositivo vis / NIR né con riferimento ad altri frutti, mentre gli altri parametri in studio (pH, TSS) sono già stati ampiamente considerati in letteratura. La prospettiva di una tecnica rapida e non

distruttiva da applicare prima della raccolta meccanica delle uve è molto importante considerando che è essenziale per raccogliere al momento opportuno e migliorare la qualità del vino. I risultati sono stati molto incoraggianti per la cv. Syrah (uve rosse) e devono essere migliorati per la cv. Chardonnay (uve bianche). Potrebbe essere auspicabile promuovere la diffusione di sistemi di vis / NIR nel settore del vino per gestire al meglio il processo di produzione esaltando la qualità del prodotto.

## **PARTE II - Sfera strumentata**

### 3.1. Applicazione della sfera strumentata in un impianto per la lavorazione di agrumi

#### 3.1.1. Materiali e metodi

Lo studio è stato svolto nel 2016 presso il Consorzio “il Tardivo di Ciaculli”, Palermo. Per valutare le sollecitazioni subite dai frutti durante la lavorazione, l’impianto è stato suddiviso in parti relative alle diverse fasi di lavorazione, come riportato in tabella 18.

Tab.18 - Individuazione delle diverse fasi della linea di lavorazione dell’impianto del Consorzio “il Tardivo di Ciaculli”

FASI	LINEA DI LAVORAZIONE
A	inizio lavorazione
B	ribaltatore cassa
C	1° nastro trasportatore
D	2° nastro trasportatore
E	trasportatore a rulli
F	spazzolatrice (lavaggio)
F1	spazzolatrice con rulli di gomma spugnata
G	ceratrice
H	tunnel essicatore/asciugatrice
I	banco di preselezione
L	3° nastro trasportatore
M	calibratrice elettronica
N	Fine lavorazione (cassetta)

##### 3.1.1.1. Sfera strumentata

Nel corso delle prove è stata adoperata una sfera strumentata wireless, inserita nell’impianto insieme ai frutti in lavorazione, allo scopo di valutare le sollecitazioni subite durante tutto il processo, quindi all’interno delle diverse macchine che compongono la linea.

Il sistema di misura sviluppato è costituito da una sfera strumentata wireless, composta da (Fig. 37):

- 1) Un nodo sensore del tipo MEMS (Micro Electro Mechanical System) contenente un accelerometro con fondo scala +/- 400 g (g è l’accelerazione gravitazionale);
- 2) Una memoria (FRAM) in grado di memorizzare fino a 20.000 acquisizioni;



- 3) Un trasmettitore RF a modulazione d'ampiezza a 433,92 MHz con potenza di 5 mW;
- 4) Un microcontrollore per presidiare a tutte le operazioni della sfera ( $\mu\text{C}$ );
- 5) Una batteria a polimeri di litio da 3.7 V con capacit  di 75 mAh;
- 6) Due luci led che indicano che il dispositivo   in funzione (LED1 e LED2);
- 7) Un interruttore (SW).

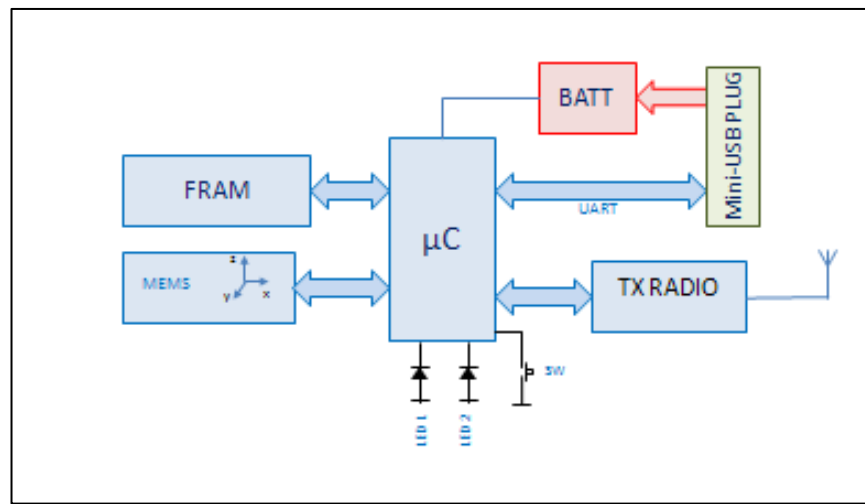


Fig. 37 - Componenti sfera strumentata

L'accelerometro triassiale   in grado di registrare le accelerazioni da  $\pm 1 \text{ g}$  a  $\pm 400 \text{ g}$ . Le accelerazioni vengono espresse in [g], dove  $1 \text{ g}$    equivalente a  $9,81 \text{ m s}^{-2}$ .

Una memoria permette di acquisire 20000 campioni (ad esempio ad  $1 \text{ kHz}$  per  $20 \text{ s}$ ), in funzione dalla frequenza di campionamento.

Il trasmettitore RF a modulazione d'ampiezza a  $433,92 \text{ MHz}$  con potenza di  $5 \text{ mW}$  permette di interagire con il ricevitore radio a  $433,92 \text{ MHz}$ .

Il dispositivo   dotato di una batteria al litio da  $75 \text{ mAh}$  ricaricabile tramite pc (Fig. 38), ponendo il dispositivo in modalit  "charge". La batteria ha un'autonomia di circa 30 minuti in acquisizione continua, a seconda della frequenza di campionamento, inoltre permette di effettuare fino a 4 acquisizioni complete.



Fig. 38 - Sensore in modalità charge

Il microcontrollore, dotato di un quarzo nel quale è caricato un software sviluppato per la specifica applicazione, gestisce ed elabora i dati rilevati dal sensore MEMS (Micro Electro-Mechanical Systems) con diametro 20 mm. E' possibile effettuare diverse impostazioni della sfera collegandola tramite la porta mini usb. La scala può essere modificata scegliendo tra  $\pm 100$   $\pm 200$  o  $\pm 400$  g attraverso un'interfaccia grafica.

La sfera viene collegata al master tramite una mini usb, a sua volta il master viene collegato al pc tramite una normale porta usb. Il master comunica con la sfera per scaricare i dati e per cambiare alcuni parametri come ad esempio la frequenza di acquisizione dei dati, che può arrivare fino a 1 kHz (50 Hz, 100 Hz, 400 Hz e 1 kHz).

La sfera può essere attivata per acquisire in modalità diverse, a seconda dell'utilizzo pratico:

- logger a tempo;
- dopo pressione di switch;
- superamento di una soglia minima di accelerazione.

Per il nostro lavoro la sfera è stata attivata nella modalità 'superamento di una soglia minima di accelerazione'.

All'esterno vi è un ricevitore radio (Fig. 39) a 433,92 MHz; la distanza massima tra sfera e ricevitore può variare da 20 e 30 m ciò dipende da molteplici fattori, fra tutti ricordiamo la posizione reciproca fra le antenne e l'eventuale attraversamento da parte della sfera di ambienti metallici schermanti. Per aumentare la distanza massima o aumentare la robustezza della trasmissione in ambienti industriali è possibile mettere in serie due batterie.



Fig. 39 - Ricevitore radio

Nel corso delle prove il sensore è stato posto al centro di una sfera di plastica con diametro 58 mm e peso complessivo di 100 g, in modo da rappresentare il mandarino Tardivo di Ciaculli (Fig. 40).



Fig. 40 - Sensore posto all'interno di una sfera di plastica durante l'esecuzione delle prove

### 3.1.1.2. Analisi statistica

Per valutare la significatività delle differenze delle accelerazioni registrate nelle diverse fasi del processo di lavorazione, è stata applicata l'analisi della varianza.

Per il confronto a coppie, il test di Bonferroni è stato utilizzato per valutare quali medie differiscono significativamente al 95% di significatività.

### 3.1.2. Risultati e discussione

#### 4.1.2.1. Visualizzazione on line delle accelerazioni subite dai frutti.

I risultati delle prime prove eseguite con la sfera strumentata all'interno dell'impianto di lavorazione, sono mostrati nella figura 41 che riporta la schermata software dei primi 30 secondi della prova. Essa mostra i valori di accelerazione lungo x, y e z e le accelerazioni totali [g] in funzione del numero di rilievi effettuati (10 per secondo).

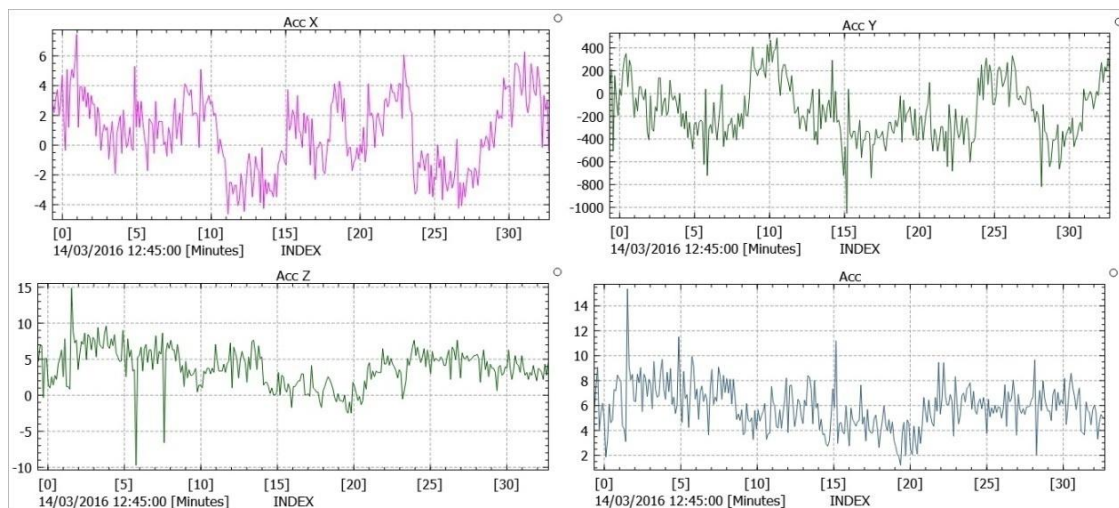


Fig. 41 - Screen shots dei primi 30 secondi della prova (sfera strumentata all'interno dell'impianto insieme ai frutti)

Per valutare le accelerazioni che ogni singola macchina dell'impianto conferisce ai mandarini, sono state individuate le diverse fasi del processo di lavorazione, nelle quali sono state rilevate le accelerazioni lungo i tre assi x, y e z e l'accelerazione totale nell'intervallo temporale che i frutti trascorrono all'interno di ogni macchina (tabella 19).

In dettaglio, durante i primi 7.82 s la sfera si trova in mano all'operatore, in seguito l'operatore posiziona la sfera all'interno della cassetta, così inizia la fase A che va da 7.82 s a 17.365 s, durante la quale si registrano accelerazioni che vanno da 3 a 25 g. Successivamente si ha la fase B (rovesciatore di casse) che ha una durata molto breve. La

fase C (primo nastro trasportatore) va da 18.005 s a 21.965 s, le accelerazioni registrate in questa fase, come nella precedente, sono molto basse e vanno da 1 a 4.5 g, segue la fase D (secondo nastro trasportatore) che va da 22.08 s a 27.945 s, con accelerazioni tra 1 e 7 g. La fase E (trasportatore a rulli) parte da 28.06 s e arriva a 67.735 s. con accelerazioni da 1 a 27 g, segue la fase F (spazzolatrice) che va da 67.85 s al 129.49 s, in questa fase si registrano accelerazioni più alte che arrivano fino a 73 g. Segue la fase F1 (spazzolatrice con rulli di gomma spugnata) con accelerazioni più basse rispetto alla fase F e non superiori a 47 g. La fase successiva è la G (ceratrice) in cui si registrano accelerazioni più alte rispetto a tutte le altre fasi che vanno da 1 a 83 g; segue la fase H (tunnel essiccatore) che va da 180.09 a 262.775 s con accelerazioni nuovamente più ridotte, inferiori a 50 g, dunque segue la fase I (banco di preselezione) in cui si registra un picco (120 g) probabilmente dovuto ad un urto causato accidentalmente da un operatore. La fase L (terzo nastro trasportatore) va da 307.05 a 321.54 s, con accelerazioni che non superano gli 8 g, segue la fase M (calibratrice elettronica). L'ultima fase è la fase N (cassetta) che si conclude a 332.4 s, in questa fase la sfera si trova all'interno della cassetta. Le cassette con i mandarini, vengono avviate al bancone di selezione manuale dove gli operatori confezionano e caricano, tramite carrelli elevatori, il prodotto finito da destinare ai vari mercati regionali o continentali sui mezzi refrigerati adibiti al trasporto, in modo da garantire la continuità della catena del freddo.

Tab. 19 - Valori di accelerazione totale ottenuti nelle diverse fasi del processo di lavorazione

<b>FASE</b>	<b>TEMPO [s]</b>	<b>FASE LINEA DI LAVORAZIONE</b>	<b>RANGE DI ACCELERAZIONE TOTALE MISURATA [g]</b>
A	7.82-17.365	INIZIO LAVORAZIONE, SFERA DENTRO LA CASSETTA	1 - 25
B	17.48-17.94	ROVESCIAITORE CASSA	1 - 4
C	18.005-21.965	1° NASTRO TRASPORTATORE	1 - 4.5
D	22.08-27.945	2° NASTRO TRASPORTATORE	1 - 7
E	28.06-67.735	TRASPORTATORE A RULLI	1 - 27
F	67.85-129.49	SPAZZOLATRICE (lavaggio)	1 - 73
F1	129.605-144.44	SPAZZOLATRICE CON RULLI DI GOMMA SPUGNATA	1 - 47
G	144.555-179.975	CERATRICE	1 - 83
H	180.09-262.775	TUNNEL ESSICATORE/ASCIUGATRICE	1 - 50
I	262.89-306.935	BANCO DI PRESELEZIONE	1 - 20
L	307.05-321.54	3° NASTRO TRASPORTATORE	1 - 8
M	321.655-331.89	CALIBRATRICE ELETTRONICA	0 - 19
N	332.005-332.4	FINE LAVORAZIONE	3 - 5

I valori di accelerazione totale ottenuti nel corso della prova rappresentano le sollecitazioni subite dal frutto all'interno dell'impianto di lavorazione in tutte le sue fasi (fig. 42). Si nota che, nella maggior parte dei rilievi, l'accelerazione totale si mantiene inferiore a 20 g. Nella fascia temporale della prova compresa tra 80 e 190 s, e cioè fra la macchina spazzolatrice e la ceratrice, invece, si registrano valori sensibilmente più elevati, fino ad 80 g. Queste due operazioni, spazzolatura per il lavaggio e ceratura, rappresentano, dunque, le fasi a cui prestare maggiore attenzione nella gestione dell'impianto per le elevate accelerazioni subite dai frutti e, conseguentemente, per i danni di tipo meccanico che potenzialmente questi subiscono.

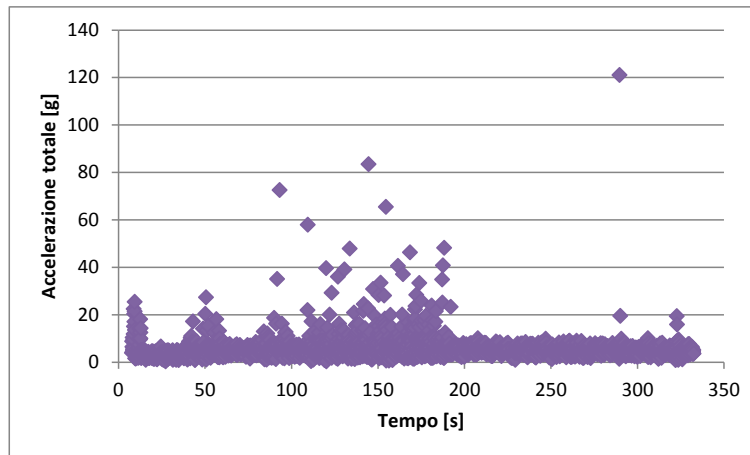


Fig. 42 - Valori di accelerazione totale ottenuti durante la prova con la sfera strumentata wireless all'interno dell'impianto di lavorazione del mandarino.

### 3.1.2.2. Analisi delle sollecitazioni rilevate

L'obiettivo dell'analisi statistica condotta è stato quello di valutare se esistono differenze significative nelle accelerazioni totali impresse al frutto durante la prova in corrispondenza delle diverse fasi di lavorazione individuate e descritte in precedenza (A, B, C, D, E, F, F1, G, H, I, L, M, N).

A tal fine è stata considerata un'analisi della varianza che ci permette di accettare l'esistenza di un effetto della fase di lavorazione altamente significativo e, quindi, l'esistenza di medie che differiscono significativamente in alcuni punti del processo di confezionamento del frutto. Per verificare quali sono le medie che differiscono significativamente è stato utilizzato il test di Bonferroni per il confronto a coppie delle medie. I risultati sono riportati nella tabella 20.

Tab. 20 - Matrice relativa ai confronti a coppie tra le fasi di lavorazione. Test di Bonferroni ( $p < 0.05$ )

	A	B	C	D	E	F	F1	G	H	I	L	M
B	-3.23607 1.000											
C	-3.10089 0.152	.135178 1.000										
D	-2.94431 0.062	.291761 1.000	.156583 1.000									
E	-1.14437 1.000	2.0917 1.000	1.956653 1.000	1.79994 1.000								
F	-.068434 1.000	3.16764 1.000	3.03246 0.037	2.87588 0.005	1.07593 0.133							
F1	1.21498 1.000	4.45105 1.000	4.31588 0.000	4.15929 0.000	2.35935 0.000	1.28342 0.648						
G	2.12243 0.041	5.3585 1.000	5.22332 0.000	5.06674 0.000	3.2668 0.000	2.19086 0.000	.907447 1.000					
H	-3.93486 1.000	2.84258 1.000	2.70741 0.130	2.55082 0.028	.75088 1.000	-.325052 1.000	-1.60847 0.054	-2.51592 0.000				
I	-.5912 1.000	2.64487 1.000	2.50969 0.334	2.35311 0.107	.553165 1.000	-.522767 1.000	-1.80618 0.027	-2.71363 0.000	-.197714 1.000			
L	-1.2295 1.000	2.00657 1.000	1.87139 1.000	1.71481 1.000	-.085136 1.000	-1.16107 1.000	-2.44449 0.006	-3.35193 0.000	-836016 1.000	-.638301 1.000		
M	-.9890671 1.000	2.247 1.000	2.11182 1.000	1.95524 1.000	-.155298 1.000	-.920634 1.000	-2.20405 0.097	-3.1115 0.000	-.595581 1.000	-.397867 1.000	.240434 1.000	
N	-1.76633 1.000	1.46974 1.000	1.33457 1.000	1.17798 1.000	-.621961 1.000	-.169789 1.000	-2.98131 1.000	-3.88876 1.000	-1.37284 1.000	-1.17513 1.000	-.536825 1.000	-.777259 1.000

Fra le prime fasi del processo di lavorazione, da A ad E, ovvero dall'avvio dell'impianto fino all'ingresso dei frutti nella spazzolatrice, non si riscontrano differenze statisticamente significative. La fase F (spazzolatrice), invece, presenta accelerazioni che differiscono da quelle registrate nelle fasi C e D (nastri trasportatori).

La fase F1 (spazzolatrice con rulli di gomma spugnata) presenta differenze statisticamente significative con le fasi C, D, E ed L. Nella fase G (ceratrice) si registrano accelerazioni che differiscono da quelle ottenute nelle fasi A, C, D, E, F, H, I, L ed M. La fase H (tunnel essiccatore) ha mostrato accelerazioni che differiscono solo da quelle registrate nelle fasi D e G. Le fasi I (banco di preselezione) ed L (terzo nastro trasportatore) presentano differenze statisticamente significative solo con le fasi F1 e G. Nella fase M (calibratrice elettronica) si registrano accelerazioni che differiscono solo da quelle registrate nella fase G.

Dalla sintesi sopra esposta si può affermare che l'operazione che presenta maggiori criticità in base alle sollecitazioni impresse al frutto, è la ceratura. La macchina ceratrice rappresenta, quindi, all'interno dell'impianto la fase di lavorazione in cui il frutto subisce accelerazioni medie statisticamente differenti dalle altre fasi, in particolare più elevate.

I risultati dello studio hanno consentito di individuare la fase di lavorazione dei frutti in cui sono più elevate le sollecitazioni da essi subite e, di conseguenza, dove si verifica un potenziale danno di tipo meccanico del frutto che ne può compromettere la qualità a medio e lungo termine.



### **3.1.3. Conclusioni**

Lo studio condotto rappresenta la prima applicazione di una sfera strumentata wireless in un impianto di confezionamento a scala industriale per la valutazione degli impatti subiti dai frutti durante le diverse fasi di lavorazione.

I risultati hanno mostrato che la fase di lavorazione più significativa in termini di accelerazione totale impressa al frutto, e conseguente potenziale danno, è la ceratura. Questo potrebbe condurre a riconsiderare interamente la gestione dell'impianto. Infatti, generalmente, si ritiene che i punti di maggiore criticità possano essere rappresentati dalle discontinuità di tipo geometrico dell'impianto stesso, individuate soprattutto nei nastri trasportatori (salti di quota, curve, gomiti) ovvero dalle fasi più energiche quali, ad esempio, il ribaltamento delle casse. I dati rilevati hanno portato ad una conclusione inattesa, e hanno messo in evidenza la criticità di una fase, la ceratura, che non sarebbe stato possibile individuare senza l'ausilio della sfera strumentata impiegata in questo studio.

La possibilità di visualizzare on line su interfaccia grafica i valori delle accelerazioni subite dai frutti rappresenta, inoltre, un innovativo ed utile strumento per la gestione ottimale del processo di lavorazione in tempo reale ai fini del mantenimento degli elevati standard qualitativi che il mercato oggi richiede.

## **4.1. Applicazione della sfera strumentata per la valutazione delle uve raccolte meccanicamente**

### **4.1.1. Materiali e metodi**

#### **4.1.1.1. Aziende viticole e varietà oggetto di studio**

L'azienda vitivinicola denominata A, è sita in Salemi (TP). La varietà d'uva da vino considerata è Viognier. L'appezzamento oggetto di studio presenta una superficie di 2,80 ha, con produzione annua pari a 352 q. L'impianto ha un sesto di 1,20 x 2,60 m con spessore della vegetazione di 95-97 cm (Fig. 43), le altezze dei tre fili sono rispettivamente di 70 100 e 130 cm, mentre l'altezza della fascia produttiva è pari a 65-70 cm (Fig. 44).



Fig. 43 - spessore vegetazione



Fig. 44 - fascia

Il Viognier è un vitigno bianco originario della Valle del Rodano. In Italia si va diffondendo soprattutto nelle regioni a clima caldo, poiché resiste bene alla siccità, dove viene generalmente assemblato con altre uve. Il vitigno Viognier, adatto a tutti i terreni, in particolare alle terrazze rocciose, presenta foglia piccola o media, orbicolare, pentalobata. Il grappolo ha dimensione medio-piccolo, tronco-conico, semplice o alato, a volte compatto. L'acino è piccolo, di forma sferoidale o leggermente ovale, con buccia spessa di colore ambrato e polpa succosa, trasparente, che sviluppa elevati tenori zuccherini (Calò et al. 2006).

Il vitigno Viognier, caratterizzato da un portamento ricadente, vigoroso e rustico, ha produzione regolare ma poco abbondante. È sensibile all'oidio e, leggermente, anche al marciume grigio. Non è un'uva facile da coltivare; può maturare all'improvviso e guadagnare un grado alcolico in 2-3 giorni, modificando in maniera importante il rapporto zuccheri/acidità.

L'azienda vitivinicola denominata Tesi B è sita in Castelvetro (TP). La varietà d'uva da vino considerata è il Grillo. L'appezzamento oggetto di studio presenta una superficie di 4 ha, con produzione annua di 500 q, l'impianto ha un sesto di 2.50 x 1.50 m con spessore della vegetazione di 120-130 cm, le altezze dei tre fili sono rispettivamente di 60 80 e 115 cm (Fig. 45), mentre l'altezza della fascia produttiva è pari a 75-85 cm (Fig. 46).



Fig. 45 - altezza fili



Fig. 46 - altezza fascia produttiva

Il Grillo è un vitigno autoctono a bacca bianca presente soprattutto in Sicilia occidentale, in particolare nel marsalese, proveniente dalla Puglia, da dove sarebbe stato importato come vite di rimpiazzo per favorire la ricostruzione post-fillosserica. Si presenta come un vigneto vigoroso con foglia media, di forma pentagonale, pentalobata o quasi intera. Il grappolo è medio, cilindrico o conico, a volte alato, spargolo o mediamente compatto mentre l'acino ha dimensioni medio o grosso presenta una forma sferoidale, con buccia consistente e spessa, trasparente, di colore giallo dorato con chiazze color ruggine (Calò et al. 2006).

La produzione è costante, ma non tutti i terreni sono adatti a questo vitigno che ha la particolarità di avere un grado zuccherino molto più elevato rispetto ad altre uve bianche. Sopporta abbastanza bene le alte temperature ed è mediamente resistente alle principali malattie crittogamiche e alle avversità climatiche.

#### 4.1.1.2 Vendemmiatrice impiegata

La macchina impiegata per la raccolta dell'uva in entrambe le aziende è una vendemmiatrice semovente della ditta Braud Modello 9060L.

Nell'ottica di una riduzione dei consumi di combustibili, la macchina adotta il sistema IMS (Intelligent Management System). Il sistema controlla costantemente le sollecitazioni a carico del motore; in condizioni di carico leggero o alla fine di un filare, quando l'operatore disattiva gli scuotitori e gli aspiratori, il sistema regola automaticamente il regime del motore per adeguarlo esattamente alla richiesta operativa, ma senza alterare le

prestazioni, ottenendo così un notevole risparmio di carburante (circa il 35% in meno durante l'operazione di raccolta) senza intervento dell'operatore. Questa novità in tema di propulsione è idealmente completata dalla nuova trasmissione idraulica con anti-slittamento che dà alla macchina più controllo della trazione e prestazioni migliorate sulle pendenze e sui terreni umidi. In particolare, se una ruota (ad es. quella anteriore) è soggetta ad uno slittamento, la pressione nel tubo di recupero dell'olio idraulico verso la corrispondente ruota posteriore aumenta, adattando la velocità di quest'ultima ad un valore tale da limitare l'inconvenienza.

#### 4.1.1.3 Prove sperimentali ed impiego della sfera strumentata

Le prove sono consistite nell'applicare, in entrambe le aziende, tre frequenze di scuotimento del gruppo di raccolta della macchina in diversi sub-appezzamenti vitati. In entrambe le aziende le frequenze di scuotimento impiegate sono state 7,6 Hz (prova denominata F1), 7,9 Hz (prova denominata F2) e 8 Hz (prova denominata F3). La scelta delle frequenze è dipesa dalle caratteristiche strutturali dei vigneti e precisamente: spessore della vegetazione, distribuzione dei grappoli nella fascia produttiva, dimensione dei grappoli, ecc. Prima di procedere alla vendemmia meccanica è stata collocata sulla contropalliera, al centro della fascia produttiva, una sfera strumentata, descritta in precedenza, al fine di registrare le accelerazioni a seguito dell'azione del gruppo scuotitore della macchina sui grappoli d'uva.

In ciascun sub-appezzamento è stato prelevato un campione di uva raccolto dalla macchina e inserito in un barattolo di plastica chiuso ermeticamente e messo all'interno di una borsa termica per il trasferimento in laboratorio. Inoltre è stato prelevato un campione di solo mosto al quale è stato somministrato, in campo, l'antiossidante "metabisolfito di potassio" al fine di valutare lo stato di ossidazione delle catechine in funzione della frequenza di scuotimento. L'antiossidante, infatti, consente di bloccare l'ossidazione delle catechine durante il trasferimento del campione in laboratorio. In ciascuna azienda sono stati prelevati 7 campioni di cui 3 di uve raccolte con le tre frequenze di scuotimento, 3 di mosto per valutare le catechine presenti e 1 campione di uva raccolta manualmente utilizzato come testimone.

## 4.2 Risultati e discussione

In laboratorio i campioni sono stati sottoposti a pressatura manuale al fine di ottenere il mosto per le analisi chimiche. I campioni di mosto sono stati analizzati mediante lo

strumento Foss Integrator per la determinazione dei principali parametri qualitativi: zuccheri (g/l), estratto totale (g/l), acidità titolabile (g/l), ph, acido malico (g/l), catechine (mg/l) e polifenoli (mg/l) (Tab. 21). E' stata eseguita un'analisi della varianza e successivamente il test di Tukey per  $p = 0.05$ .

Tab. 21 - Valori medi dei parametri qualitativi del mosto da uve raccolte con le tre frequenze di scuotimento nella tesi A (F1 = 7,6 Hz ; F2 = 7,9 Hz; F3 = 8 Hz). I dati sono la media  $\pm$  dev.st. di tre repliche. Analisi della varianza e test di Tukey per  $p = 0.05$ .

	TESIA			
	manuale	F1	F2	F3
<b>Estratto totale</b>	207.13 $\pm$ 0.001c	230.84 $\pm$ 0.2 b	230.55 $\pm$ 0.2b	232.61 $\pm$ 0.3 a
<b>Zuccheri</b>	165.18 $\pm$ 1.13b	190.16 $\pm$ 0.02a	189.50 $\pm$ 0.3a	189.76 $\pm$ 1.17a
<b>Acidità titolabile</b>	6.35 $\pm$ 0.05 a	5.65 $\pm$ 0.03 b	5.28 $\pm$ 0.06b	6.04 $\pm$ 0.05 a
<b>pH</b>	3.21 $\pm$ 0.01 a	3.45 $\pm$ 0.01 a	3.39 $\pm$ 0.01a	3.46 $\pm$ 0.01 a
<b>Acido malico</b>	0.72 $\pm$ 0.16 b	0.26 $\pm$ 0.09 c	0.94 $\pm$ 0.19a	1.27 $\pm$ 0.03 a
<b>Polifenoli</b>	1210 $\pm$ 0.01 a	973 $\pm$ 0.02 b	793 $\pm$ 0.01 c	1010 $\pm$ 0.06 b
<b>Catechine</b>	3 $\pm$ 0.01 d	9.3 $\pm$ 0.01 c	11.5 $\pm$ 0.02b	16.5 $\pm$ 0.03 a

Dai risultati delle analisi Foss Integrator per la varietà Viogner (Tab. 21) è possibile notare che il valore medio degli zuccheri del campione manuale presenta differenze statisticamente significative rispetto ai campioni raccolti con la vendemmiatrice con un valore pari a 165.18 g/l. Mentre per l'acidità il campione raccolto manualmente presenta differenze statisticamente significative con F1 ed F2 e nessuna differenza con F3. Per il pH non si sono evidenziate differenze statisticamente significative tra i campioni messi a confronto. Per quanto riguarda l'acido malico si registra un aumento dal campione manuale al campione F3. Il valore più alto si riscontra nel campione raccolto manualmente, pari a 1,25 g/l nella mentre il valore più basso si registra nel campione F3, 0,7 g/l dove la frequenza degli scuotitori è pari a 8 Hz. Dal contenuto in polifenoli nei campioni messi a confronto, i valori medi mostrano differenze statisticamente significative. Infatti si può notare il valore del campione manuale pari a 1210 mg/l rispetto al valore di 793 mg/l ottenuto nel campione F2. La minore presenza di polifenoli probabilmente è derivata da una maggiore forza di distacco che ha lacerato maggiormente le bucce, causando l'ossidazione dei polifenoli. Infine per le catechine si sono rilevate differenze statisticamente significative tra i campioni messi a confronto. In particolare si nota come

l'andamento dei valori, dal campione manuale al campione F3, è crescente. Il valore più basso si riscontra nel campione raccolto manualmente, 3 mg/l, mentre il valore più alto si ottiene nel campione F3 pari a 16 mg/l.

Tab. 22 - Valori medi dei parametri qualitativi del mosto da uve raccolte con le tre frequenze di scuotimento nella tesi B (F1 = 7,6 Hz ; F2 = 7,9 Hz; F3 = 8 Hz). I dati sono la media  $\pm$  dev.st. di tre repliche. Analisi della varianza e test di Tukey per  $p = 0.05$ .

<b>TESI B</b>				
	<b>manuale</b>	<b>F1</b>	<b>F2</b>	<b>F3</b>
<b>Estratto totale</b>	249.48 $\pm$ 0.006b	279.49 $\pm$ 0.006a	271.20 $\pm$ 0.006a	271.25 $\pm$ 0.0010a
<b>Zuccheri</b>	207.26 $\pm$ 0.20b	235.10 $\pm$ 0.17a	227.31 $\pm$ 0.79a	226.92 $\pm$ 0.09 a
<b>Acidità titolabile</b>	5.74 $\pm$ 0.05 b	6.16 $\pm$ 0.41 a	6.23 $\pm$ 0.06 a	5.98 $\pm$ 0.04 a
<b>pH</b>	3.18 $\pm$ 0.01 a	3.34 $\pm$ 0.01 a	3.31 $\pm$ 0.02 a	3.34 $\pm$ 0.01 a
<b>Acido malico</b>	0.11 $\pm$ 0.01 a	0.10 $\pm$ 0.00 a	0.01 $\pm$ 0.00 b	0.01 $\pm$ 0.01 b
<b>Polifenoli</b>	1112 $\pm$ 0.01 c	1253 $\pm$ 0.05 b	1213 $\pm$ 0.03 b	1364 $\pm$ 0.04 a
<b>Catechine</b>	3 $\pm$ 0.01 d	9 $\pm$ 0.02 c	12 $\pm$ 0.03 b	16 $\pm$ 0.02 a

Per quanto riguarda i risultati delle analisi Foss Integrator per la varietà Grillo (Tab. 22) è possibile notare che il valore medio dell'estratto totale, zuccheri ed acidità titolabile del campione manuale presenta differenze statisticamente significative rispetto ai campioni raccolti con la vendemmiatrice. Come per la varietà Vioigner anche per la varietà Grillo per il parametro pH non si sono evidenziate differenze statisticamente significative tra i campioni messi a confronto. Inoltre si nota come i valori medi di estratto totale, zuccheri e pH, dal campione F1 al campione F3, sono pressoché costanti.

Per quanto riguarda l'acido malico si registra un aumento dal campione manuale al campione F3. Il valore più alto si riscontra nel campione raccolto manualmente, pari 0,11 g/l, mentre il valore più basso si registra nel campione F3, pari a 0,01 g/l.

Per i polifenoli si nota come l'andamento dei valori, dal campione manuale al campione F3, è crescente. Il valore più basso si riscontra nel campione raccolto manualmente pari a 130 mg / l, mentre il valore più alto si ottiene nel campione F3 pari a 1350 mg/l.

Infine per le catechine si sono rilevate differenze statisticamente significative tra i campioni messi a confronto. L'andamento dei valori, dal campione manuale al campione F3, è crescente. Il valore più basso si riscontra nel campione raccolto manualmente, 3 mg/l, mentre il valore più alto si ottiene nel campione F3 pari a 16 mg/l.

### **4.3 Conclusioni**

Lo studio, riguardante l'applicazione di diverse frequenze di scuotimento in vigneto per migliorare la qualità delle uve raccolte meccanicamente, ha fornito risultati interessanti.

Dallo studio è emerso che la frequenza di scuotimento influenza la qualità delle uve. I valori dei parametri qualitativi dei polifenoli e delle catechine presenti nel mosto hanno mostrato un andamento direttamente proporzionale ai valori di frequenza di scuotimento impiegati. In particolare le catechine registrano un incremento dell'82% passando dalla frequenza di scuotimento di 7,6 Hz a 8 Hz in entrambe le tesi oggetto di studio. I valori di polifenoli subiscono un incremento di circa il 35% nella Tesi A (varietà Vioagner) e del'11% nella Tesi B (varietà Grillo) passando dalla frequenza di scuotimento di 7,6 Hz a 8 Hz.

I risultati ottenuti in questo studio suggeriscono di fare molta attenzione alla scelta della frequenza di scuotimento del gruppo di raccolta della vendemmiatrice al fine di non alterare le uve per la produzione di vini di qualità. La scelta di valori di frequenza di scuotimento più bassi, al limite delle perdite di prodotto sulla pianta, consentirebbe di ottenere valori medi dei principali parametri qualitativi dell'uva, polifenoli e catechine, trascurabili ai fini della qualità dei vini.

## **CONSIDERAZIONI FINALI**

Negli ultimi decenni, la richiesta e il consumo crescente di prodotti alimentari di qualità hanno motivato la ricerca e lo sviluppo di nuove soluzioni tecnologiche in campo agroalimentare. L'applicazione di metodi e sistemi tecnologicamente avanzati ha garantito il raggiungimento, lungo tutta la filiera, di elevati standard di qualità e di sicurezza degli alimenti.

In campo ortofrutticolo è di fondamentale importanza, soprattutto nella fase di post-raccolta, monitorare lo stato di salute dei prodotti deperibili trasportati poiché diversi fattori influenzano le caratteristiche organolettiche e nutrizionali dei prodotti.

Oltre alle tecniche di spettroscopia NIR, il cui utilizzo nel settore nell'agroindustria è ampiamente documentato nella letteratura scientifica, in questa tesi particolare attenzione è stata rivolta alla sfera strumentata, tecniche non invasive e non distruttive per il controllo della qualità dei prodotti ortofrutticoli.

Le prospettive di sviluppo di questa attività di ricerca sono quelle di ottimizzare l'integrazione delle informazioni ottenute dall'applicazione delle tecniche spettroscopiche con quelle derivanti dalle tecniche analitiche standard, e di correlare i risultati delle analisi distruttive e non distruttive con i parametri di qualità. L'utilizzo della sfera strumentata in linea permetterebbe di migliorare il monitoraggio dei danni da urto subiti dai frutti nelle linee di lavorazione ai fini dell'ottimizzazione delle linee produttive e della lunga conservazione del prodotto.

Accanto agli innegabili vantaggi derivanti dall'uso delle strumentazioni NIR e sfera strumentata non si può prescindere di fare un cenno anche agli elementi che ad oggi ne limitano una diffusione a tutti i livelli della catena di produzione e distribuzione. Accanto alla problematica dell'attendibilità dei risultati, alla quale le prove sperimentali stanno cercando di fornire una risposta, si pongono altre importanti questioni quali la necessità di personale specializzato adeguatamente formato all'utilizzo degli strumenti, all'interpretazione dei risultati e non ultimo il problema dei costi che rappresenta un limite soprattutto nella diffusione delle strumentazioni "in linea".

Certamente andranno portate avanti altre sperimentazioni per approfondire le performances degli strumenti. Ed è proprio da queste considerazioni che può scaturire una spinta per una maggiore diffusione di queste tecnologie, diffusione auspicabile in tutti gli step della filiera, dal campo alla vendita, al fine di ottenere garanzie di qualità del prodotto sempre maggiori.



## **Bibliografia**

Agresti, A., & Finlay, B. (2012). *Metodi statistici di base e avanzati per le scienze sociali*. Milan, Italy: *Pearson Italia*.

Antonucci, F., Pallottino, F., Paglia, G., Palma, A., D'Aquino, S., & Menesatti, P. (2011). Non-destructive estimation of mandarin maturity status through portable VIS-NIR spectrophotometer. *Food Bioproc. Tech.*, 4(5), 809-813.

Atkins P.W. *Chimica fisica*. Seconda edizione italiana condotta sulla terza edizione originale. Zanichelli. 1989, (18) 456.

Baiano A., Terracone C., Peri G. et Romaniello R. 2012. Application of hyperspectral imaging for prediction of physico-chemical and sensory characteristics of table grapes. 87, 142-151.

Batten, G. D. (1998). Plant analysis using near infrared reflectance spectroscopy: the potential and the limitations. *Australian Journal of Experimental Agriculture*, 38, 697–706.

Beghi, R., Giovanelli, G., Malegori, C., Giovenzana, V., & Guidetti, R. (2014). Testing of a VIS-NIR system for the monitoring of long-term apple storage. *Food Bioproc. Tech.*, 7(7), 2134-2143.

Bollen, A.F. Technological innovations in sensors for assessment of postharvest mechanical handling systems. *Int. J. Postharvest Tech. Innov.* 2006, 1, 16–31.

Bolien F., Dela Rue B.T. (1994) - Assessment of damage in the apple postharvest handling system. Conference on Engineering in Agriculture, Australian Society of Agricultural Engineers, New Zealand, paper 94/012.

Bureau, S., Ruiz, D., Reich, M., Gouble, B., Bertrand, D., Audergon, J. M., & Renard, C. M. G. C. (2009). Rapid and nondestructive analysis of apricot fruit quality using FT-nearinfrared spectroscopy. *Food Chem.*, 113(4), 1323-1328.

Bruni G., *Chimica generale e inorganica*. Tamburini, Milano. 1960.

Brusewitz G.H., Bartsch J.A. (1989) - Impact parameters related to post harvest bruising of apples. *Transactions of the ASAE*, 32(3): 953-957.

Cao, F., Wu, D., He, Y., 2010. Soluble solids content and pH prediction and varieties discrimination of grapes based on visible–near infrared spectroscopy. *Comput. Electron. Agric.* 71, S15–S18.

Calò, A. Scienza, Acostacurta. 2006 Vitigni d'italia. 799. *Edizione agricole de il sole 24 Ore Edagricole Sr.l.*

Catania, P., Alleri, M., Martorana, A., Settanni, L., Moschetti, G., & Vallone, M. (2014). Investigation on a tunnel pasteurizer for Nocellara del Belice table olives according to the Castelvetro method. *Grasas Aceites*, 65(4).

Catania, P., Vallone, M., Planeta, D., & Febo, P. (2015). Instrumental evaluation of the texture of cv. Nocellara del Belice table olives. *Rivista Italiana Sostanze Grasse*, 92(1), 43-51.

Cayuela, J. A. (2008). Vis/NIR soluble solids prediction in intact oranges (*Citrus sinensis* L.) cv. Valencia Late by reflectance. *Postharvest Biol. Tech.*, 47(1), 75-80.

Cayuela, J. A., & Weiland, C. (2010). Intact orange quality prediction with two portable NIR spectrometers. *Postharvest Biol. Tech.*, 58(2), 113-120.

Canneyt, T.V., Tijssens, E., Ramon, H., Verschoore, R., Sonck, B., 2003. Characterization of a potato-shaped instrumented device. *Biosyst. Eng.* 86, 275– 285.

Cavicchi L., Ortofrutta, per la qualità è efficace l'analisi sensoriale. *Produzione e mercato*. 2002. 58-60.

Costa, G., Noferini, M., Fiori, G., Torrigani, P., 2009. Use of Vis/NIR Spectroscopy to assess fruit ripening stage and improve management in post-harvest chain. In: Sivakumar,

D. (Ed.), *New Trends in Postharvest Management of Fresh Produce I*. Fresh Produce 3 – Special Issue 1, pp. 35–41

Costa G., Noferini, M., Fiori, G., Montefiori, M., Miserocchi, O., Andreotti C. 2001. La determinazione non-distruttiva di alcuni parametri di qualità della frutta: risultati delle esperienze condotte con il sistema NIRs (Near InfraRed spectroscopy). III Workshop nazionale del Gruppo di Lavoro Postraccolta SOI. Postraccolta dei prodotti ortoflorofrutticoli Pisa, 24-25 maggio 2001

Cozzolino, D. and Damberg, R.G. (2010) Instrumental analysis of grape, must and wine. *In Managing Wine Quality: Vol. 1. Viticulture and Wine Quality*, Reynolds, A. Ed. Woodhead Publishing: Cambridge, UK.

Damberg, R., Gishenb M., & Cozzolino D. 2005. A Review of the State of the Art, Limitations, and Perspectives of Infrared Spectroscopy for the Analysis of Wine Grapes, Must, and Grapevine Tissue. *Applied Spectroscopy Reviews*, 50:261–278.

Ferrer-Gallego, R., Hernández-Hierro, J.M., Rivas-Gonzalo, J.C., Escribano-Bailón, M.T., 2011. Determination of phenolic compounds of grape skins during ripening by NIR spectroscopy. *Food Science and Technology* 44 (1) 847–853.

Ferrer-Gallego, R., Hernández-Hierro, J.M., Rivas-Gonzalo, J.C., Escribano-Bailón, M.T., 2013. Evaluation of sensory parameters of grapes using near infrared spectroscopy. *Journal of Food Engineering* 118,333–339.

Fernandes A. M., Camilo Franco C., Mendes-Ferreira A., Mendes-Faia A., Leal da Costa P., Melo-Pinto P. 2015. Brix, pH and anthocyanin content determination in whole Port wine grape berries by hyperspectral imaging and neural networks. *Computers and Electronics in Agriculture* 115 88–96.

Fraser, D. G., Jordan, R. B., Kunemeyer, R., & McGlone, V. A. (2003). Light distribution inside mandarin fruit during internal quality assessment by NIR spectroscopy. *Postharvest Biol. Tech.*, 27(2), 185-196.

González-Caballero, V., Pérez-Marín, D., López, M.-I., Sánchez, M.-T., 2011. Optimization of NIR spectral data management for quality control of grape bunches during on-vine ripening. *Sensors* 11 (12), 6109–6124.

González-Caballero V., Sánchez M.T., Fernández-Novales J., López M.I., Pérez-Marín D. 2012. On-vine monitoring of grape ripening using near-infrared spectroscopy. *Food Anal. Methods*. 5:1377-85.

Giovanelli G., Sinelli N., Beghi R., Guidetti R., & Casiraghi, E. (2014). NIR spectroscopy for the optimization of postharvest apple management. *Postharvest Biol. Tech.*, 87, 13-20.

Glasstone S., *Trattato di chimica fisica*, Manfredi, Milano. 1963.

Gomez, A. H., He, Y., & Pereira, A. G. (2006). Non-destructive measurement of acidity, soluble solids, and firmness of Satsuma mandarin using Vis/NIR-spectroscopy techniques. *J. Food Eng.*, 77(2), 313-319.

Guidetti R. 2005. NIR portable device use in a logistic platform: Productivity and performance analysis. *Acta Horticulturae*. 682, 1341-1346.

Guidetti, R., Beghi, R., Bodria, L., 2010. Evaluation of grape quality parameters by a simple VIS/NIR system. *Trans. ASABE* 53, 2 477-484.

Guthrie, J. A., Walsh, K. B., Reid, D. J., & Liebenberg, C. J. (2005a). Assessment of internal quality attributes of mandarin fruit: 1. NIR calibration model development. *Australian J. Agric. Res.*, 56(4), 405-416

Guthrie, J. A., Reid, D. J., & Walsh, K. (2005b). Assessment of internal quality attributes of mandarin fruit: 2. NIR calibration model robustness. *Australian J. Agric. Res.*, 56(4), 417-426.

Haalan, D., & Thomas, E. (1988). Partial Least Squares method for spectral analysis. 1. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information. *Analytical Chemistry*, 60, 1193–1202.

He, Y., Li, X. L., & Shao, Y. N. (2006). Discrimination of varieties of apple using near infrared spectra based on principal component analysis and artificial neural network model. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 26, 850–853.

Herold, B., Truppel, I., Siering, G., Geyer, M., 1996. A pressure measuring sphere for monitoring handling of fruit and vegetables. *Comput. Electron. Agric.* 15, 73–88.

Kawano, S., Fujiwara, K., & Iwamoto, M. (1993). Nondestructive determination of sugar content in Satsuma mandarin using nearinfrared transmittance. *J. Japanese Soc. Hort. Sci.*, 62, 465-470.

Letaief, H., Rolle, L., Gerbi, V. 2008. Mechanical behavior of winegrapes under compression tests. *American Journal of Enology and Viticulture*, vol. 59, no. 3, p. 323-329.

Lammertyn, J., Nicolai, B., Ooms, K., De Smedt, V., & De Baerdemaeker, J. (1998). Non-destructive measurement of acidity, soluble solids, and firmness of Jonagold apples using NIR spectroscopy. *Trans. ASABE*, 41(4), 1086-1094.

Larrain, M., Guesalaga, A.R., Agosin, E., 2008. A multipurpose portable instrument for determining ripeness in wine grapes using NIR spectroscopy. *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 57 (2), 294–302.

Liu, Y., & Ying, Y. (2005). Use of FT-NIR spectrometry in noninvasive measurements of internal quality of Fuji apples. *Postharvest Biol. Tech.*, 37(1), 65-71.

Liu, Y., Sun, X., & Aiguo, O. (2010a). Nondestructive measurement of soluble solids content of navel orange fruit by visible-NIR spectrometric technique with PLSR and PCABPNN. *Food Sci. Tech.*, 43(4), 602-607.

Liu, Y., Sun, X., Zhang, H., & Aiguo, O. (2010b). Nondestructive measurement of internal quality of Nanfeng mandarin fruit by charge-coupled device near-infrared spectroscopy. *Comput. Electron. Agric.*, 71 (supp. 1), 510-514.

Lu, H., Jiang, H., Fu, X., Yu, H., Xu, H., & Ying, Y. (2008). Noninvasive measurements of the internal quality of intact Gannan navel orange by VIS/NIR spectroscopy. *Trans. ASABE*, 51(3), 59(2): 9 1009-1014.

Lv G., Yang H., Xu N., Mouazen A.M. 2012. Identification of Less-ripen, Ripen, and Over-ripen Grapes during Harvest Time based on Visible and Near-infrared (Vis-NIR) Spectroscopy. 2012 IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/CECNet.2012.6202201> 1067-1070.

Magwaza, L. S., Opara, U. L., Cronje, P. J. R., Landahl, S., Nieuwoudt, H. H., Mouazen, A. M., Nicolai, B. M., & Terry, L. A. (2014). Assessment of rind quality of Nules Clementine mandarin during postharvest storage: 1. Vis/NIRS PCA models and relationship with canopy position. *Sci. Hort.*, 165, 410-420.

Magwaza, L. S., Opara, U., Nieuwoudt, E., Cronje, P. J. R., Saeys, W., & Nicolai, B. (2012). NIR spectroscopy applications for internal and external quality analysis of citrus fruit: A review. *Food Bioproc. Tech.*, 5(2), 425-444.

Martinsen, P.; Schaare, P. Measuring soluble solids distribution in kiwifruit using near-infrared imaging spectroscopy. *Postharvest Biol. Technol.* 1998, 14, 271–281.

Marzocco G. *Fisica*. Ediciones Jover, Barcelona. 1986

McClure, W.F. Near-infrared spectroscopy—The giant is running strong. *Anal. Chem.* 1994, 66, A43–A53.

McGlone, V. A., Fraser, D. G., Jordan, R. B., & Künnemeyer, R. (2003). Internal quality assessment of mandarin fruit by VIS/NIR spectroscopy. *J. Near Infrared Spectroscopy*, 11(5), 323-332.

Menesatti, P., Zanella, A., D'Andrea, S., Costa, C., Paglia, G., & Pallottino, F. (2009). Supervised multivariate analysis of hyperspectral NIR images to evaluate the starch index of apples. *Food Bioproc. Tech.*, 2(3), 308-314.

Miller, W. M., & Zude-Sasse, M. (2004). NIR-based sensing to measure soluble solids content of Florida citrus. *Appl. Eng. Agric.*, 20(3), 321-327.

Morris J.R., Factors influencing grape juice quality, *Hort Technology*, (1998), 8, 471-478.

Nicolaï, B.M.; Beullens, K.; Bobelyn, E.; Peirs, A.; Saeys, W.; Theron, K.I.; Lammertyn, J. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of nir spectroscopy: A review. *Postharvest Biol. Technol.* 2007, 46, 99–118.

Nobel P. *Fisica*. Editrice Ferraro Napoli. 1985

Nogales-Bueno J., Hernández-Hierro M.H., Rodríguez-Pulido F. J., Heredia F. J. 2014. Determination of technological maturity of grapes and total phenolic compounds of grape skins in red and white cultivars during ripening by near infrared hyperspectral image: A preliminary approach. *Food Chemistry* 152, 586–591.

Ortiz, C., & Torregrosa, A. (2014). Mechanical properties of citrus and impact damage under different storage conditions. *Trans. ASABE*, 57(2), 593-598.

Osborne, S. D., Kunnemeyer, R., & Jordan, R. B. (1999). A lowcost system for the grading of kiwifruit. *J. Near Infrared Spectros.*, 7(1), 9-15.

Park, B., Abbott, J. A, Lee, K. J, Choi, C. H., & Choi, K. H. (2003). Near-infrared diffuse reflectance for quantitative and qualitative measurement of soluble solids and firmness of delicious and gala apples. *Transactions of the ASAE*, 46(6), 1721–1731.

Peano C., Giacalone G., Paciello F., Berruto R. 2001. Evoluzione delle caratteristiche qualitative di pesche e nettarine nella fase di distribuzione (Primo contributo). III Workshop nazionale del Gruppo di Lavoro Postraccolta SOI. Postraccolta dei prodotti ortoflorofrutticoli Pisa, 24-25 maggio 2001

Piazzolla F., Amodio M.L., Colelli G. 2013. The use of hyperspectral imaging in the visible and near infrared region to discriminate between table grapes harvested at different times. *Journal of Agricultural Engineering* 2013; volume XLIV:e7.

Pocock K.F., Waters E.J. The effect of mechanical harvesting and transport of grapes, and juice oxidation, on the protein stability of wines, *Australian Journal of Grape and Wine Research* (1998), 4, 136-139.

Porep J.U., Erdmann M.E., Körzendörfer A., Kammerer D.R., Carle R., Rapid determination of ergosterol in grape mashes for grape rot indication and further quality assessment by means of an industrial near infrared/visible (NIR/VIS) spectrometer e A feasibility study. *Food Control* 43 (2014) 142e149.

Porep J.U., Mattes A., M.S.P, Nikfardjam, Kammerer D.R., Carle R. 2015. Implementation of an on-line near infrared/visible (NIR/VIS) spectrometer for rapid quality assessment of grapes upon receipt at wineries. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 21(1), 69-79.

Sánchez, M. T., De la Haba, M. J., Serrano, I., & Pérez-Marín, D. (2013). Application of NIRS for nondestructive measurement of quality parameters in intact oranges during on-tree ripening and at harvest. *Food Anal. Methods*, 6(3), 826-837.

Saranwong, S., Sornsrivichai, J., & Kawano, S. (2004). Prediction of ripe-stage eating quality of mango fruit from its harvest quality measured nondestructively by near infrared spectroscopy. *Postharvest Biology and Technology*, 31, 137–145.

Schulte N.L., Timm E.J., Armstrong P.A., Brown O.K. (1991) - Apple bruising - a problem during hand harvesting. *Proceedings of the American Society of Agricultural Engineers*, paper 911021.

Schulte N.L., Timm E.J., Brown O.K., Marshall D.E., Burton C.L. (1990) - Apple damage assessment during intrastate transportation. *Applied Engineering in Agriculture*, 6(6): 753-758.

Shan, J.; Peng, Y.; Wang, W.; Li, Y.; Wu, J.; Zhang, L. Simultaneous detection of external and internal quality parameters of apples using hyperspectral technology. *Trans. CSAM* 2011, 42, 140–144.



Slaughter, D. C., Barrett, D., & Boersig, M. (1996). Nondestructive determination of soluble solids in tomatoes using near-infrared spectroscopy. *J. Food Sci.*, 61(4), 695-697.

Smith G.S., Gravett I.M., Edwards C.M., Curtis J.P., Buwalda J.G. (1994) - Spatial analysis of the canopy of kiwifruit vines as it relates to the physical, chemical and postharvest attributes of the fruit. *Annals Bot.* 73: 99-111.

Steuer, B., Schulz, H., & Lager, E. (2001). Classification and analysis of citrus oils by NIR spectroscopy. *Food Chem.*, 72(1), 113-117.

Sun, X., Zhang, H., & Liu, Y. (2009). Nondestructive assessment of quality of Nanfeng mandarin fruit by portable near-infrared spectroscopy. *Intl. J. Agric. Biol. Eng.*, 2(1), 65-71.

Torchio F., Cagnasso E., Gerbi V., & Rolle L. (2010) Mechanical properties, phenolic composition and extractability indices of Barbera grapes of different soluble solids contents from several growing areas. *Analytica Chimica Acta*, 660. 183–189.

Tennes, B.R.; Zapp, H.R.; Marshall, D.E.; Armstrong, P.R. 1998. Bruising impact data acquisition and analysis in apple packing and handling systems utilizing the Instrumented Sphere (IS). *Annu. Rep. Mich. State Hortic. Soc.*, 118, 173–182.

Williams, P., & Norris, K. (2002). Near-infrared technology in the agricultural and food industries (2nd ed.). St. Paul: *American Association of Cereal Chemist*.

Wold, S., Esbensen, K., & Geladi, P. (1987). Principal component analysis. *Chemometric and intelligent Laboratory System*, 2, 37–52.

Xu R. and Li C. 2015. Development of the Second Generation Berry Impact Recording Device (BIRD II). *Sensors*, 15, 3688-3705; doi:10.3390/s150203688.

- Xu R., Takeda F., Krewer G., Lia C. 2015. Measure of mechanical impacts in commercial blueberry packing lines and potential damage to blueberry fruit. *Postharvest Biology and Technology* 110, 103–113.
- Yu, P.; Li, C.; Rains, G.; Hamrita, T. 2011a Development of the Berry Impact Recording Device sensing system: Hardware design and calibration. *Comput. Electron. Agric.*, 79, 103–111.
- Yu, P.; Li, C.; Rains, G.; Hamrita, T. 2011b. Development of the berry impact recording device sensing system: software. *Comput. Electron. Agric.*, 77, 195–203.
- Yu, P.; Li, C.; Takeda, F.; Krewer, G.; Rains, G.; Hamrita, T. 2012. Quantitative evaluation of a rotary blueberry mechanical harvester using a miniature instrumented sphere. *Comput. Electron. Agric.*, 88, 25–31.
- Yu, P., Li C., Takeda F., Krewer G., Rains G, Hamrita T. 2014. Measurement of mechanical impacts created by rotary, slapper, and sway blueberry mechanical harvesters. *Computers and Electronics in Agriculture* 101, 84–92.
- Yull H. H. Roa, F. Fruett and M. D. Ferreira. 2013. Real time measurement system based on wireless instrumented sphere. *SpringerPlus*, 2:582.
- Yull H. H. Roa; F. Fruett; L. R. Antonioli; Thâmara C. de Oliveira; Fernando E. B. Poletto; Marcos D. Ferreira. 2015. Impact Measurement on Apple and Orange Packinghouses Using a Wireless Instrumented Sphere. *Chemical Engineering Transactions*. Vol.44 p.97-102.
- Zapp, H., Ehlert, S., Brown, G., Armstrong, P., Sober, S., 1990. Advanced instrumented sphere (IS) for impact measurements. *Trans. ASAE* 33, 955–960.
- Zheng, Y., He, S., Yi, S., Zhou, Z., Mao, S., Zhao, X., & Deng, L. (2010). Predicting oleocellosis sensitivity in citrus using VNIR reflectance spectroscopy. *Sci. Hort.*, 125(3), 401-405.

Zude, M., Pflanz, M., Kaprielian, C., & Aivazian, B. L. (2008). NIRS as a tool for precision horticulture in the citrus industry. *Biosyst. Eng.*, 99(3), 455-459.