

Analisi rapida dei liquami bovini tramite spettroscopia nel vicino infrarosso: risultati ottenuti su un campione di 101 liquami eterogenei raccolti in allevamenti lombardi.

Marino Gallina P., De Ferrari G., Cabassi G., Bechini L., Maggiore T.

Dipartimento di Produzione Vegetale - Università degli Studi di Milano, – via Celoria 2, Tel. 0250316592, fax 0250316575, e-mail: pietro.marino@unimi.it

Introduzione

La composizione dei liquami zootecnici è di fondamentale importanza per la redazione di piani di concimazione effettivamente rispondenti all'obiettivo di ottimizzare la disponibilità di elementi nutritivi per le colture e nel contempo minimizzare gli effetti negativi sull'ambiente. I connotati del sistema di analisi dei liquami più idoneo per il servizio di assistenza alla fertilizzazione sono l'economicità, la rapidità di risposta e, possibilmente, l'applicabilità diretta in campo, magari nel corso del trasporto e della distribuzione in campo (Scotford et al., 1998a). Una possibile soluzione potrebbe essere costituita dall'uso di regressioni per la stima di variabili compositive a partire da variabili misurabili velocemente e a basso costo, come la conducibilità elettrica e la densità (Scotford et al., 1998a; Stevens et al., 1995). Le prospettive di tale metodologia non sono però sempre incoraggianti (es. Marino et al., 2005; Scotford et al., 1998b; Stevens et al., 1995) ed è quindi opportuno orientare la ricerca verso lo sviluppo di metodi analitici rapidi più affidabili. In questo senso appaiono incoraggianti le buone prestazioni della spettroscopia NIR nella stima della composizione dei liquami e dei letami tal quali in laboratorio riportate da numerosi autori (es. De Ferrari et al., 2005; Malley et al., 2002; Reeves e Van Kessel, 2000); tuttavia, la delicatezza degli strumenti dotati di parti in movimento, monocromatore a scansione o interferometro, ed il loro costo elevato ne impediscono l'applicazione in condizioni di campo.

Lo scopo del presente lavoro è la valutazione preliminare delle possibili prestazioni di un eventuale strumento NIR semplificato, a filtri interferenziali o a diodi con monocromatore fisso, in una prospettiva applicativa di campo su macchine in movimento.

Materiali e Metodi

Le calibrazioni sono state effettuate utilizzando un campione di 101 liquami provenienti da allevamenti eterogenei della Lombardia raccolti nel corso della primavera 2003. Le variabili oggetto di studio sono state: sostanza secca (Ss), ceneri, azoto totale (Nt), azoto ammoniacale (Nam), carbonio totale (Ct), fosforo totale (Pt) e potassio totale (Kt). La scansione dei campioni, preliminarmente omogeneizzati (25-50 μm), è stata effettuata in riflettanza nel range spettrale 1100-2498 nm (risoluzione di 2 nm: 700 λ) tramite uno strumento NIRSystem 5000 equipaggiato con dispositivo di trasporto del campione. Per limitare l'effetto della sedimentazione dei solidi sospesi sulle acquisizioni spettrali, le scansioni sono state effettuate con lo strumento sdraiato sul retro e utilizzando cuvette da $\frac{1}{4}$ riempite per circa 1 cm di altezza di liquame. Gli spettri utilizzati in calibrazione sono derivati dalla media di due acquisizioni, ciascuna di 64 scansioni. I valori compositivi di riferimento utilizzati nelle calibrazioni sono stati ottenuti con le metodologie riportate in altro lavoro qui presentato (Marino et al., 2005). Il pre-processamento dei dati spettrali, le metodologie per l'individuazione del numero di finestre spettrali utili per lo sviluppo di uno strumento a filtri interferenziali o a diodi, e le metodologie di calibrazione e validazione sono sinteticamente riportate in Fig. 1.

Risultati

In Tab. 1 vengono riportate alcune statistiche descrittive dei valori delle variabili rilevati sul set campionario. Gli intervalli di concentrazione osservati, simili o più ampi di quelli riportati da altri autori (es. Cortellini e Piccinini, 1993), e la distribuzione dei valori al loro interno, hanno attestato una significativa cattura nel campione della variabilità compositiva dei liquami bovini. L'individuazione di solo 7 outlier tra gli spettri dei campioni dimostra che la variabilità spettrale

sulla quale è possibile costruire un sistema predittivo statisticamente affidabile copre più del 90%

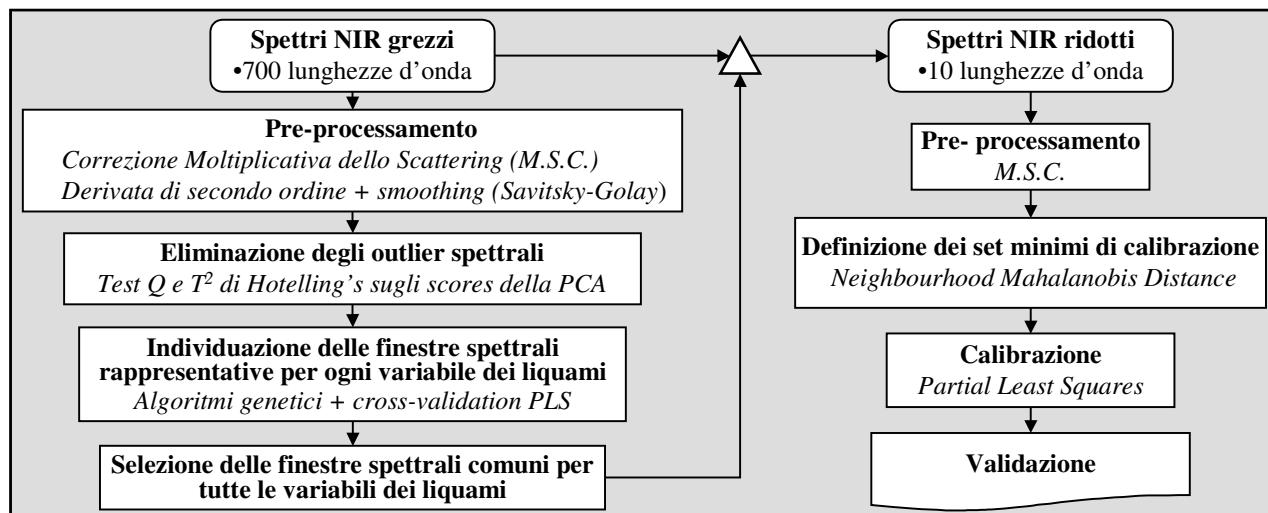


Fig. 1 – Diagramma di flusso delle fasi di pre-processamento dei dati spettrali, selezione delle finestre spettrali significative per tutte le variabili dei liquami e calibrazione.

della disponibilità di materiali classificati come liquame bovino negli allevamenti lombardi .

L'individuazione delle finestre spettrali che portano il segnale associato a ciascuna variabile a partire dallo spettro intero (700 λ), tramite il metodo degli algoritmi genetici, ha portato alla selezione di 10 lunghezze d'onda (10 λ) sufficienti per la stima di tutte le variabili ed impiegabili nella progettazione di un sensore NIR semplificato. I risultati della validazione indipendente delle calibrazioni effettuate a partire dagli spettri ridotti (10 λ) sono riportati in Tab. 1, utilizzando il coefficiente R^2 della funzione di regressione tra i valori stimati NIR e quelli di riferimento, l'errore di previsione RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction) e l'indice RER (= range del set di validazione/RMSEP), che fornisce un'indicazione del potere discriminante della calibrazione NIR nell'ambito del campione. I risultati ottenuti in validazione delineano un significativo potere discriminante del metodo e rendono promettente lo sviluppo di uno strumento portatile per applicazioni in campo almeno per le variabili Ss, Nt, Nam e Ct.

Tab. 1 - Statistiche descrittive del set campionario e risultati della validazione del metodo NIR su spettri ridotti (10 λ)

Variabile	u.m. (sul t.q.)	Statistiche descrittive				Risultati della validazione			
		media	dev. st.	min	max	N ⁽¹⁾	RMSEP	R ²	RER
Ss	%	9.03	3.40	1.64	16.16	24	1.63	0.74	7.0
Ceneri	%	1.85	0.68	0.59	4.53	45	0.42	0.64	6.1
Nt	mg/g	3.74	1.13	0.87	7.32	50	0.46	0.72	6.6
Nam	mg/g	1.47	0.45	0.28	2.54	38	0.25	0.76	7.1
Ct	%	3.52	1.43	0.45	7.03	50	0.63	0.77	7.3
Pt	mg/g	0.63	0.25	0.09	1.44	48	0.22	0.41	5.2
Kt	mg/g	2.60	0.77	1.06	4.42	25	0.58	0.39	5.0

(1) N = numero di campioni ritenuti nel set di calibrazione

Bibliografia

- Cortellini L., Piccinini S., 1993. In: Manuale per la Gestione Agronomica dei Liquami. CRPA, Reg. Emilia Romagna.
 De Ferrari G., et al., 2005. Proceedings 12th Intern. Conference on Near-Infrared Spectrosc. Auckland, N.Z. (in press).
 Malley D.F., Yesmin L., Eilers R.G., 2002. Soil Science Society of America Journal., 66: 1677-1686.
 Marino Gallina P., De Ferrari G., Bechini L., Maggiore T., 2005. Atti di questo convegno.
 Reeves J.B.III, Van Kessel J.S., 2000. Journal of Dairy Science, 83: 1829-1836.
 Scotford I.M., et al., 1998a. Journal of Agricultural and Engineering Research, 69: 217-228.
 Scotford I.M., et al., 1998b. Journal of Agricultural and Engineering Research, 71: 291-305.

Ringraziamenti

Il lavoro è stato finanziato dalla Regione Lombardia (progetto DI.NA.MI.RE.). L'Associazione Regionale Allevatori ha dato un contributo sostanziale alla raccolta dei campioni di liquami