

Precisazioni su alcuni metodi utilizzati nelle calibrazioni NIR Mancinelli e Dairyland

Di seguito vengono approfondite le cause osservabili delle differenze (inevitabili) dei risultati analitici della **spettroscopia NIR** utilizzata dal nostro Laboratorio con quella del Laboratorio Dairyland (Arcadia, WI-USA).

Il Laboratorio Mancinelli e il Laboratorio Dairyland hanno sviluppato le curve di calibrazione NIR tramite il proprio laboratorio di chimica tradizionale utilizzando le metodiche più idonee (ufficiali o maggiormente precise, robuste); in questo senso la scelta della metodica influenza la calibrazione NIR. **Collaborando con Dairyland si è evidenziata talvolta una discordanza media dei risultati** dovuta appunto alle metodiche utilizzate (ma anche dalla procedura di allineamento strumentale: infatti una piccola fonte di differenze è insita nella Procedura di Shenk & Westerhaus utilizzata per la standardizzazione dei nostri strumenti con quelli del Dairyland).

La comparazione dei dati medi evidenzia criticità maggiori per gli insilati con differenze importanti di **proteina** (con variazioni fino a 1,2 punti), **solubilità della proteina** (5-9 punti) e di **ammoniaca** (da 1000 a 2000 ppm, ma non per le silomediche che sono circa allineate). I parametri che presentano scostamenti rilevanti e trasversali a tutti gli alimenti in statistica sono vari: i **lipidi** con differenze di circa 0,9 punti; **NDFom** con 2,5 punti; **ADF** con 2 punti e gli **AGV** con variazioni notevoli. Anomalo il **pH delle sole silomediche** che mostra mediamente un punto netto di differenza.

Nelle Tabelle di seguito indichiamo le differenze analitiche sottostanti le curve NIR dei due Laboratori (le informazioni delle metodiche Dairyland sono state tratte da <https://dairylandlabs.com/>)

<u>PROTEINE</u>	NIR Laboratorio Analisi Zootecniche	NIR Dairyland Laboratories Inc.
Metodo di calibrazione:	Kjeldahl (Met Uff. UE)	Dumas (Met Uff. USA)
Analiti dosati:	-azoto proteico -azoto ureico -azoto ammoniacale	-azoto proteico -azoto ureico -azoto ammoniacale -azoto nitrico (nitrato)
Implicazioni teorico/pratiche	L'Azoto Nitrico non è un nutriente e va considerato tossico-indesiderabile	
Implicazioni analitiche	La metodica Dumas presenta comunque, indipendentemente dalla presenza di N-nitrico, un migliore recupero di Azoto rispetto al Kjeldahl che pure rimane in Europa metodica ufficiale (Reg. CE 152/2009). I valori di Proteina inseriti nelle nostre calibrazioni provengono prevalentemente dal Kjeldahl ma sono state aggiornate con dei set di validazione ottenuti dal met. Dumas.	

<u>AMMONIACA</u>	NIR Laboratorio Analisi Zootecniche	NIR Dairyland Laboratories Inc.
Ammoniaca è una base volatile che presenta la maggior criticità durante la calibrazione NIR: varie prove tra vari laboratori possono mostrare queste differenze NIR su NIR (la chimica di calibrazione avviene infatti sul prodotto tal quale mentre l'analisi NIR conseguente avviene sul campione essiccato e macinato).		

Precisazioni su alcuni metodi utilizzati nelle calibrazioni NIR Mancinelli e Dairyland

<u>ACIDI GRASSI VOLATILI</u>	NIR Laboratorio Analisi Zootecniche	NIR Dairyland Laboratories Inc.
Metodo di calibrazione:	Wiegner per distillazione frazionata	Cromatografia in HPLC
Analiti dosati:	-ac. Lattico -ac. Acetico -ac. Butirrico	-ac. Lattico;-ac. Acetico; -ac. Butirrico; -ac. Propionico, - ac. Valerico
Implicazioni teorico/pratiche	Il metodo per distillazione frazionata è più approssimativo ma ha svolto l'importante funzione di permettere negli anni passati una valutazione della correttezza delle fermentazioni molto aderente alla realtà. Il metodo di determinazione cromatografica è più accurato e puntuale ma richiede un quadro di riferimento specifico, diverso da quello tradizionale. Dairyland comunque non riporta tutti gli acidi grassi volatili.	
Implicazioni analitiche	Il metodo cromatografico determina con precisione tutti i singoli acidi organici originati dal processo di fermentazione, mentre la distillazione frazionata calcola i soli 3 acidi organici combinando con un calcolo l'acidità totale e gli acidi volatili distillati in funzione della lunghezza della catena molecolare. Con quest'ultima metodica il Propionico confluisce parzialmente nel Lattico e sicuramente i valori ottenuti non sono costituiti dai soli lattico, acetico e butirrico. Concludendo, gli AGV sono difficilmente comparabili.	

<u>CARBOIDRATI SOLUBILI - ZUCCHERI</u>	NIR Laboratorio Analisi Zootecniche: ZUCCHERI	NIR Dairyland Laboratories Inc. CARBOIDRATI SOLUBILI
Metodo di calibrazione:	Metodo IPRA con Acido Dinitrosalicilico in estratto acquoso: -diretto (Zuccheri Riduttori) -dopo inversione (Zuccheri totali - solo per Unifeed e Silosorgo). I risultati per entrambe le procedure sono sovrapponibili a quelli ottenuti con metodo ufficiale CEE 152/2009 (Luff Shoorl).	Dairyland distingue tra Carboidrati Solubili in Acqua (WSC) ed in Etanolo (ESC) . La determinazione avviene con Phenol-Sulfuric Acid Method.
Analiti dosati:	Il metodo determina gli zuccheri Riduttori (glucosio, fruttosio, maltosio, ecc). Il processo di inversione libera anche i riduttori dal saccarosio e presumibilmente anche parte di oligosaccaridi.	Il metodo rileva virtualmente tutti i carboidrati solubili, inclusi mono-, di-, oligo- e polisaccaridi. L'estratto etanolico è più selettivo e contiene solo mono-di-oligosaccaridi ed una quota di Fruttosani.
Implicazioni teoriche:	La differenza teorica tra il metodo WSC e ESC è che gli zuccheri ESC sottostimano rispetto a WSC che rilevano anche i fruttosani e parte e tutti gli oligosaccaridi. Empiricamente, confrontando le statistiche delle curve nostre e di Dairyland, abbiamo rilevato che i risultati ottenuti tramite le curve Dairyland sono mediamente: -WSC più alti di 3 p.ti dei nostri per le graminacee; -ESC più 2 p.ti dei nostri nelle mediche. -WSC delle mediche e d ESC delle graminacee sono sovrapponibili ai nostri.	
Implicazioni analitiche	Gli zuccheri presenti nei profili fieni del NIR L.A.Z. sono stati calibrati con metodiche che rilevano solo zuccheri semplici ed inoltre non prevedono la distinzione WSC e ESC, tipica del sistema CNCPS. Concludendo, Zuccheri e WSC-ESC sono difficilmente comparabili.	