

## Brevi note tecniche relative alle statistiche

Il Laboratorio ha 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 il risultato della predizione NIR. Collaborando con Dairyland - Arcadia, WI-USA (tramite la procedura di standardizzazione per l'allineamento strumentale) si è evidenziata talvolta una discordanza media dei risultati dovuta appunto alle metodiche utilizzate..

Le letture NIR eseguite negli anni dal Laboratorio Analisi Zootecniche sono state soggette alle periodiche ricalibrizioni, a cambi di metodiche ed a possibili derive delle apparecchiature. Per ovviare a questo, i risultati utilizzati per eseguire le statistiche provengono dalla rielaborazione dei vecchi spettri NIR con le più recenti nostre curve di calibrazione, ottenendo in questo modo dati più accurati ma soprattutto omogenei.

Nella elaborazione statistica dei risultati Dairyland sono stati applicati dei correttivi per armonizzare i due sistemi laddove i parametri di calibrazione prevedono la medesima metodica e che si rifanno allo stesso quadro di riferimento, ovvero al RING TEST del National Forage Testing Association (NFTA) U.S.A. In questo modo sono anche stati mitigati eventuali errori di standardizzazione LAZ-Dairyland.

## Precisazioni su alcune metodiche utilizzate nelle calibrazioni delle curve NIR:

<b>PROTEINE</b>	Laboratorio Analisi Zootecniche -IT	Dairyland Laboratories Inc. -USA
Metodo usato.	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 metodo Dumas.	

<b>ACIDI GRASSI VOLATILI</b>	Laboratorio Analisi Zootecniche -IT	Dairyland Laboratories Inc. -USA
Metodo usato.	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 ed altri
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 questa metodica il Propionico confluisce parzialmente nel Lattico e sicuramente i valori ottenuti non sono costituiti dai soli AGV lattico, acetico e butirrico.	

<b>CARBOIDRATI SOLUBILI - ZUCCHERI</b>	Laboratorio Analisi Zootecniche -IT ZUCCHERI	Dairyland Laboratories Inc. -USA CARBOIDRATI SOLUBILI
Metodo usato.	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 etanolo è più selettivo e contiene solo mono-di-oligosaccaridi ed una quota di Fruttosani.
Implicazioni teoriche:	La differenza teorica tra WSC e ESC è che ESC sottostimano rispetto a WSC che rilevano anche i frutto sani 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.	

## Frazionamento statistico in sottogruppi delle singole classi di foraggi: scelte e motivazioni:

Nello schema seguito abbiamo operato un ulteriore frazionamento in sottogruppi che si è reso necessario per la eccessiva disomogeneità all'interno delle singole classi di foraggi che, avrebbe reso le medie poco significative e di fatto inutili. Al contrario l'individuazione di sottoclassi omogenee per un parametro "indice" permette di confrontare con discreta precisione il profilo di un determinato foraggio alla statistica qui presentata.

### Classi di foraggi oggetto di frazionamento in sottoclassi

- 1) **Fieni graminacee** frazionati per tenore proteico. Il tenore proteico è funzione dello stadio vegetativo della pianta all'epoca del taglio, che determina a cascata l'evoluzione coerente degli altri parametri di composizione.
- 2) **Fieni di medica** in funzione del taglio (1°, 2°, 3° ecc) Si è riscontrata sufficiente omogeneità nell'ambito dei singoli tagli rendendo inutile una ulteriore suddivisione per tenore proteico.
- 3) **Silomais** in funzione della Sostanza Secca. La S.S. degli insilati di mais è direttamente proporzionale all'epoca di taglio, ovvero allo stadio vegetativo, e ne condiziona la composizione ed il profilo fermentativo.
- 4) **Insilati di altre foraggere** per Sostanza Secca. In questo caso la S.S. è indicatore della procedura di insilamento, ovvero con pre-appassimento in campo o con insilamento diretto. Le differenze tra le 2 sottoclassi

riguarda sostanzialmente i parametri di fermentazione, quelli di Proteina solubile e Zuccheri, parametri influenzati dalla intensità di fermentazione.

5) **Insilati di sorgo** distinti per Sostanza Secca ed Amido. La S.S. segue la dinamica della modalità di insilamento e l'Amido quella dello stadio vegetativo.

6) Nelle **statistiche XRF dei fieni di graminacee** abbiamo distinto due sottogruppi in base al bilancio Anioni/Cationi in funzione dell'inserimento dei fieni nelle razioni di asciutta. Gli **Unifeed Asciutta** invece sono stati raggruppati in base al tenore di Cloro ragionevolmente presente come dotazione fisiologica dei foraggi. Infatti la pratica diffusa e necessaria di aggiungere integratori Anionici renderebbe la statistica della composizione minerale non significativa. La classe di maggiore interesse potrebbe essere quella a basso tenore di cloro, ovvero quella degli unifeed senza integrazione specifica.

7) Per i contaminanti (NO<sub>3</sub> e Micotossine) abbiamo optato per numerosità degli intervalli di concentrazione.. Anche in questo caso una media di concentrazione non avrebbe significato.

## Ring Test di riferimento

Il nostro "Sistema" analitico ha la sua centralità nei RING Test a cui siamo ancorati ed i cui campioni rappresentano gli standard interni delle principali analisi, monitorati costantemente da carte di controllo.

I circuiti a cui aderiamo sono:

- **NFTA** Americano ma con valenza mondiale, di cui abbiamo la certificazione da 10 anni e che copre i parametri cardine del sistema CNCPS.
- **BIPEA** Francese (INRA) è lo strumento di riferimento per le metodiche ufficiali Europee della chimica degli alimenti.
- **Università di Piacenza** è l'unico circuito italiano. Ci permette di rapportarci con i risultati dei laboratori Italiani con cui collaboriamo e ci confrontiamo.
- **ROMER** Austriaco con cui manteniamo la qualità dei risultati delle Micotossine.
- **WEPAL** Olandese è il circuito per la qualità dei risultati dell'analisi in XRF per i minerali.