

Il Libro delle Analisi

1. Gli Alimenti del Profilo Standard: NIR-XRF-NO₃
2. Gli Alimenti del Profilo CNCPS: NIR Dairyland
3. Precisazioni su alcune differenze tra le calibrazioni NIR
4. La qualità dei dati: Ring Test di riferimento

Introduzione:

Il Libro delle Analisi si è arricchito nella terza edizione con un notevole incremento di campioni e una nuova impaginazione per una più completa e rapida consultazione.

La statistica degli alimenti zootecnici che pubblichiamo vuole fornire un quadro di riferimento della composizione dei foraggi: è rivolto a tutta la filiera della bovina da latte per il razionamento alimentare e al settore agrozootecnico in generale.

Ogni alimento viene definito nella sua composizione nutrizionale (mediante tecnica di Spettroscopia nel Vicino Infrarosso NIR) indicando il valore medio e la deviazione standard di ogni parametro: nel "Profilo NIR" sono presenti i risultati ottenuti con le nostre calibrazioni, mentre nel "Profilo NIR CNCPS" i dati delle calibrazioni Dairyland che adotta i parametri del CNCPS (Cornell Net Carbohydrate and Protein System); insieme ai nostri risultati NIR è presente il Profilo dei minerali (tecnica di Fluorescenza ai raggi X: XRF), sempre analizzati da noi. Abbiamo inserito anche la contaminazione di nitrati trovata negli ultimi 7 anni come indicazione del carico medio di azoto nitrico

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 analizzato 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 un'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, mentre l'Amido quella dello stadio vegetativo e della varietà coltivata (da granella/zuccherino).
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. Sempre gli Unifeed asciutta sono stati suddivisi in altri 4 gruppi statistici in base ai valori medi di DCAD per evidenziarne l'impatto sulle restanti componenti nutrizionali e minerali.
7. **Gli Unifeed Lattazione** sono stati suddivisi in due tipi di razionamento: Parmigiano-Reggiano e unifeed con insilati (ad es. Grana Padano, qui maggiormente rappresentato). Infatti, conseguentemente al rigido disciplinare del Parmigiano-Reggiano, la composizione nutrizionale si distingue dagli altri unifeed.

In alcuni casi il numero dei campioni non è stato statisticamente rappresentativo; in questi casi sono state inserite 2 note di avvertimento per un uso critico di questi dati: **"ns"=non significativo** quando la popolazione è inferiore a 20 campioni e **"ps"=poco significativo** quando la popolazione è tra 20 e 50.

1. Gli Alimenti del Profilo Standard: NIR-XRF-NO3

Fieno di 1 Tg	Insilato di Avena	Insilato di Sorgo x4
Fieno di Avena	Insilato di Erbaio x2	Silomais x3
Fieno di Frumento	Insilato di Frumento x2	Pastone di Integrale di Mais
Fieno di Loietto	Insilato di Girasole	Pastone di granella di Mais
Fieno di Medica x4	Insilato di Loietto x2	RIEPILOGHI Insilati
Fieno di Panico	Insilato di Medica x4	
Fieno di Polifita Graminacee x4	Insilato di Miglio	Unifeed Asciutta x8
Fieno di Sorgo	Insilato di Orzo x2	Unifeed Bovini da Carne x5
Fieno di Sulla	Insilato di Panico	Unifeed Lattazione x2
Fieno di Trifoglio	Insilato di Pisello	Unifeed Manze
Fieno di Triticale	Insilato di Polifita Graminacee x2	Unifeed Preparato
Paglia	Insilato di Segale x2	RIEPILOGO Unifeed
RIEPILOGHI Fieni	Insilato di Soia x2	
	Insilato di Triticale x2	Feci bovini da Carne
	Insilato Mix Leguminose e Graminacee x2	Feci Lattazione

2. Gli Alimenti del Profilo CNCPS: NIR Dairyland

Erba Medica Disidratata x5	Insilato di Erbaio x2	Unifeed asciutta
Fieno 1 Tg	Insilato di Frumento x2	Unifeed lattazione x2
Fieno Avena	Insilato di Loietto x2	Unifeed bovini da carne
Fieno Frumento	Insilato di Medica x3	Unifeed Manze
Fieno Loietto	Insilato Mix Leguminose e Graminacee	Unifeed Preparto
Fieno Medica x4	Insilato di Orzo x2	RIEPILOGO UNIFEED
Fieno Polifita Graminacee x4	Insilato di Polifita x2	
Fieno Trifoglio	Insilato di Segale x2	Granella di Mais
Paglia	Insilato di Sorgo x3	
RIEPILOGHI Fieni	Insilato di Trifoglio	
	Insilato di Triticale x2	
	Insilato di Mais BMR	
	Insilato di Mais x4	
	Pastone Granella di Mais	
	Pastone Integrale di Mais	
	Trinciato Verde di Mais	
	RIEPILOGHI Insilati	

3. Precisazioni su alcune differenze tra le calibrazioni NIR

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 un'opportuna procedura di allineamento strumentale) si è evidenziata talvolta una discordanza media dei risultati dovuta appunto alle metodiche utilizzate (ma anche dalla procedura di cui sopra: 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 grassi 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>)

PROTEINE	Laboratorio Analisi Zootecniche - IT	Dairyland Laboratories Inc. - USA
Method used for NIR calibration	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.	

ACIDI GRASSI VOLATILI	Laboratorio Analisi Zootecniche - IT	Dairyland Laboratories Inc. - USA
Metodo usato per la calibrazione NIR	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 AGV lattico, acetico e butirrico.	

CARBOIDRATI SOLUBILI - ZUCCHERI	NIR Laboratorio Analisi Zootecniche – IT: ZUCCHERI	NIR Dairyland Laboratories Inc. – USA: 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.	

AMMONIACA	Laboratorio Analisi Zootecniche - IT	Dairyland Laboratories Inc. – USA
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 Secco).		

4. Ring Test di riferimento

Il nostro "Sistema" analitico ha la sua centralità nei Circuiti Interlaboratorio (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** circuito Americano ma con valenza mondiale, di cui abbiamo la Certificazione da 14 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 ma anche il circuito per la qualità dei risultati delle micotossine.
- **WEPAL** Olandese è il circuito per la qualità dei risultati dell'analisi in XRF per i minerali.
- **ROMER** Austriaca è il Ring Test che usiamo per la qualità dei risultati delle micotossine.