

Mireia Adalid Llansà

**VALIDACIÓ DE MÈTODES ANALÍTICS PER A DETERMINAR EL CONTINGUT
EN FAD, FNDa I LAD EN MOSTRES D'ALFALS**

TREBALL DE FI DE GRAU

dirigit pel Sr. David Rull Ferré

Grau en Química



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

Tarragona

2017

Índex

1. Objectiu	3
2. Introducció	3
3. Fonaments	3
3.1. L'equip Fibertec™ FT122	3
3.2. Definicions de diferents termes	4
3.3. Criteris de qualitat	5
4. Part experimental	6
4.1. Reactius més representatius	6
4.2. Procediment experimental	7
4.2.1. Procediment experimental en el procés de validació	7
4.2.1.1. Determinació del contingut en FAD	8
4.2.1.2. Determinació del contingut en LAD	9
4.2.1.3. Determinació del contingut en FNDa	9
4.2.2. Comparativa de resultats entre l'equip manual i l'automàtic...	10
4.2.2.1. Determinació del contingut en FAD	10
4.2.2.2. Determinació del contingut en FNDa	11
4.3. Càlculs realitzats	11
4.3.1. Contingut en FAD, FNDa o LAD	11
4.3.2. Paràmetres de qualitat de la validació	12
5. Resultats i discussió	13
5.1. Resultats en la validació	13
5.2. Resultats a l'equip automàtic	18
5.2.1. Dades % FAD	18
5.2.2. Dades % FNDa	20
5.2.3. Comparació entre equips	20
6. Conclusions	21
7. Summary	21
8. Bibliografia	22
9. Annexos	24
9.1. Anàlisi del contingut en FAD, FND i LAD interlaboratori al 2015	24
9.2. Taules FEDNA dels valors nutricionals de diferents aliments	26

1. Objectiu

L'objectiu d'aquest treball és la validació de mètodes per a la determinació de fibra àcida detergent¹, fibra neutra detergent tractada amb α -amilasa² i lignina àcida detergent³ en mostres d'alfals en un equip manual FibertecTM FT122. El protocol de validació establert pel departament de qualitat del laboratori contempla analitzar una mostra d'alfals d'alta qualitat, de baixa qualitat i una mostra pertanyent al programa d'intercomparació del laboratori ASFAC⁴.

Per últim, també es pretén realitzar una comparativa dels resultats obtinguts en l'equip automàtic amb el manual.

2. Introducció

El treball s'ha desenvolupat al departament de bromatologia de l'empresa Agrolab Ibérica S.L.U., amb el precedent d'haver dut a terme l'assignatura de pràctiques externes durant els mesos de febrer i març en la mateixa planta. Durant el transcurs d'aquestes, es van realitzar múltiples anàlisis, entre les quals la determinació del contingut en FAD i FNDA, tot i que la determinació de la LAD no va ser realitzada en aquest període. A més, cal destacar que les anàlisis de FAD i FNDA es van realitzar tant en equips automatitzats com en manuals, però en aquest cas, la validació es realitzarà per a l'equip manual FibertecTM FT122, seguint la ISO 13906:2008 i la ISO 16472:2006.

3. Fonaments

3.1. L'equip FibertecTM FT122

Pel que fa a l'equip, que es mostra a la Figura 1., és del tipus FibertecTM FT122, amb sis posicions per a sis gresols amb els corresponents conductes, associats a una resistència que permet assolir i mantenir la temperatura d'interès en el procés d'incubació de cada anàlisi.

¹ D'ara en endavant, FAD.

² D'ara en endavant, FNDA.

³ D'ara en endavant, LAD.

⁴ Es tracta de l'Associació Catalana de Fabricants de Pinsos, que organitza un exercici d'intercomparació entre laboratoris que realitzen anàlisis de pinsos i matèries primeres per a l'alimentació animal.



Figura 1. Equip manual Fibertec™ FT122

A més, està refrigerat amb aigua i connectat a una trompa d'aigua que permet realitzar-hi el buit per a filtrar (funció VACUM) i donar-hi pressió (funció PRESSURE) en cas que la filtració sigui difícil, per mitjà d'eines mecàniques.

3.2. Definicions de diferents termes

Dins la FND, s'inclouen la cel·lulosa, hemicel·lulosa i lignina, ja que el tractament amb la solució neutra detergent i α -amilasa termoestable dissol les proteïnes, lípids, sucres, midons i pectines fàcilment digeribles [2].

En el cas de la determinació de la FAD, els polímers que hi romanen després del tractament amb la solució àcida detergent són la cel·lulosa i la lignina, i, si es realitza l'atac amb H_2SO_4 al 72% en massa, la lignina és el polímer que resisteix (perquè és insoluble en àcids). Les unitats bàsiques estructurals d'aquest polímer són l'alcohol p-cumarílic, l'alcohol coniferílic i l'alcohol sinapílic [2], les estructures dels quals es mostren a la Figura 2.

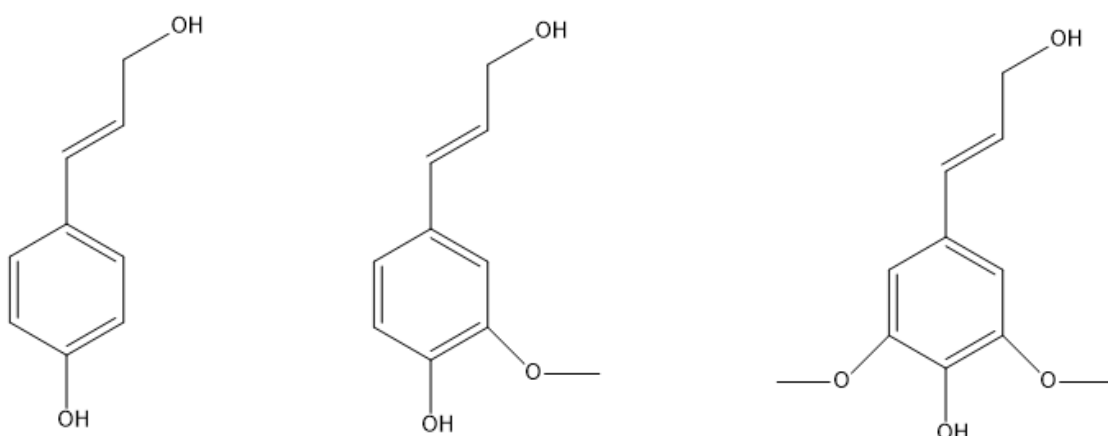


Figura 2. Unitats bàsiques estructurals de la lignina: alcohol p-cumarílic, coniferílic i sinapílic, respectivament

Pels polímers que inclou, el valor de la FND és major que el de la FAD i que el de la LAD, cosa que es corroborarà quan es vagin obtenint resultats al llarg d'aquest procés de validació.

La importància de determinar aquests paràmetres roman en què el grau de lignificació afecta notablement a la digestibilitat de la fibra, ja que com més lignina, FAD o FND contingui, menys digestible és [3].

Pel que fa a les mostres a analitzar, convindria destacar la diferenciació entre alfals d'alta qualitat i de baixa qualitat, per la qual un alfals d'alta qualitat presenta els paràmetres [4] indicats a la Taula 1:

Taula 1. Paràmetres generals d'un alfals d'alta qualitat

Paràmetre	Contingut en %
Proteïna bruta	18-24
FND	33-44
FAD	26-34
Lignina	6.5-8.4

La principal diferència amb un alfals de baixa qualitat vindria donada pel contingut de proteïna bruta, que tindria valors més baixos (entre 8% i 15%, aproximadament).

3.3. Criteris de qualitat

Els criteris de qualitat, que han estat establerts pel departament de qualitat del laboratori, es mostren a la Taula 2:

Taula 2. Criteris de qualitat per les anàlisis

Paràmetre	% Exactitud (E)	CV_r (%)	CV_R (%)	Canvi de massa dels blancs després de la reducció a cendres [5] [6]
FAD	5	2	5	≤10 mg
FNDa	5	2	5	≤10 mg
LAD	5	2	5	≤10 mg

En cas que el canvi de massa dels gresols blancs després de cada procés de reducció a cendres superés els 10 mg, caldria considerar que la neteja dels gresols no sigui correcta o que hi hagi hagut problemes en la pesada [5] [6].

4. Part experimental

4.1. **Reactius més representatius**

Els reactius més rellevants en les diferents anàlisis s'indiquen a continuació, amb algunes consideracions tingudes en compte tant pel que fa a la seva manipulació com a la seva funció en el conjunt del mètode.

- Celite

Per a facilitar la filtració s'ha utilitzat celite, també anomenat "terra de diatomees", amb el qual s'han de prendre precaucions tant per la pell, mitjançant la utilització de guants ja que pot provocar cremades, com evitar inhalar-ne la pols degut a que pot afectar greument els pulmons [7], mitjançant una mascareta amb filtres de pols.

- Solució àcida detergent

Obtinguda de forma exclusiva comercialment per part de l'empresa, és el principal reactiu per a la determinació del contingut en FAD i LAD [5].

- Solució neutra detergent

Obtinguda per l'empresa de la mateixa manera que la solució àcida detergent, és el principal reactiu per a la determinació del contingut en FNDa [6].

- Àcid sulfúric al 72% en massa

S'utilitza pel tractament àcid de la lignina [5] i cal destacar que és corrosiu, per la qual cosa s'ha de treballar amb precaució [8]. A més, s'obté comercialment [9].

- Acetona de grau tècnic

La implicació de l'acetona en el procediment experimental recau en la realització dels rentats a través de la filtració al buit, tenint en compte que és una substància altament inflamable [10]. Com a precaució, en la seva manipulació s'han utilitzat guants per evitar el ressecament de la pell [10].

- 1-octanol (al 99% de puresa)

S'utilitza com a antiespumant en la determinació del contingut en FAD i LAD [5]. Es tracta d'un producte nociu [11], però com que se'n requereix poca quantitat (unes gotes per evitar la formació d'espuma) es treballa amb precaució però amb la utilització únicament d'uns guants.

- Decahidronaftalè

S'utilitza com a antiespumant en la determinació del contingut en FNDa [6]. Aquesta substància és tòxica, corrosiva i nociva [12], però com en el cas anterior, al limitar la

seva utilització a unes gotes per a evitar la formació d'espuma s'usen uns guants com a única mesura de protecció.

- α -amilasa termoestable

Obtinguda comercialment per part de l'empresa Megazyme, es requereix per a la determinació de la FNDa [6], i es van prendre mesures de protecció utilitzant guants, tenint en compte que és nociu [13].

4.2. Procediment experimental

4.2.1. Procediment experimental en el procés de validació


Primer es van haver de consultar les normes [5] i [6] (cerca de bibliografia) corresponents a aquests procediments, comparar-les amb els PNT i adaptar-les al material de què es disposava al laboratori, sent el més acurats possible perquè les diferències amb les ISO fossin mínimes.

A continuació, es va procedir a la validació dels fulls de càlcul; creant i configurant diferents fulls Excel de càlcul amb les caselles necessàries i les fórmules adequades que calculesin directament el percentatge de FAD, FNDa o LAD d'interès. Un cop configurats es va procedir a la validació d'aquests fulls de càlcul, comprovant primer que no hi hagués incongruències a la fórmula amb la funció "Rastrear precedentes", i que les fletxes quedessin de color blau. A continuació es van imprimir i es va realitzar el càlcul manualment per verificar que donava el mateix, i una vegada constatat, es va protegir el full per evitar canvis, tal com es mostra a la Figura 3.

DPTO ALIMENTACIÓN

$$\frac{M_d - M_c}{G} \cdot 100$$

$$\% \text{ FAD en base a materia orgánica} = \% \text{ FAD sin corregir en base a materia orgánica} - \% \text{ blanco en base a materia orgánica}$$



HOJA DE CÁLCULO FAD
AGROLAB IBERICA S.L.U.

ID muestra	Ref Material	Muestra (g)	Crisol + Residuo seco (Mc)	Crisol + Residuo calcinado (Md)	% FAD sin corregir en base a materia orgánica	% Blanco en base a materia orgánica	% FAD en base a materia orgánica	Equipo	Analista	Fecha	Observaciones
BLANCO	1220	+1,0012	+30,94	+30,9361	→ 0,39	→ 0	→ 0,39	FT122	MA	18-04-17	
BLANCO	1996	+1,0002	+31,2021	+31,1989	→ 0,32	→ 0	→ 0,32	FT122	MA	18-04-17	

Las flechas son azules.

$$\% \text{ FAD sin corregir en base a materia orgánica} = \frac{(30,94 - 30,9361) \text{ g}}{1,0012 \text{ g}} \cdot 100 = 0,39\%$$

$$\% \text{ FAD en base a materia orgánica} = 0,39\% - 0\% = 0,39\%$$

$$\% \text{ FAD sin corregir en base a materia orgánica} = \frac{(31,2021 - 31,1989) \text{ g}}{1,0002 \text{ g}} \cdot 100 = 0,32\%$$

$$\% \text{ FAD en base a materia orgánica} = 0,32\% - 0\% = 0,32\%$$

Figura 3. Estructura full Excel per a validar

Tot seguit, es va dur a terme la cerca i tria de mostres d'alfals guardades al laboratori, per trobar una que fos d'alta qualitat i una de baixa qualitat.

Una vegada tot aquest procés va finalitzar, es va procedir a l'anàlisi del contingut en FAD, FNDa i LAD en les mostres d'alfals d'alta qualitat, de baixa qualitat i les mostres ASFAC durant 10 dies i per duplicat, juntament amb dos blancs cada dia. El procés seguit es mostra en els apartats que es troben a continuació.

4.2.1.1. Determinació del contingut en FAD

Primerament, es posa una gerra amb la solució àcida detergent a escalfar, controlant que no arribi a bullir.

A continuació, es pesa 1g de celite en precisió de balança analítica [5] a cada gresol, incloent els dos corresponents als blancs, que s'agafaran com a referència, amb una diferència màxima entre gresols de ± 0.0050 g [5]. Als quatre gresols que no corresponen als blancs, se'ls pesa 1g de mostra [5] (en dos d'ells l'alfals d'alta qualitat i en els altres dos la de baixa qualitat) en balança analítica.

S'acoblen els gresols a les posicions de l'equip FibertecTM FT122, es baixa la palanca perquè quedin ben subjectats, es posen els comandaments en posició *CLOSED*, s'obre el circuit d'aigua de refrigeració i, quan el reactiu ja s'ha escalfat, s'afegeixen 100 mL [5] de la solució àcida detergent a cada posició (fins la primera marca de l'equip). A més, per evitar la formació d'espuma s'hi addicionen unes gotes d'antiespumant, concretament de 1-octanol⁵ [5]. Es col·loca la protecció reflectora, es connecta la resistència i es porta a ebullició durant 60 ± 5 minuts [5].

Passat aquest temps, s'apaga la resistència i s'encén la trompa d'aigua; es posen els comandaments en posició *VACUM* per a filtrar els gresols. Una vegada filtrats, es realitzen tres rentats amb aigua calenta d'uns 30 mL per rentat aproximadament [5] i després s'atura la trompa d'aigua.

Es treuen els gresols i es passen a un kitasatos a través del qual es realitza una filtració al buit, fent dos rentats de 25 mL d'acetona cadascun, aproximadament [5].

A continuació, es deixen els gresols a l'estufa a $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ [5] tota una nit, fins el dia següent. Passat aquest temps, es deixen refredar i es pesen (M_d), per, finalment, posar-los a calcinar a la mufla a $525^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ [5] durant un mínim de 3 hores.

Un cop freds es pesen (M_c) i ja es podrà calcular el contingut en FAD. Els valors obtinguts s'indiquen a l'apartat corresponent de resultats.

⁵Al realitzar l'addició de la solució àcida detergent és probable que quedi espuma a la superfície, així que a l'afegir l'antiespumant es verifica si s'han afegit els 100 mL correctament.

4.2.1.2. Determinació del contingut en LAD

El procediment seguit és el mateix que per la determinació del contingut en FAD amb la diferència en el fet que en aquest cas quan es van treure els gresols de l'estufa de $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ no es van posar a calcinar, sinó que es va realitzar un tractament amb àcid sulfúric al 72% en massa durant tres hores que va consistir en posar-los en vasos de precipitats amb una mica d'aigua i cobrir-los amb aquest àcid [5], evitant que els gresols es buidessin i anant agitant amb una vareta de vidre.

Passades aquestes tres hores, es van filtrar al buit a través d'un kitasatos i fent rentats amb aigua calenta per eliminar l'àcid [5], fet que es va comprovar mitjançant la utilització de paper de pH. Tot seguit, es van posar a assecar a l'estufa a $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durant tota una nit [5]. Al dia següent es van pesar un cop fredes (M_d) i es van posar a la mufla a $525^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ durant un mínim de tres hores [5], per a què un cop passat aquest temps i freds, pesar-los (M_c) i ja poder calcular el contingut en LAD. Els valors obtinguts s'indiquen a l'apartat corresponent de resultats.

4.2.1.3. Determinació del contingut en FNDA

Primerament, es posa una gerra amb la solució neutra detergent a escalfar, controlant que no arribi a bullir. A continuació, es pesa 1g de celite en precisió de balança analítica [6] a cada gresol, incloent els dos corresponents als blancs, que s'agafaran com a referència, amb una diferència màxima entre gresols de ± 0.0050 g [6]. Als quatre gresols que no corresponen als blancs, se'ls pesa 0.5000 g ± 0.0500 g [6] (en dos d'ells l'alfals d'alta qualitat i en els altres dos la de baixa qualitat) en balança analítica.

S'acoblen els gresols a les posicions de l'equip manual Fibertec FT122, es baixa la palanca perquè quedin ben subjectats, es posen els comandaments en posició *CLOSED*, s'obre el circuit d'aigua de refrigeració i, quan el reactiu ja s'ha escalfat, s'afegeixen 50mL [6] de la solució neutra detergent a cada posició. A més, per evitar la formació d'espuma s'hi addicionen unes gotes d'antiespumant, concretament de decahidronaftalè. Amb una pipeta s'afegeixen també 2 mL d' α -amilasa termoestable en cada posició, es col·loca la protecció reflectora, es connecta la resistència i es porta a ebullició durant 60 ± 5 minuts [6].

Passat aquest temps, s'apaga la resistència i s'encén la trompa d'aigua; es posen els comandaments en posició *VACUM* per a filtrar els gresols. Una vegada filtrats, es realitzen dos rentats; un primer amb uns 30 mL d'aigua calenta i 2 mL de solució d' α -amilasa termoestable⁶ [6] i un segon rentat amb 30 mL d'aigua calenta [6].

⁶Es va utilitzar la funció *PRESSURE* de l'equip perquè s'homogeneïtzessin correctament. [10]

S'atura la trompa d'aigua, es treuen els gresols i es passen a un kitasatos a través del qual es realitza una filtració al buit, fent dos rentats de 25 mL d'acetona cadascun, aproximadament [6].

A continuació, es deixen els gresols a l'estufa a $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ⁷ tota una nit, fins el dia següent. Passat aquest temps, es deixen refredar i es pesen (M_d), per, finalment, posar-los a calcinar a la mufla a $525^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ ⁸ durant un mínim de 3 hores. Un cop freds es pesen (M_c) i ja es podrà calcular el contingut en FNDa. Els valors obtinguts s'indiquen a l'apartat corresponent de resultats.

4.2.2. Comparativa de resultats entre l'equip manual i l'automàtic

Prenent una mostra de la que ja es disposava de la dada de FAD (28.07%) i de la FNDa (34.16%), es va analitzar a l'equip automàtic FibertecTM 8000 per a comparar els resultats amb els esmentats (obtinguts per l'equip manual).

Degut a que es tracta de la comparació de resultats amb els ja obtinguts anteriorment a l'equip manual, el procediment descrit coincideix amb el Procediment Normalitzat de Treball (PNT) del propi laboratori, tal com es descriu a continuació.

4.2.2.1. Determinació del contingut en FAD

Degut a que l'equip automàtic té capacitat per a sis gresols, i amb la necessitat de deixar-ne un per a fer un blanc, es va pesar 1g de Celite [5] amb la balança analítica pel blanc i pels altres cinc; a continuació, agafant com a referència de pes el blanc, es va pesar 1.0000 g de mostra $\pm 0.0500\text{g}$ [5] (també a la balança analítica) als cinc gresols restants. Es va anotar el pes al full de càlcul, seguint el procediment que normalment es duu a terme al laboratori, i es va procedir a iniciar l'anàlisi.

Per fer-ho, es va condicionar l'equip amb la solució àcida detergent, obtinguda comercialment, per mitjà d'una purga amb aquesta, i a continuació es van col·locar els sis gresols en les seves posicions, es va comprovar la presència de suficient antiespumant (2-etil-1-hexanol) i a una potència del 25% es va iniciar l'anàlisi, amb durada d'una hora. Passat aquest temps, es van fer dos rentats amb aproximadament 25 mL d'acetona [5], per mitjà d'un kitasatos per filtració al buit, i es van posar a l'estufa a $100^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ durant tota una nit. Al dia següent es van posar al dessecador i es van pesar, un cop freds. Posteriorment, es va procedir a deixar que es reduïssin a cendres, deixant-los a la mufla a $475^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$, durant almenys 4

⁷La temperatura a la corresponent norma era de $105^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ [10], però al laboratori no es disposava d'una estufa a aquesta temperatura.

⁸La temperatura a la corresponent norma era de $500^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ [10], però al laboratori no es disposava d'una mufla a aquest interval de temperatures.

hores, fins a obtenir cendres blanques, amb posterior refredament i pesada. Els valors obtinguts s'indiquen a l'apartat corresponent de resultats.

4.2.2.2. Determinació del contingut en FNDa

A continuació, es va realitzar també la determinació de la FNDa a l'equip automàtic. Per fer-ho, es van agafar sis gresols en els quals se'ls va pesar 1.0000 g de celite [6], 0.50 g \pm 0.10 g de sulfat sòdic [6] i 0.5000 g \pm 0.0500 g de mostra [6] en tots els gresols excepte en el blanc (al que no se li afegeix mostra) i tenint en compte que els 0.50 g de sulfat sòdic s'han d'afegir com a molt aviat 60 minuts abans d'iniciar l'extracció amb la solució neutra detergent [6]. Es va configurar l'equip perquè afegís 50 mL [6] de la solució neutra detergent, 2mL de l' α -amilasa termoestable [6], que tingués suficient antiespumant (decahidronaftalè) i es van fer tres rentats amb aigua, amb una durada de l'anàlisi d'una hora.

Passat aquest temps, es van realitzar dos rentats de 25 mL aproximadament d'acetona [6] a través d'una filtració al buit amb kitasatos, i es van deixar els gresols a l'estufa a 100°C \pm 3°C, durant tota una nit; després es van posar al dessecador i es van pesar. Tot seguit, es van col·locar a la mufla a 475°C \pm 10°C durant 4 hores almenys, després al dessecador i un cop freds es van pesar. Els valors obtinguts s'indiquen a l'apartat corresponent de resultats.

4.3. Càlculs realitzats

4.3.1. Contingut en FAD, FNDa o LAD

Per a realitzar el càlcul del % de FAD o el % de FNDa, cal tenir en consideració que cal aplicar-hi la correcció de la mitjana dels dos blancs analitzats diàriament, i que el s'expressa en base a matèria orgànica:

$$\% \text{ FAD o } \% \text{ FNDa en base a matèria orgànica} = \frac{M_d - M_c}{G} \cdot 100$$

En aquest cas, s'ha de tenir en compte que M_d és el pes del gresol i el residu després de l'assecat, M_c és el pes del gresol i el residu després de la calcinació i G és el pes de la porció de mostra que es destina a l'anàlisi.

Per a realitzar el càlcul del % de LAD també se li ha d'aplicar la correcció de la mitjana dels dos blancs, i el resultat ve donat per la següent fórmula:

$$- \% \text{ LAD} = \frac{M_d - M_c}{G} \cdot 100$$

On és important tenir en compte que M_d és el pes del gresol i el residu després de l'assecat, M_c és el pes del gresol i el residu després de la calcinació i G és el pes de la porció de mostra que es destina a l'anàlisi.

En tots tres casos, tots els pesos vénen donats en grams, i, als resultats obtinguts caldria restar-los el corresponent a la mitjana dels dos blancs.

4.3.2. Paràmetres de qualitat de la validació

Per a calcular els paràmetres de qualitat amb què es pretén realitzar la validació, es pot tractar del coeficient de variació de repetibilitat (CV_r) o del coeficient de variació de reproductibilitat (CV_R).

Si es vol calcular el CV_r es necessitarà tenir S_r , i \bar{X}_i serà la mitjana de cada dia en condicions de repetibilitat; mentre que si es vol calcular CV_R es necessitarà tenir S_R , i \bar{X}_i serà la mitjana total dels valors de tots els dies.

$$CV = \frac{S_i}{\bar{X}_i} \cdot 100$$

$$\text{On } S_R = \sqrt{S_r^2 + S_{mi}^2}$$

- S_r^2 és la desviació estàndard al quadrat de la repetibilitat
- S_{mi}^2 és la desviació estàndard al quadrat de les mitjanes
- S_R és la desviació estàndard de reproductibilitat

$$\text{On } S_r = \sqrt{\frac{\sum(S_i)^2}{n}}$$

- S_i és la desviació estàndard dels resultats en condicions de repetibilitat
- S_r és la desviació estàndard de repetibilitat

Cal destacar que un dels paràmetres que es volia determinar per les mostres ASFAC 2017, que era el de l'exactitud, no es va poder calcular ja que la finalització del període de realització d'aquest treball es va produir abans de la data de tancament de resultats per part de tots els laboratoris que participaven en l'exercici interlaboratori. Tot i això, es va prendre un exemple de l'anàlisi d'un alfals duta a terme el 2015, per veure un cas aplicat del que s'hauria realitzat, el qual es comentarà breument degut a no haver-lo calculat, en l'apartat d'annexos.

5. Resultats i discussió

5.1. Resultats en la validació

Al llarg dels 10 dies en què ha tingut lloc el procés de validació, els resultats obtinguts es recullen a continuació, tenint en compte que el contingut en FAD per l'alfals de baixa qualitat es troba a la Taula 3 i pel d'alta qualitat a la Taula 4:

Taula 3. Resultats % FAD per un alfals de baixa qualitat

Dia d'anàlisi	% FAD		Desviació estàndard
	Valor 1	Valor 2	
1	32.98	33.69	0.50
2	33.48	33.48	0.00
3	34.00	32.76	0.88
4	33.46	32.59	0.62
5	31.36	31.29	0.05
6	32.96	33.14	0.13
7	33.57	33.00	0.40
8	32.77	33.18	0.29
9	32.69	32.70	0.00
10	32.67	32.34	0.23

En aquest cas, el CV_r total tenint en compte els deu dies de validació és d'1.26 i el CV_R és de 2.30, així que es compleix el criteri establert inicialment; per tant, el mètode de determinació del contingut en FAD queda validat pel cas d'un alfals de baixa qualitat.

Taula 4. Resultats % FAD per un alfals d'alta qualitat

Dia d'anàlisi	% FAD		Desviació estàndard
	Valor 1	Valor 2	
1	28.24	27.72	0.37
2	29.85	29.76	0.06
3	30.69	29.95	0.52
4	30.47	31.47	0.71
5	29.79	31.46	1.18
6	30.12	31.26	0.80
7	28.20	27.75	0.32
8	29.53	29.86	0.23
9	27.39	27.47	0.06
10	28.42	28.07	0.25

En aquest cas, el CV_r total tenint en compte els deu dies de validació és d'1.92 i el CV_R és de 4.93, així que es compleix el criteri establert inicialment; per tant, el mètode de determinació del contingut en FAD queda validat pel cas d'un alfals d'alta qualitat.

Pel que fa als resultats dels blancs, aquests es recullen a la Taula 5, i s'observa com es compleix el criteri de qualitat que establia que no podien donar un valor superior a l'1% [5].

Taula 5. Resultat mitjà dels blancs per la FAD en el procés de validació

Dia d'anàlisi	% Blanc
1	0.73
2	0.70
3	0.68
4	0.70
5	0.73
6	0.79
7	0.73
8	0.76
9	0.78
10	0.82

Així doncs, el mètode desenvolupat per a la determinació de la fibra àcida detergent en mostres d'alfals d'alta i baixa qualitat ha quedat validat segons els criteris inicials que eren d'un CV_r de 2 i un CV_R de 5, així com pel criteri de qualitat referent als blancs.

Pel que fa al contingut en FNDa, els resultats es recullen a la Taula 6 per l'alfals de baixa qualitat i en la Taula 7 pel d'alta qualitat.

Taula 6. Resultats % FNDa per un alfals de baixa qualitat

Dia d'anàlisi	% FNDa		Desviació estàndard
	Valor 1	Valor 2	
1	46.08	45.43	0.46
2	44.99	45.44	0.32
3	46.36	45.50	0.61
4	45.62	45.89	0.19
5	46.60	46.16	0.31
6	46.13	46.02	0.08
7	46.20	47.68	1.05
8	47.31	46.17	0.81
9	47.76	47.09	0.47
10	46.51	47.19	0.48

Aquests resultats mostren com el mètode per a la determinació del contingut en FNDa per una mostra d'alfals de baixa qualitat té un CV_r total de 1.19 i un CV_R de 1.88, així que compleix el criteri establert inicialment; per tant, aquest mètode queda validat per un alfals de baixa qualitat.

Taula 7. Resultats % FNDa per un alfals d'alta qualitat

Dia d'anàlisi	% FNDa		Desviació estàndard
	Valor 1	Valor 2	
1	35.55	36.08	0.37
2	34.88	34.87	0.01
3	35.35	36.24	0.63
4	35.77	36.12	0.25
5	37.35	36.27	0.76
6	35.85	35.59	0.18
7	36.09	36.81	0.51
8	36.19	37.44	0.88
9	37.49	37.61	0.08
10	37.52	37.67	0.11

Aquests resultats mostren com el mètode per a la determinació del contingut en FND per una mostra d'alfals d'alta qualitat té un CV_r total de 1.31 i un CV_R de 2.72, així que compleix el criteri establert inicialment; per tant, aquest mètode queda validat per un alfals d'alta qualitat.

Pel que fa als resultats dels blancs, aquests es recullen a la Taula 8, i s'observa com es compleix el criteri de qualitat que establia que no podien donar un valor superior a l'1% [6].

Taula 8. Resultat mitjà dels blancs per la FNDa en el procés de validació

Dia d'anàlisi	% Blanc
1	0.35
2	0.50
3	0.60
4	0.42
5	0.43
6	0.71
7	0.71
8	0.71
9	0.82
10	0.69

Així doncs, el mètode desenvolupat per a la determinació de la fibra neutra detergent tractada amb α -amilasa en mostres d'alfals d'alta i baixa qualitat ha quedat validat segons els criteris inicials que eren d'un CV_r de 2 i un CV_R de 5, així com pel que fa a la consideració dels blancs.

En referència al contingut en LAD, els resultats per l'alfals de baixa qualitat vénen donats a la Taula 9, i els d'alta qualitat a la Taula 10.

Taula 9. Resultats % LAD per un alfals de baixa qualitat

Dia d'anàlisi	% LAD		Desviació estàndard
	Valor 1	Valor 2	
1	6.08	6.63	0.39
2	7.60	7.01	0.42
3	7.69	7.03	0.47
4	7.15	6.92	0.16
5	7.30	7.12	0.13
6	6.16	6.31	0.11
7	7.16	6.86	0.21
8	6.78	7.12	0.24
9	6.10	6.15	0.04
10	6.95	6.85	0.07

Taula 10. Resultats % LAD per un alfals d'alta qualitat

Dia d'anàlisi	% LAD		Desviació estàndard
	Valor 1	Valor 2	
1	6.54	6.14	0.28
2	7.81	7.44	0.26
3	7.10	7.05	0.04
4	7.02	7.45	0.30
5	7.23	7.53	0.21
6	7.14	7.11	0.02
7	6.08	6.36	0.20
8	6.47	6.63	0.11
9	7.17	6.93	0.17
10	6.89	6.49	0.28
11	6.94	6.69	0.18

Pel cas de l'alfals d'alta qualitat es van obtenir resultats d'onze dies en total, per millorar els coeficients de variació de repetibilitat i reproductibilitat.

Aquests resultats mostren com el mètode per a la determinació del contingut en LAD per una mostra d'alfals d'alta qualitat té un CV_r total de 3.02 i un CV_R de 7.01. De la mateixa manera, per la mostra d'alfals de baixa qualitat dóna un CV_r total de 3.88 i un CV_R de 7.62. Tot i que no compliria amb els criteris establerts inicialment (CV_r de 2 i CV_R de 5), es realitza una cerca bibliogràfica dels criteris donats en l'anàlisi de la LAD, degut a que es considera que al necessitar un procés més laboriós i manual, l'error assumible hauria de ser superior; en aquesta línia es troba una norma francesa NF V 18-122 [14], per la qual el CV_r és de 5 i el CV_R de 10.

Per això es decideix, consensuant-ho amb el departament de qualitat, que la validació quedi establerta amb un coeficient de variació de repetibilitat de 4, mentre que el de reproductibilitat sigui de 10. A més, també es compleix amb els criteris dels blancs, que no podien ser superiors a l'1% [5], tal com es veu a la Taula 11:

Taula 11. Resultat mitjà dels blancs per la LAD en el procés de validació

Dia d'anàlisi	% Blanc
1	0.72
2	0.79
3	0.77
4	0.90
5	0.47
6	0.78
7	0.59
8	0.84
9	0.60
10	0.93
11	0.58

Una vegada s'ha comprovat que els diferents mètodes han quedat validats per una mostra d'alfals d'alta qualitat i per una de baixa qualitat, es procedeix a analitzar la mostra ASFAC 2017, per FAD i FND, durant 6 dies⁹ i per duplicat.

En referència al contingut en FAD, els resultats es mostren a la Taula 12:

Taula 12. Resultats % FAD per la mostra ASFAC 2017

Dia d'anàlisi	% FAD		Desviació estàndard
	Valor 1	Valor 2	
1	25.14	25.57	0.30
2	24.56	25.15	0.42
3	25.48	25.90	0.30
4	26.15	26.58	0.30
5	26.06	27.43	0.97
6	25.37	26.37	0.71

S'observa com el CV_r total d'aquests sis dies és de 2.17 i el CV_R és de 3.42, així que es pot considerar que compleix amb el criteri establert inicialment. Tot i això, caldria seguir obtenint més dades fins a assolir els deu dies de validació per a poder obtenir resultats concloents.

En el cas del contingut en FNDa, els resultats es mostren a la Taula 13:

Taula 13. Resultats % FNDa per la mostra ASFAC 2017

Dia d'anàlisi	% FNDa		Desviació estàndard
	Valor 1	Valor 2	
1	39.76	37.65	1.49
2	38.76	38.10	0.47
3	39.09	39.08	0.01
4	38.50	38.55	0.04
5	38.68	38.99	0.22
6	40.27	40.05	0.16

⁹ S'ha deixat en sis dies degut a la necessitat d'utilitzar els reactius implicats en altres processos en el laboratori.

S'observa com el CV_r total d'aquests sis dies és de 1.66 i el CV_R és de 2.33, així que es pot considerar que compleix amb el criteri establert inicialment. Tot i això, caldria seguir obtenint més dades fins a assolir els deu dies de validació, per a així poder-ne extreure resultats concloents.

5.2. Resultats a l'equip automàtic

5.2.1. Dades % FAD

Els resultats obtinguts en referència al contingut en FAD es troben de l'ordre del 28%, que és el valor donat en l'equip manual, exceptuant l'últim (que per motius experimentals podria donar una mica més diferent que els altres) tal com s'indica a la Taula 14. Per tant, es pot afirmar que una potència en l'equip automàtic del 25% és adequada per a la determinació de la FAD.

Taula 14. Resultats contingut en % FAD del primer dia d'anàlisi

Anàlisi	% FAD
1a	28.36
2a	28.12
3a	28.24
4a	28.03
5a	27.07
BLANC	0.28

Cal tenir en compte, a més, que a l'equip automàtic només es pot modificar aquest paràmetre de la potència, ja que altres opcions com podrien ser canviar la quantitat de mostra que es pesa podria ocasionar problemes en la filtració, provocant taponaments.

A continuació, al dia següent es va realitzar la mateixa anàlisi, al mateix equip automàtic i amb la mateixa potència, per tal d'avaluar si els resultats eren reproduïbles; aquests s'indiquen a la Taula 15.

Taula 15. Resultats contingut en % FAD del segon dia d'anàlisi

Anàlisi	% FAD
1a	29.14
2a	30.03
3a	29.91
4a	29.18
5a	28.33
BLANC	0.25

Ara que ja es disposa de 10 resultats, 5 d'un dia i 5 de l'altre, es calcula el coeficient de variació de reproductibilitat (CV_R) i el coeficient de variació de repetibilitat (CV_r):

$$CV_r (\text{primer dia}) = 1.53 \quad CV_r (\text{segon dia}) = 1.46 \quad CV_R (\text{entre els dos dies}) = 3.66$$

Amb els resultats facilitats pels estudis interlaboratoris a l'annex B de la ISO 13906:2008 [5] i tenint en compte que els valors de FAD obtinguts són de l'ordre de 28 i de 29, al quadre corresponent de la norma el CV_R estaria comprès entre 2.8 i 4.1 [5], així doncs el resultat obtingut és de l'ordre. De la mateixa manera, pels CV_r , les dades facilitades estan entre 1.3 i 1.9 [5], per tant els dos resultats generats són de l'ordre.

Per tot plegat, podem dir que el mètode utilitzant l'equip automàtic a una potència del 25% és repetitiu i reproduïble.

Finalment, es va establir una comparació pel que fa a les temperatures, ja que les que marca la ISO 13906:2008 són que l'assecat es dugui a terme a $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ [5] i la reducció a cendres, a $525^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ [5], en canvi, al laboratori habitualment l'assecat es realitza a $100^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ i la calcinació a $475^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. Per això, es va seguir el mateix procediment experimental, però atenent als canvis de temperatura marcats per aquesta norma.

Els resultats es mostren a la Taula 16:

Taula 16. Resultats contingut en % FAD amb temperatures ISO 13906:2008

Anàlisi	% FAD
1a	28.68
2a	29.25
3a	29.63
4a	29.62
5a	29.62
BLANC	0.45

Si es calcula el CV_r amb aquests resultats que tenen en compte les temperatures que apareixen a la ISO 13906:2008 [5] dóna un resultat de 1.41, el qual, pel mateix raonament d'abans, es troba dins de l'ordre habitual.

Si es calcula el CV_R d'aquests resultats amb els obtinguts a la Taula 14. dóna 3.81 i amb els de la Taula 15. dóna 1.93.

Es pot apreciar que dóna una gran diferència, i podria ser degut a que el primer dia que es va realitzar l'anàlisi els dipòsits no estiguessin ben purgats, ja que a l'equip FibertecTM 8000 també s'hi duen a terme altres tipus d'anàlisis com ara de fibra bruta, que utilitza altres reactius; a més, el valor mitjà del primer dia d'anàlisi és de 27.96%, el del segon dia és de 29.32% i el que té en compte les temperatures de la corresponent norma [5] és del 29.36%, i tal com es pot veure el valor mitjà més diferent entre ells és el del primer dia d'anàlisi.

5.2.2. Dades % FNDa

Els resultats obtinguts després de l'anàlisi del contingut en FNDa s'indiquen a la Taula 17:

Taula 17. Resultats contingut en % FNDa del primer dia d'anàlisi

Anàlisi	% FNDa
1a	34.71
2a	35.74
3a	36.23
4a	35.86
5a	36.23
BLANC	0.46

Es calcula el coeficient de variació de repetibilitat (CV_r) d'aquests resultats i dona 1.74.

Per tal d'avaluar el coeficient de variació de repetibilitat (CV_r) així com el de reproductibilitat (CV_R), es realitza una altra anàlisi, en les mateixes condicions que les descrites anteriorment, per a determinar el contingut en FNDa, els resultats de la qual es troben a la Taula 18:

Taula 18. Resultats contingut en % FNDa del segon dia d'anàlisi

Anàlisi	% FNDa
1a	38.49
2a	36.18
3a	36.86
4a	36.52
5a	36.35
BLANC	0.52

Es calcula el coeficient de variació de repetibilitat (CV_r) d'aquests resultats i dona 2.56. I ara que ja es disposa de resultats de la mateixa mostra en dos dies diferents, es pot calcular el CV_R entre ells, el qual dona 2.60.

S'observa que tenint en compte els CV marcats a l'objectiu de la validació s'estaria dins de l'ordre de resultats.

5.2.3. Comparació entre equips

Tal com s'ha vist en els apartats anteriors, per una mostra escollida de la qual ja es coneixia el valor del % FAD i de FNDa (obtinguts en l'equip manual FibertecTM FT122), ha estat analitzada també per mitjà de l'equip automàtic FibertecTM 8000, i els resultats es mostren a la Taula 19:

Taula 19. Resultats obtinguts en els dos tipus d'equips

EQUIP	% FAD	% FNDa
Fibertec™ 8000	28.64	36.32
Fibertec™ FT122	28.07	34.16

Degut a la similitud dels resultats i als CV_r i CV_R corresponents, es pot afirmar que treballar a una potència del 25% en l'equip automàtic és adequat. En un futur, es podrien realitzar altres proves canviant aquest paràmetre per a comprovar si la variació és significativa.

6. Conclusions

To sum up, the validation has been successful in order to analyse the content of ADF, NDF and ADL in good and low-quality and alfalfa samples, as it has been proved with the results of CV_r and CV_R , which were the same in ADF and NDF as the ones in the objective.

In reference to ADL, the parameters have been changed after discussing with the director of this project and the quality department, because the analytical process required more manual steps.

Also, working with 25% power in Fibertec™ 8000 it has been proved to be adequate.

All in all the final objective has been fulfilled, and in a near future this validation should be continued with other samples that are received in the laboratory such as carobs or beet pulp, taking into consideration that FEDNA tables [15] [16] could give an approximate idea about the range of results.

7. Summary

The process to implement the validation has been learned, which required information retrieval and comparison between different methods, until the best method for the available equipment was found. Afterwards, the analysis took ten days of getting results and processing them in order to decide whether the validation were successful or not. Finally, the results were presented to the quality department and it was decided that the validation was correct, as it has been said in the conclusions.

In addition, some tests were made so as to prove that a 25% of power in the automatic unit was appropriate in order to analyse the content of ADF, NDF and ADL, as it was reflected in CV_r and CV_R .

8. Bibliografía

- [1] Foss laboratories. FT 122 and 121 Fibertec™ <http://foss.dk/industry-solution/products/fibertec-systems/ft-122-and-121-fibertec> (Data de consulta: 27 de maig de 2017)
- [2] González, M. Lignina, la química de la madera. <http://quimica.laguia2000.com/elementos-quimicos/lignina-la-quimica-de-la-madera> (Data de consulta: 27 de maig de 2017)
- [3] FEDNA. Alfalfa en rama. www.fundacionfedna.org/ingredientes_para_piensos/alfalfa-en-rama (Data de consulta: 27 de maig de 2017)
- [4] Shewmaker, G.; Chahine, M.; Wilson, R. Parameters for good quality alfalfa hay. www.extension.uidaho.edu/forage/Proceedings/2009%20proceedings/parameters%20for%20quality%20hay.pdf (Data de consulta: 30 de març de 2017)
- [5] Alimentos para animales. Determinación del contenido de fibra en detergente ácido (ADF) y de lignina en detergente ácido (ADL). ISO 13906:2008
- [6] Alimentos para animales. Determinación del contenido en fibra de detergente neutro tratada con amilasa (FNDa). ISO 16472:2006
- [7] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Fichas Internacionales de Seguridad química. Tierra de diatomeas (no calcinada). www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/201a300/nspn0248.pdf (Data de consulta: 5 d'abril de 2017)
- [8] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Fichas Internacionales de Seguridad química. Ácido sulfúrico. www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/301a400/nspn0362.pdf (Data de consulta: 5 d'abril de 2017)
- [9] VWR. Sulfuric acid, 72% w/w aq. soln. <http://pr.vwr.com/store/product/9897469/sulfuric-acid-72-w-w-aq-soln> (Data de consulta: 5 d'abril de 2017)
- [10] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Fichas Internacionales de Seguridad química. Acetona. www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0087.pdf (Data de consulta: 5 d'abril de 2017)
- [11] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Fichas Internacionales de Seguridad química. 1-octanol. www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/1001a1100/1030.pdf (Data de consulta: 5 d'abril de 2017)

[12] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo. Fichas Internacionales de Seguridad química. Decahidronaftaleno. www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/1527a1581/1548.pdf (Data de consulta: 5 d'abril de 2017)

[13] PanReacAppliChem ITW Reagents. Ficha de datos de Seguridad según 1907/2006/CE, Artículo 31. www.applichem.com/fileadmin/datenblaetter/A6949_es_ES.pdf (Data de consulta: 5 d'abril de 2017)

[14] FEDNA. Fibra neutro detergente, ácido detergente y lignina (FND, FAD, LAD secuenciales) http://www.fundacionfedna.org/tecnicas_de_analisis/fibra-neutro-detergente-%C3%A1cido-detergente-y-lignina-fndfadlad-secuenciales (Data de consulta: 12 de maig de 2017)

[15] Fundación Española para el Desarrollo de la Nutrición Animal. Tablas FEDNA (2010). Ingredientes para piensos. Alimentos fibrosos. www.fundacionfedna.org/alimentos_fibrosos (Data de consulta: 30 de març de 2017)

[16] Fundación Española para el Desarrollo de la Nutrición Animal. Tablas FEDNA (2010). Ingredientes para piensos. Forrajes. www.fundacionfedna.org/forrajes/introducci%C3%B3n-forrajes (Data de consulta: 30 de març de 2017)

[17] ASFAC-Lab. Històric d'anàlisis complert de 2015 Agrolab Ibérica S.L.U. www.asfac-lab.com/account/samples/graphs_history/415 (Data de consulta: 5 de maig de 2017)

9. Annexos

9.1. Anàlisi del contingut en FAD, FND i LAD interlaboratori al 2015 [17]

A continuació, es posa un exemple d'un estudi interlaboratori per a la determinació del contingut en FAD, FND i LAD per una mostra ASFAC d'alfals la qual es va analitzar en diferents laboratoris, recollint les dades de cadascun d'ells.

Pel cas de la FAD, la Figura 4 mostra el nombre de laboratoris que van participar en aquest estudi, que van ser 28, i amb la representació dels z-scores i el seu càlcul s'observa que la dada obtinguda per Agrolab Ibérica S.L.U. (indicada en vermell) estaria dins del rang (-2.00 a +2.00). Pel contrari, els laboratoris 27 i 28 estarien fora del rang. La Taula 20 recull el resultat obtingut per Agrolab Ibérica S.L.U. així com la mitjana de tots els laboratoris implicats en l'estudi.

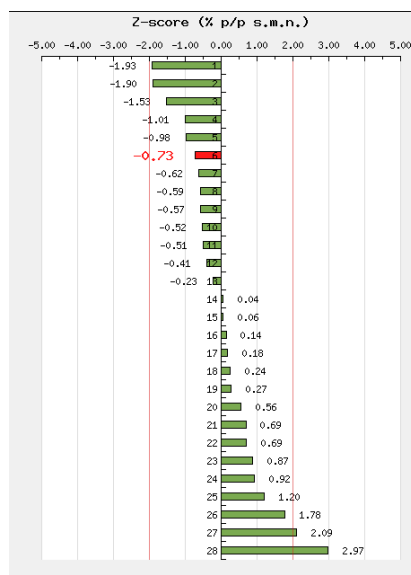


Figura 4. Representació dels z-scores per la FAD per a cada laboratori

Taula 20. Resum dels resultats pel contingut en FAD

Mitjana	27.51
Desviació estàndard	1.600
z-score / resultat (%)	-0.7 / 26.34

Pel cas de la FND, la Figura 5 mostra el nombre de laboratoris que van participar en aquest estudi, que van ser 26, i amb la representació dels z-scores i el seu càlcul s'observa que la dada obtinguda per Agrolab Ibérica S.L.U. (indicada en vermell) estaria dins del rang (-2.00 a +2.00). Pel contrari, els laboratoris 25 i 26 estarien fora del rang. La Taula 21 recull el resultat obtingut per Agrolab Ibérica S.L.U. així com la mitjana de tots els laboratoris implicats en l'estudi.

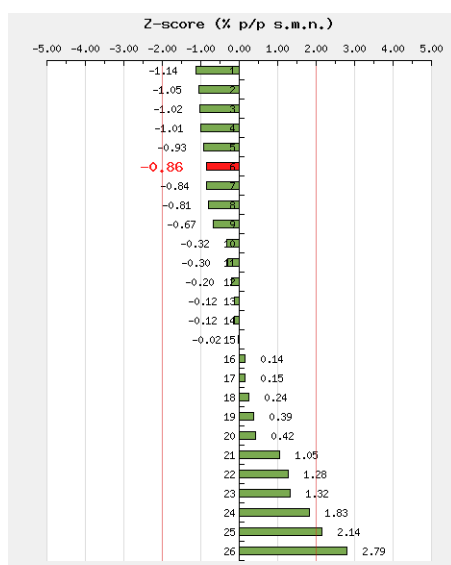


Figura 5. Representació dels z-scores per la FND per a cada laboratori

Taula 21. Resum dels resultats pel contingut en FND

Mitjana	37.69
Desviació estàndard	2.460
z-score / resultat (%)	-0.9 / 35.58

Pel cas de la LAD, la Figura 6 mostra el nombre de laboratoris que van participar en aquest estudi, que van ser 17, i amb la representació dels z-scores i el seu càlcul s'observa que la dada obtinguda per Agrolab Ibérica S.L.U. (indicada en vermell) estaria dins del rang (-2.00 a +2.00). Pel contrari, els laboratoris 1, 16 i 17 estarien fora del rang. La Taula 22 recull el resultat obtingut per Agrolab Ibérica S.L.U. així com la mitjana de tots els laboratoris implicats en l'estudi.

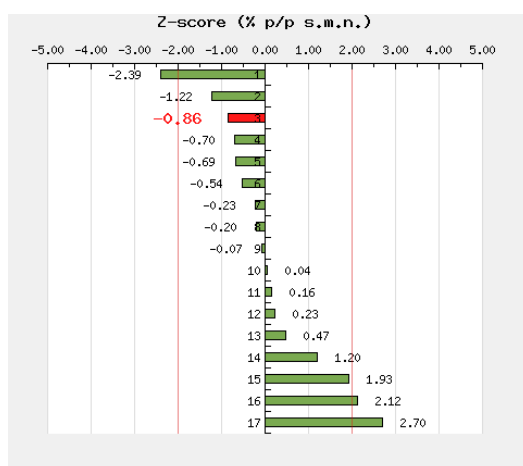


Figura 6. Representació dels z-scores per la LAD per a cada laboratori

Taula 22. Resum dels resultats pel contingut en LAD

Mitjana	6.94
Desviació estàndard	1.380
z-score / resultat (%)	-0.9 / 5.76

9.2. Taules FEDNA dels valors nutricionals de diferents aliments

Ingredients per a pinsos extrets de les taules FEDNA (2010) [15]

ALIMENTS FIBROSOS

Els paràmetres de FND, FAD i LAD per diferents tipus de mostres d'aliments fibrosos i segons la humitat i la proteïna bruta vénen donats en les taules de la 23 a la 32.

- Alfals en branca

Taula 23. Paràmetres obtinguts de l'anàlisi de l'alfals en branca

Humitat	Cendres		PB	EE	%EE	
9,9	10,6		17,4	2,7	50	
$\Sigma = 82,5$	FB	FND	FAD	LAD	Midó	Sucres
	24,5	38,0	28,6	7,6	0,5	3,4

- Alfals granulat al 16,5% en proteïna bruta

Taula 24. Paràmetres de l'anàlisi de l'alfals granulada al 16,5% en PB

Humitat	Cendres		PB	EE	%EE	
9,2	11,1		16,5	2,4	50	
$\Sigma = 85,1$	FB	FND	FAD	LAD	Midó	Sucres
	25,4	42,1	30,5	8,3	0,5	3,3

- Alfals granulat al 15,2% en proteïna bruta

Taula 25. Paràmetres de l'anàlisi de l'alfals granulada al 15,2% en PB

Humitat	Cendres		PB	EE	%EE	
8,5	11,2		15,2	2,3	50	
$\Sigma = 87,0$	FB	FND	FAD	LAD	Midó	Sucres
	26,2	47,4	36,8	9,9	0,5	1,9

- Closca de soja

Taula 26. Paràmetres obtinguts de l'anàlisi de la closca de soja

Humitat	Cendres		PB	EE	%EE	
11,0	4,7		11,8	2,5	90	
$\Sigma = 89,0$	FB	FND	FAD	LAD	Midó	Sucres
	32,7	57,5	43,3	1,8	0,0	1,5

- Garrofa (al 13,5% en humitat)

Taula 27. Paràmetres obtinguts de l'anàlisi de garrofes al 13,5% en humitat

Humitat	Cendres		PB	EE	%EE	
13,5	2,6		4,3	0,4		
$\Sigma = 93,8$	FB	FND	FAD	LAD	Midó	Sucres
	7,8	34,0	31,0	20,5	0,0	39,0

- Garrofa (al 15% en humitat)

Taula 28. Paràmetres obtinguts de l'anàlisi de garrofes al 15% en humitat

Humitat	Cendres		PB	EE	%EE	
15,1	2,7		4,5	0,4		
$\Sigma = 91,4$	FB	FND	FAD	LAD	Midó	Sucres
	7,6	33,7	31,0	19,8	0,0	35,0

- Garrofa (al 16,5% en humitat)

Taula 29. Paràmetres obtinguts de l'anàlisi de garrofes al 16,5% en humitat

Humitat	Cendres		PB	EE	%EE	
16,6	2,8		4,7	0,5		
$\Sigma = 90,0$	FB	FND	FAD	LAD	Midó	Sucres
	7,4	33,4	30,7	19,4	0,0	32,0

- Palla de cereals (blat i civada)

Taula 30. Paràmetres obtinguts de palla de cereals (blat i civada)

Humitat	Cendres		PB	EE	%EE	
8,3	7,2		3,7	1,6	50	
$\Sigma = 94,8$	FB	FND	FAD	LAD	Midó	Sucres
	36,0	72,0	46,4	8,4	0,7	1,3

- Polpa de remolatxa

Taula 31. Paràmetres obtinguts de l'anàlisi de polpa de remolatxa

Humitat	Cendres		PB	EE	%EE	
10,1	6,6		9,2	0,8	40	
$\Sigma = 75,5$	FB	FND	FAD	LAD	Midó	Sucres
	18,2	42,8	22,9	1,7	0,0	6,0

- Closca d'avena

Taula 32. Paràmetres obtinguts de l'anàlisi de closca d'avena

Humitat	Cendres		PB	EE	%EE	
9,1	4,9		3,8	1,4	60	
$\Sigma = 98,3$	FB	FND	FAD	LAD	Midó	Sucres
	30,1	69,0	36,9	6,2	8,7	1,4

Ingredients per a farratges extrets de les taules FEDNA (2010) [16]

FARRATGES

Ensitjat de moresc

Els seus paràmetres de FAD, FND i LAD en funció de la matèria seca, proteïna bruta i cendres vénen donats en la Taula 33 i en la Taula 34.

Taula 33. Paràmetres obtinguts de l'anàlisi d'ensitjat de moresc, en funció de matèria seca

Matèria seca	pH	Cendres	PB	NH ₄	EE
<20	4,45	7,28	8,78	0,89	4,54
20-25	3,91	6,31	8,41	0,25	4,35
25-30	3,79	4,51	7,68	0,21	4,40
30-35	3,78	4,18	7,13	0,23	4,20
>35	3,84	4,01	6,95	0,23	3,76

Taula 34. Continguts en fibra i midó d'ensitjat de moresc en funció de matèria seca

Matèria seca	FB	FND	FAD	LAD	Midó
<20	33,6	57,0	40,3	4,12	10,3
20-25	27,0	53,7	33,3	3,74	20,8
25-30	25,2	48,2	29,1	3,28	28,0
30-35	24,5	46,0	26,8	3,22	31,8
>35	23,7	44,9	25,3	3,21	34,2