

2a sessione test nitrati anno 2017



Organizzato da:
ARPAE Emilia-Romagna

Ferrara, 18 Agosto 2017

Indice

Premessa	4
1. Introduzione	6
2. Matrice	6
3. Preparazione della matrice	6
4. Verifica del contenuto di nitrati	6
5. Preparazione dei campioni incrementati	6
6. Conservazione dei campioni	7
7. Consegna dei test al corriere	7
8. Riservatezza dei laboratori	7
9. Dati preliminari	7
10. Ricevimento risultati ed informazioni dai laboratori	7
11. Valore assegnato della concentrazione	9
12. Verifica dell'omogeneità	10
13. Errori grossolani	11
13. Commento ai risultati e confronto con gli altri test	15
14. Risultati e livello di concentrazione.....	16
15. Statistica	17
Errori qualitativi - falsi negativi-falsi positivi.....	17
Valore assegnato	17
z-score.....	17
Parametri statistici di interesse.....	18
16. Riferimenti.....	20

Tabelle

<i>Tabella 1: tenori massimi di nitrati in prodotti vegetali freschi e trasformati – Reg. UE 1258/2011</i>	<i>5</i>
<i>Tabella 2: alcuni aspetti del test.....</i>	<i>5</i>
<i>Tabella 3: laboratori partecipanti.....</i>	<i>6</i>
<i>Tabella 4: dati preliminari</i>	<i>7</i>
<i>Tabella 5: informazione dai laboratori</i>	<i>8</i>
<i>Tabella 6: riassunto informazioni dai laboratori</i>	<i>8</i>
<i>Tabella 7: valore assegnato della concentrazione</i>	<i>9</i>
<i>Tabella 8: risultati delle analisi per la verifica dell'omogeneità</i>	<i>10</i>
<i>Tabella 9: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità</i>	<i>10</i>
<i>Tabella 10: verifica stabilità A</i>	<i>10</i>
<i>Tabella 11: verifica stabilità B</i>	<i>10</i>
<i>Tabella 12: risultati dai laboratori.....</i>	<i>11</i>
<i>Tabella 13: z-score</i>	<i>13</i>
<i>Tabella 14: valutazione complessiva del test.....</i>	<i>14</i>
<i>Tabella 15: Concentrazione, numero laboratori partecipanti e con z-score soddisfacenti.....</i>	<i>15</i>

Grafici

<i>Grafico 1: tempo in giorni per effettuare il test.....</i>	<i>9</i>
<i>Grafico 2: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni.....</i>	<i>9</i>
<i>Grafico 3: nitrati</i>	<i>12</i>
<i>Grafico 4: z score</i>	<i>14</i>
<i>Grafico 5: % laboratori con risultati soddisfacenti e livello di concentrazione.....</i>	<i>16</i>
<i>Grafico 6: risultati espressi attraverso la % dei laboratori con z-score soddisfacenti</i>	<i>16</i>

Premessa

A fronte di normative che stabiliscono limiti massimi del tenore di nitrati su lattughe ed altri ortaggi a foglia (vedi Tabella 1: tenori massimi di nitrati in prodotti vegetali freschi e trasformati – Reg. UE 1258/2011), e delle informazioni bibliografiche riguardo la tossicità cronica provocata da metaboliti di queste sostanze nell'organismo umano, e' di particolare interesse valutare il contenuto di nitrati su questi prodotti.

Da anni la sede secondaria del laboratorio multisito di ARPAE Emilia-Romagna sezione provinciale di Ferrara si è posta tra gli obiettivi istituzionali, di proporre, a strutture pubbliche e private, proficiency test (PT).

L'obiettivo principale dei PT è quello di fornire ai tecnici uno strumento di valutazione del loro operato, affinché l'attività di laboratorio condotta in routine offra nel tempo garanzia di qualità del dato analitico.

A tal proposito si evidenzia che ARPAE sta attuando il percorso per conseguire l'accreditamento degli organizzatori di circuiti di prove valutative interlaboratorio, nel rispetto della norma UNI CEI ISO/IEC 17043, e nel breve periodo troverà compimento.

Nel rispetto della norma citata, la trattazione statistica dei dati dei partecipanti è stata condotta prevedendo il calcolo del valore assegnato applicando l'Algoritmo A, come descritto nell'ANNEX C della norma 13528:2015, e sono calcolate la media e la deviazione standard relativa robuste.

Tabella 1: tenori massimi di nitrati in prodotti vegetali freschi e trasformati - Reg. UE 1258/2011

«Sezione 1: Nitrato

Prodotti alimentari ⁽¹⁾		Tenori massimi (mg NO ₃ /kg)	
1.1	Spinaci freschi (<i>Spinacia oleracea</i>) ⁽²⁾		3 500
1.2	Spinaci in conserva, surgelati o congelati		2 000
1.3	Lattuga fresca (<i>Lactuca sativa</i> L.) (coltivata in ambiente protetto e in campo aperto), esclusa la lattuga di cui al punto 1.4	Raccolta fra il 1° ottobre e il 31 marzo: lattuga in coltura protetta	5 000
		lattuga coltivata in campo aperto	4 000
		Raccolta fra il 1° aprile e il 30 settembre: lattuga in coltura protetta	4 000
		lattuga coltivata in campo aperto	3 000
1.4	Lattuga di tipo "Iceberg"	lattuga in coltura protetta	2 500
		lattuga coltivata in campo aperto	2 000
1.5	Rucola (<i>Eruca sativa</i> , <i>Diplotaxis</i> sp., <i>Brassica tenuifolia</i> , <i>Sisymbrium tenuifolium</i>)	Raccolta fra il 1° ottobre e il 31 marzo:	7 000
		Raccolta fra il 1° aprile e il 30 settembre:	6 000
1.6	Alimenti a base di cereali e altri alimenti destinati ai lattanti e ai bambini ⁽³⁾ ⁽⁴⁾		200*

Tabella 2: alcuni aspetti del test

Data di preparazione del test	17/05/2017
Data di consegna campioni al corriere	12/06/2017
Corriere utilizzato	Traser
Campioni (incrementati e bianco) confezionati con	ghiaccio secco
Tempo di consegna dei campioni ai laboratori	Tabella 5: riassunto informazioni dai laboratori
Numero campioni preparati	76
Numero campioni bianchi	--
Numero laboratori cui è stato inviato il test	34
Numero laboratori che hanno fornito le analisi	34 (pari a 100%)
Elenco dei laboratori che hanno partecipato al test	Tabella 3: laboratori partecipanti
Matrice utilizzata	spinaci

1. Introduzione

La sede secondaria del laboratorio multisito di ARPAE Emilia-Romagna sezione provinciale di Ferrara ha preparato nel mese di maggio il secondo test sui nitrati dell'anno 2017. Il test è stato inviato a 34 laboratori di cui alla Tabella 3: laboratori partecipanti.

Tabella 3: laboratori partecipanti

ADESUD	EUROLAB
AGRIBIOECO	EUROQUALITY LAB
AGRIPARADIGMA	FRUTTAGEL
AGROBIOLAB	GREIT
ALMOLAB	LA LINEA VERDE
ALPHA ECOLOGIA	LABCAM ex C.C.I.A.A. di SV
BONASSISA	LABORATORIO BUCCIARELLI
BONDUELLE FRESCO ITALIA	LABORATORIO GIUSTO
CADIR LAB	MARINO
CHELAB PO ex SILLIKER	MOFLAB GLOBAL QUALITY
CHELAB TV	PH
CHEMISERVICE	R&C SCIENTIFICA
CHEMSERVICE	SIALAB ex CEFIT
D'ANIELLO	SICURAL ex FRUTTADORO
ECOCONTROL SUD	SYNLAB ex SETTIMELLI
EPTANORD	VASSANELLILAB ex ENOCENTRO
EUROFINS (CHEMICAL CONTROL)	WATER & LIFE

Scopo del test è quello di verificare l'applicabilità in routine delle metodiche analitiche adottate dai laboratori nelle loro attività.

2. Matrice

La matrice utilizzata per la preparazione del test è stata: spinaci. Il prodotto, d'origine italiana, è stato acquistato da un fornitore della provincia di Ferrara.

3. Preparazione della matrice

Sono stati omogeneizzati circa 4 kg di spinaci.

4. Verifica del contenuto di nitrati

Dall'intera quantità di prodotto, di cui al punto precedente, sono stati prelevati alcuni campioni elementari, sui quali è stata verificato il contenuto di nitrati. La concentrazione, in mg/kg di NO_3 , riscontrata all'analisi (media di 20 campioni) è pari a: 135 mg/kg di NO_3

5. Preparazione dei campioni incrementati

Gli spinaci, disponendo di un contenuto di nitrati sufficiente per il test, non sono stati addizionati di una soluzione salina di sodio nitrato.

La matrice, addizionata di borace, quale conservante, in ragione del 5% in peso, agitata meccanicamente per un tempo sufficiente a renderla omogenea, è stata successivamente suddivisa nei contenitori.

Su ognuno di questi è stata posta un'etichetta riportante la dicitura: PT NITRATI CAMPIONE TAL QUALE, matrice SPINACI, codice 2S17

6. Conservazione dei campioni

Prima di effettuare la spedizione, i campioni sono stati congelati e conservati in congelatore ad una temperatura al di sotto dei $-15 \pm 5^{\circ}\text{C}$, almeno per una notte. La verifica periodica della temperatura, attraverso un sistema a rete di data logger, avviene secondo l'istruzione operativa I 50602/LM "Taratura e utilizzo di strumenti di misura per la temperatura" del SGQ di Arpae.

7. Consegna dei test al corriere

La consegna dei campioni al corriere per la spedizione del 2° test, è avvenuta in data 12/06/2017. Durante il trasporto, i campioni test sono stati conservati con ghiaccio secco.

8. Riservatezza dei laboratori

I laboratori vengono identificati solo ed esclusivamente tramite un codice numerico.

I codici vengono attribuiti con un criterio casuale e consegnati al partecipante tramite e-mail.

Nel caso in cui i risultati del/i partecipante/i debbano essere comunicati a terzi, ciò avviene solo previa conoscenza e autorizzazione scritta del/i partecipante/i stesso.

Detta autorizzazione non è prevista nei casi in cui la richiesta provenga da organismi preposti dalla legge, tuttavia l'organizzatore è tenuto a darne comunicazione scritta al/ai partecipante/i.

9. Dati preliminari

Nella seguente tabella vengono riportati i dati preliminari del test: l'incremento teorico se effettuato, la concentrazione media rilevata dai laboratori M_{Lab} , con relativo coefficiente di variazione CV_{Lab} , il valore minimo rilevato dai laboratori min_{Lab} , il valore massimo rilevato dai laboratori Max_{Lab} , la concentrazione media rilevata da ARPA M_{ARPAE} , con relativo coefficiente di variazione CV_{ARPAE} .

Tabella 4: dati preliminari

Descrizione	i.t.	M_{Lab}	vm_{Lab}	VM_{Lab}	CV_{Lab}	M_{arpae}	CV_{arpae}	Camp. Inviati	Risultati pervenuti	
parametri	<i>mg/kg</i>	<i>mg/kg</i>	<i>mg/kg</i>	<i>mg/kg</i>	%	<i>mg/kg</i>	%	<i>n</i>	<i>n</i>	%
Nitrati	--	195	159	274	11.6	135	6.6	34	34	100

I dati considerati sono i dati tal quali ricevuti dai laboratori senza eliminazione di eventuali valori anomali grossolani ovvi

10. Ricevimento risultati ed informazioni dai laboratori

Alcune strutture hanno inviato richiesta di poter effettuare il test dopo il tempo consentito per oggettive situazioni lavorative. Lo stato di arrivo dei campioni ai laboratori ed i tempi di risposta sono riassunti nella seguente tabella. Riportiamo nel Grafico 1: tempo per effettuare il test e nel Grafico 2: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni il dettaglio di quanto indicato nella Tabella 5: riassunto informazioni dai laboratori.

Tabella 5: informazione dai laboratori

cod lab	Arrivo campione al laboratorio		Arrivo risultati				cod lab	Arrivo campione al laboratorio		Arrivo risultati			
	Data	stato	Data	Tot	fest	gg		Data	stato	Data	Tot	fest	gg
51	13 06 2017	ottimo	20 06 2017	7	2	5	415	12 06 2017	ottimo	21 06 2017	9	0	9
64	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	2	2	462	12 06 2017	buono	16 06 2017	4	2	2
76	14 06 2017	ottimo	20 06 2017	6	2	4	513	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	2	2
90	12 06 2017	ottimo	19 06 2017	7	0	7	528	13 06 2017	ottimo	20 06 2017	7	2	5
93	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	2	2	531	14 06 2017	ottimo	21 06 2017	7	2	5
100	13 06 2017	ottimo	22 06 2017	9	0	9	577	13 06 2017	ottimo	15 06 2017	2	0	2
125	12 06 2017	ottimo	06 07 2017	24	2	22	585	13 06 2017	buono	20 06 2017	7	0	7
127	13 06 2017	ottimo	20 06 2017	7	2	5	587	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	2	2
153	12 06 2017	ottimo	20 06 2017	8	2	6	593	12 06 2017	ottimo	15 06 2017	3	0	3
164	12 06 2017	buono	17 06 2017	5	0	5	603	12 06 2017	ottimo	19 06 2017	7	2	5
201	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	2	2	626	13 06 2017	ottimo	20 06 2017	7	0	7
275	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	2	2	640	14 06 2017	ottimo	20 06 2017	6	2	4
277	13 06 2017	ottimo	19 06 2017	6	2	4	658	12 06 2017	ottimo	20 06 2017	8	2	6
299	13 06 2017	ottimo	19 06 2017	6	2	4	661	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	2	2
306	13 06 2017	ottimo	19 06 2017	6	2	4	695	13 06 2017	ottimo	21 06 2017	8	2	6
313	13 06 2017	ottimo	20 06 2017	7	0	7	758	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	0	4
395	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	2	2	797	13 06 2017	ottimo	19 06 2017	6	0	6

Tabella 6: riassunto informazioni dai laboratori

INVIO CAMPIONI E STATO ALL'ARRIVO			ARRIVO RISULTATI DAI LABORATORI		
	n°	%	Giorni	n°	%
Campioni inviati	34		1	0	0
stato			2	10	29
ottimo	31	91	3	1	3
buono	3	9	4	6	18
scarso	0		5	6	18
			> 5	11	32
Moduli e informazioni ricevute	34	100	Risultati ricevuti	34	100

Legenda:

- *Invio campioni al Laboratorio*

✓ n° = numero laboratori che hanno ricevuto il campione con lo stato all'arrivo indicato

✓ % = stesso significato di n° espresso in percentuale

✓ stato all'arrivo: condizioni riguardanti lo stato di conservazione del campione all'arrivo

- *Arrivo risultati dal Laboratorio*

✓ giorni = numero di giorni impiegati dal laboratorio per effettuare il test

✓ n° = numero dei laboratori che hanno consegnato in quello spazio temporale

✓ % = percentuale dei laboratori che hanno consegnato in quello spazio temporale

Grafico 1: tempo in giorni per effettuare il test

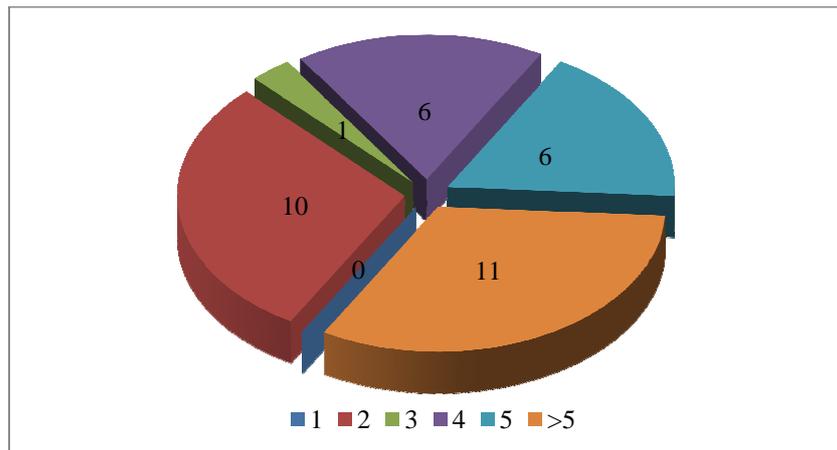
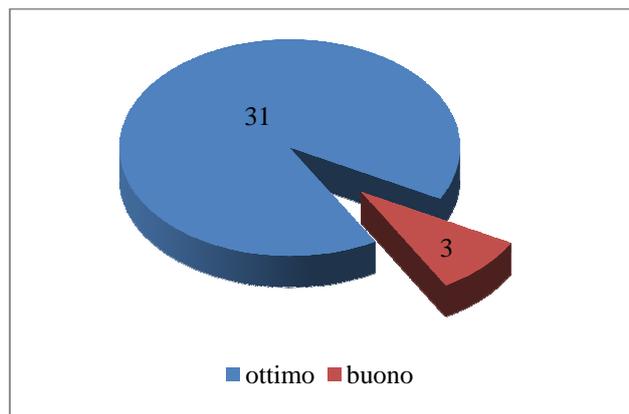


Grafico 2: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni



11. Valore assegnato della concentrazione

La media robusta dei valori inoltrati dai laboratori, con la sola esclusione di quelli ritenuti anomali grossolani ovvi costituisce il valore assegnato della concentrazione (vedi Tabella 7: valore assegnato della concentrazione).

Tabella 7: valore assegnato della concentrazione

Parametro	Unità di misura	Valore assegnato
Nitrati	mg/kg NO ₃	195

Legenda: cod lab. = codice laboratorio; tot = totale giorni impiegati per analizzare i campioni test; gg= giorni lavorativi impiegati per analizzare i campioni test

12. Verifica dell'omogeneità

Precedentemente alla spedizione, è stata verificata l'omogeneità dei campioni oggetto di test.

Su 10 campioni, scelti a caso sulla globalità, sono state pesate due aliquote (ripetizioni) sulle quali si è attivata la procedura analitica per la ricerca dei nitrati. I risultati ottenuti applicando i test statistici previsti dalla procedura SOP 017.005 3° edizione, unitamente al giudizio, sono raccolti nelle seguenti tabelle 8 e 9.

Sono state altresì condotte prove riguardanti la verifica della stabilità dei campioni.

I metodi/procedure di prova utilizzati sono raccolti nell'elenco dei metodi/procedure di prova che costituisce parte integrante del sistema di qualità del laboratorio.

Tabella 8: risultati delle analisi per la verifica dell'omogeneità

Descrizione parametro	Nitrati mg/kg NO ₃
Media (M_{arpae})	135
Mediana (m_{arpae})	135
num. misure (n)	20
gradi di libertà (gdl)	19
valore minimo (vm_{arpae})	121
valore massimo (VM_{arpae})	151
ds_{arpae}	9
dev. std. media (Sm_{arpae})	2
Varianza	81
CV_{arpae}	6,6
Precisione (P_{arpae})	9
L.F. $arpae$	4
$M_{arpae} + L.F._{arpae}$	139
$M_{arpae} - L.F._{arpae}$	134

Tabella 9: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Test /sostanza attiva	Secondo lo schema del FAPAS	Secondo "Il Controllo di qualità" di G.Calaresu - B.C.I. n° 43/1996 S6
Nitrati	suff. omog.	non diff.

Tabella 10: verifica stabilità A

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 2 1a analisi campione 3	giorno 2 2a analisi campione 4	MEDIA 2	(M2-M1)/ M1	σ	Giudizio
Nitrati	111,0	150,0	130,5	149,0	112,0	130,5	0,0	48,86	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

giorno 2 = trascorsi 2 giorni di parziale scongelamento dal giorno 1

Tabella 11: verifica stabilità B

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 2 1a analisi campione 5	giorno 2 2a analisi campione 6	MEDIA 2	(M2-M1)/ M1	σ	Giudizio
Nitrati	111,0	150,0	130,5	140,0	145,0	142,5	12,0	48,86	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

giorno 2 = trascorsi 10 gg dal ricevimento dell'ultimo risultato

13. Errori grossolani

Non sono stati evidenziati valori anomali dovuti ad errori grossolani.

Tabella 12: risultati dai laboratori

codice Laboratorio	Nitrati mg/kg NO3	Statistica		
		Parametri		Valori
51	182,7	Media Robusta	M _{Lab}	195
64	180	mediana	m _{Lab}	190
76	215			
90	191,1	num.misure	n	34
93	187			
100	185			
125	200	Gradi libertà (n-1)	gdl	33
127	214			
153	210	Valore minimo	vm	159
164	187	Valore massimo	VM	274
201	219			
275	195	Dev. Standard AlgA	AlgA STD	21.51
277	168			
299	195	Dev. Standard AlgA 25%		48.86
306	200			
313	210	Dev. standard	d.s.	22.63
395	215			
415	168	Dev. standard media	Sm	3.88
462	177			
513	195	Varianza	V	512
528	159			
531	184	Coeff. Variazione	CV	11.6
577	191			
585	186	Accuratezza (it)	Acc. _{it}	195
587	170			
593	178	Precisione	P	22.63
603	188,0			
626	230,0			
640	184			
658	185			
661	274			
695	223			
758	184			
797	230			

Grafico 3: nitrati

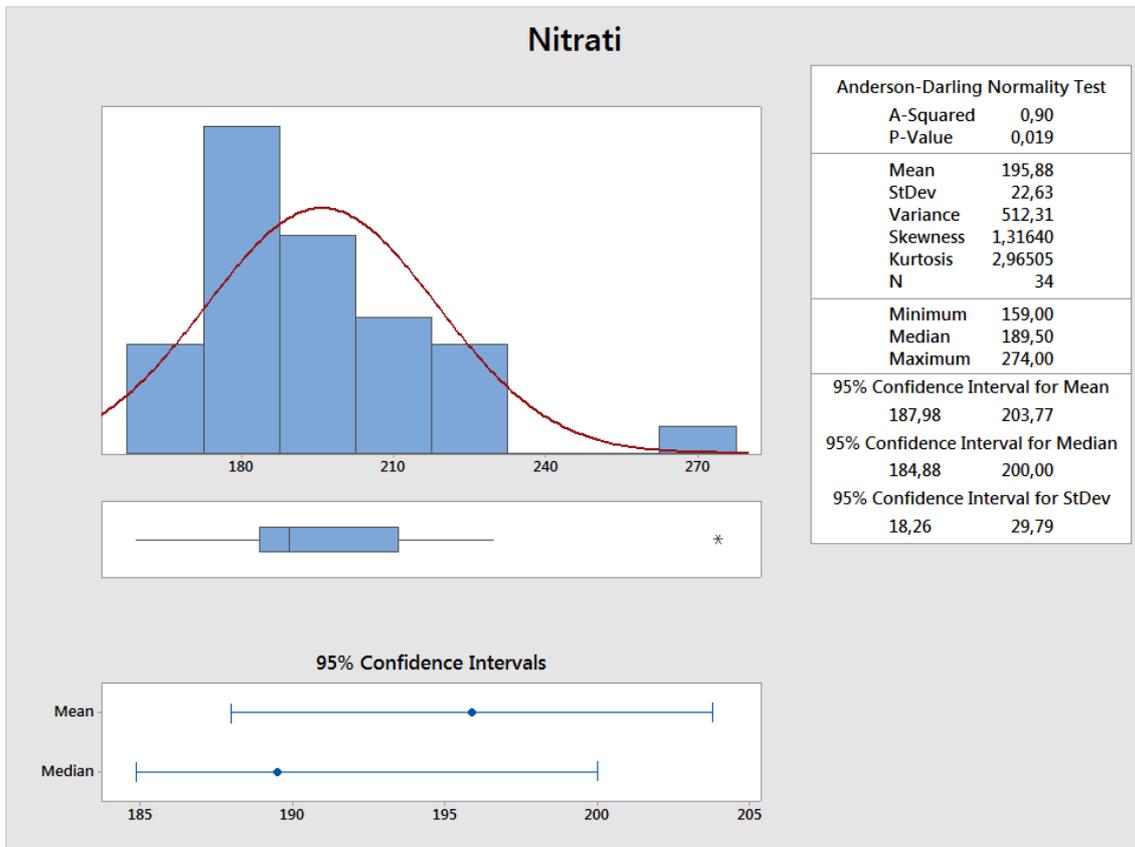


Tabella 13: z-score

laboratorio	tenore in nitrati	z-score	giudizio
51	182,7	-0,26	Soddisf
64	180	-0,32	Soddisf
76	215	0,40	Soddisf
90	191,1	-0,09	Soddisf
93	187	-0,17	Soddisf
100	185	-0,21	Soddisf
125	200	0,09	Soddisf
127	214	0,38	Soddisf
153	210	0,30	Soddisf
164	187	-0,17	Soddisf
201	219	0,48	Soddisf
275	195	-0,01	Soddisf
277	168	-0,56	Soddisf
299	195	-0,01	Soddisf
306	200	0,09	Soddisf
313	210	0,30	Soddisf
395	215	0,40	Soddisf
415	168	-0,56	Soddisf
462	177	-0,38	Soddisf
513	195	-0,01	Soddisf
528	159	-0,75	Soddisf
531	184	-0,23	Soddisf
577	191	-0,09	Soddisf
585	186	-0,19	Soddisf
587	170	-0,52	Soddisf
593	178	-0,36	Soddisf
603	188,0	-0,15	Soddisf
626	230,0	0,71	Soddisf
640	184	-0,23	Soddisf
658	185	-0,21	Soddisf
661	274	1,61	Soddisf
695	223	0,56	Soddisf
758	184	-0,23	Soddisf
797	230	0,71	Soddisf

Grafico 4: z score

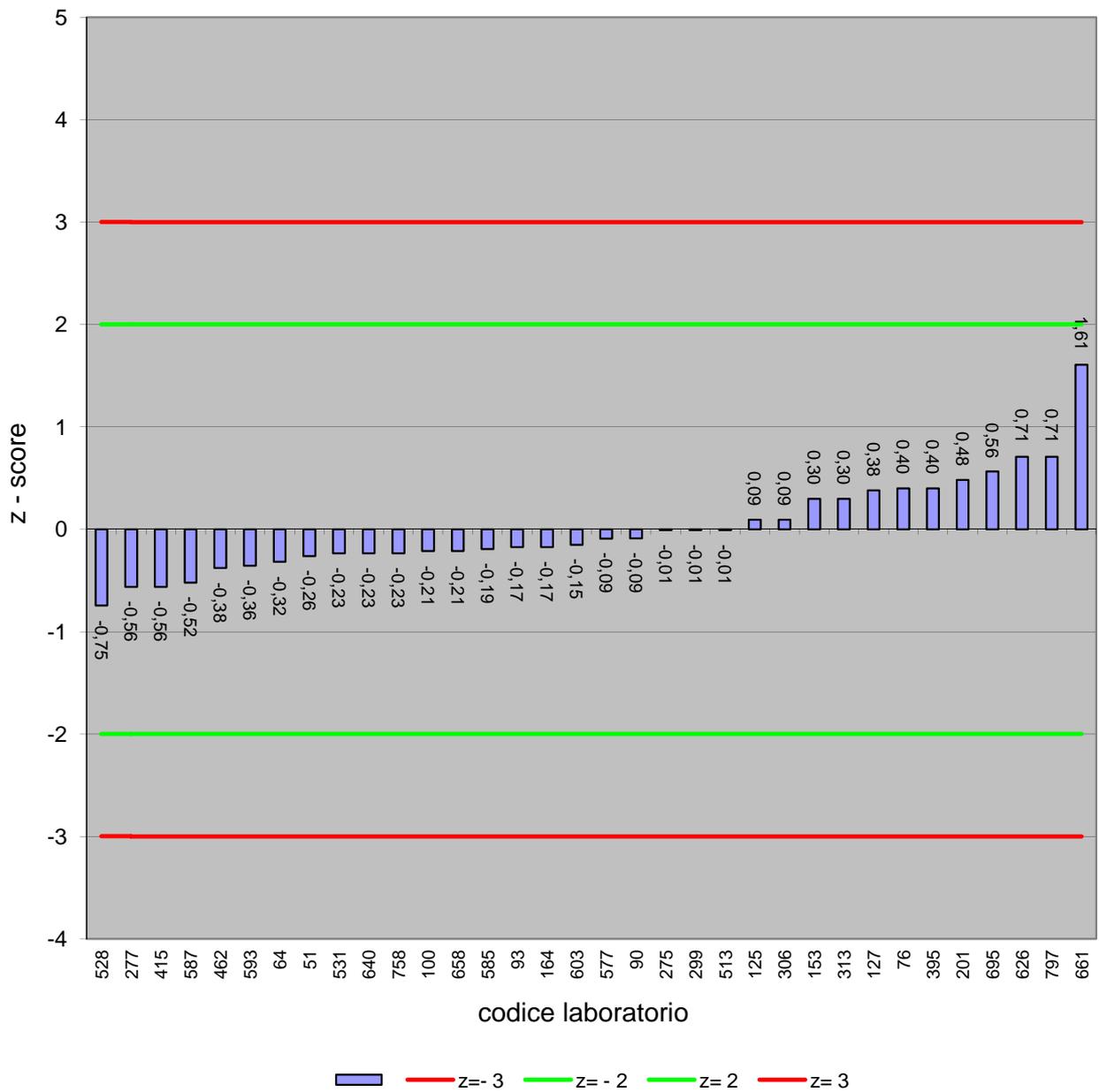


Tabella 14: valutazione complessiva del test

Riassunto dei giudizi	RSZ	
	n° Laboratori	% lab
Soddisfacente	34	100
Non soddisfacente	0	0
Totale laboratori	34	100

13. Commento ai risultati e confronto con gli altri test

A partire dal 1997, riportamo il riassunto dei valori veri assegnati, dei prodotti utilizzati nel test, del numero dei laboratori partecipanti e con z-score soddisfacenti:

Tabella 15: Concentrazione, numero laboratori partecipanti e con z-score soddisfacenti

codice	matrice	conc	Lab partecipanti	Lab con z-score sodd.	
Test	tipo	mg/kg NO3	n°	n°	%
set-97		1214	18	12	67
1TNO3-1998	actinidia	2319	22	17	77
2TNO3-1998	pomodoro	1040	25	19	76
3TNO3-1998	pera	944	27	21	78
1TNO3-1999	actinidia	1794	28	23	82
2TNO3-1999	zucchino	471	28	24	86
3TNO3-1999	pera	791	30	23	77
1TNO3-2000	pomodoro	323	33	29	88
2TNO3-2000	fragola	1763	31	28	90
3TNO3-2000	mela	1469	33	27	82
1TNO3-2001	actinidia	2417	38	29	76
2TNO3-2001	fragola	1788	35	25	71
3TNO3-2001	uva	500	33	26	79
1TNO3-2002	mela	1200	48	36	75
2TNO3-2002	fragola	681	40	29	73
3TNO3-2002	albicocca	808	40	32	80
1S - 03	actinidia	1013	46	35	76
2S - 03	pomodoro	705	46	26	62
3S - 03	pera	649	37	23	62
1S - 04	lattuga	827	46	36	86
1S - 05	lattuga	1828	46	24	65
2S - 05	lattuga	354	44	28	64
3S - 05	radicchio	324	45	36	80
1S - 06	rucola	1930	39	28	72
2S - 06	radicchio	375	42	33	79
1S - 07	rucola	3977	42	38	91
2S - 07	lattuga (i)	642	45	45	100
1S - 08	lattuga	929	40	32	80
2S - 08	lattuga	966	40	35	88
1S - 09	rucola	1727	44	30	68
2S - 09	prezzemolo	567	44	39	88.6
1S - 13	lattuga	2562	35	35	100
2S - 13	cavolo cappuccio	879	35	34	97.1
3S - 13	sedano	584	33	31	93.9
1S -14	lattuga	639	40	39	97.5
2S -14	radicchio	835	36	33	92.0
3S -14	lattuga	509	38	33	86.8
1S -15	lattuga	226	38	31	81.6
2S -15	lattuga	751	38	33	86.8
3S -15	lattuga	615	38	34	89.5
1S-16	lattuga	658	39	35	89,7
2S-16	lattuga	853	40	37	92,5
3S-16	lattuga	545	39	35	92,1
1S-17	lattuga	454	35	35	100
2S-17	spinaci	195	34	34	100

(i): con adeguamento dei risultati per effetto della differenza fra il valore riscontrato all'analisi per la verifica dell'omogeneità ed il valore assegnato della concentrazione

14. Risultati e livello di concentrazione

Nel Grafico 6 è riportato l'andamento della percentuale di laboratori con risultati soddisfacenti, in funzione del livello di concentrazione di nitrati espresso come mg/kg di NO_3 . La retta, in rosso, ne indica la tendenza.

Grafico 5: % laboratori con risultati soddisfacenti e livello di concentrazione

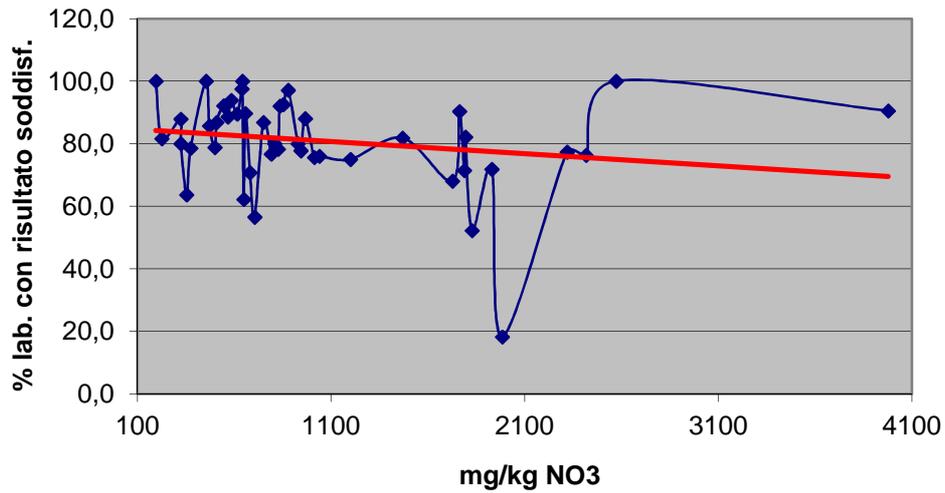
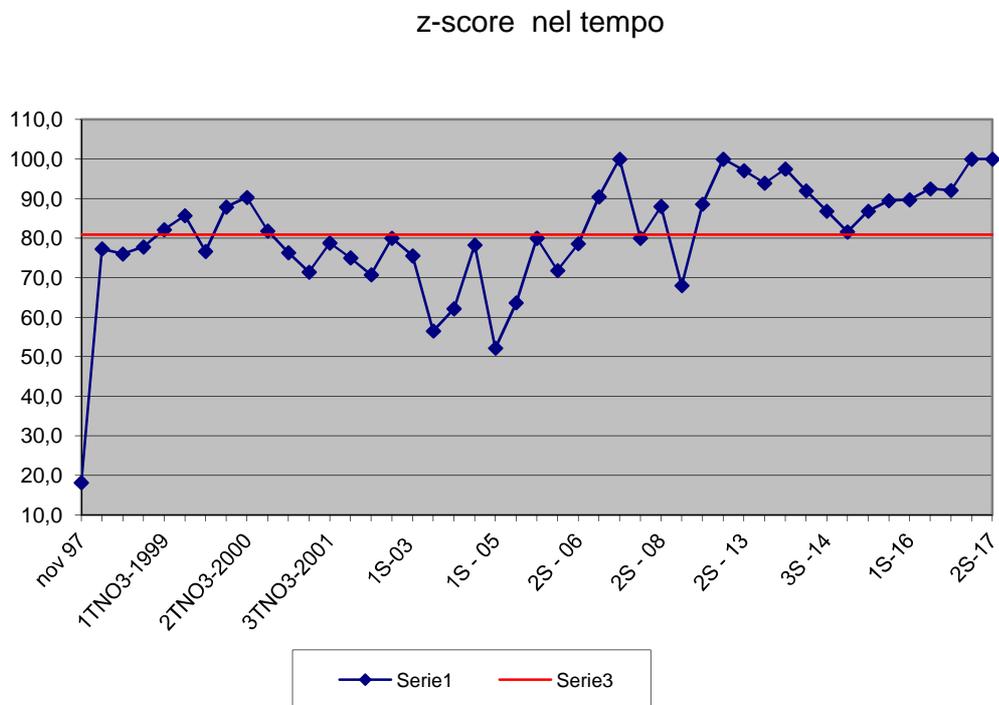


Grafico 6: risultati espressi attraverso la % dei laboratori con z-score soddisfacenti



15. Statistica

Errori qualitativi - falsi negativi-falsi positivi

Si definisce falso negativo una sostanza attiva presente nel test, analizzata e non rilevata, a cui corrisponde un LOQ minore del valore assegnato; viene considerata NR, corrisponde ad uno z-score pari a 5.

Si definisce falso positivo una sostanza attiva non presente nel test, ma rilevata; corrisponde ad uno z-score pari a 5.

Una sostanza attiva presente nel test, analizzata e non rilevata a cui corrisponde un LOQ maggiore del valore assegnato viene considerata ND, non corrisponde ad alcun z-score.

Una sostanza attiva presente nel test e non analizzata viene considerata ND, non corrisponde ad alcun z-score.

Valore assegnato

Data la tipologia di oggetti da valutare, è ritenuto adeguato l'approccio statistico dell' "Algoritmo A" presente nell'Annex C della ISO 13528:2015

Alla popolazione di dati dei partecipanti ottenuta per ogni sostanza attiva presente nel PT si applicano le seguenti regole:

- eliminazione dei valori anomali grossolani ovvi, come: unità di misura scorrette o utilizzo errato dei decimali;
- valutazione della distribuzione simmetrica con MINITAB 17;
- calcolo del valore assegnato utilizzando la statistica robusta, come descritto nell'Annex C della ISO13258:2005, attraverso l'algoritmo A, corrispondente alla media robusta;
- calcolo della deviazione standard "fit for purpose" corrispondente al 25% della media robusta, così come riportato nell'articolo del "*Journal of Agricultural and Food Chemistry*", 2011, 59(14), 7609-7619.

z-score

Viene calcolato il parametro z-score attraverso la relazione matematica:

$$Z = \frac{x_i - X}{\sigma}$$

dove:

- x_i : costituisce il valore riscontrato dal laboratorio per ciascuna sostanza attiva
- X : rappresenta il valore di concentrazione assegnato ossia la migliore stima del valore vero dell'analita
- δ rappresenta la deviazione standard:

Lo z-score viene interpretato come segue:

$ z \leq 2$	soddisfacente
$2 < z < 3$	discutibile
$ z \geq 3$	insoddisfacente

Parametri statistici di interesse

Anderson Darling A²:

Il test di Anderson-Darling può essere applicato a qualsiasi distribuzione.

Di seguito sono riportate tabelle utili alla valutazione della distribuzione normale e lognormale.

A ² _{crit}	0.631	0.752	0.873	1.035
p-Value	0.1	0.05	0.025	0.01

Per le distribuzioni normali e lognormali, la statistica di prova A² viene calcolata da

$$AD = -n - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (2i - 1) [\ln F(X_i) + \ln(1 - F(X_{n-i+1}))]$$

dove:

n rappresenta la dimensione del campione;

F(x) rappresenta una funzione di ripartizione che restituisce la probabilità cumulativa associata alla funzione.

i rappresenta l'iesimo campione

<http://www.statisticshowto.com/anderson-darling-test/>

P-Value:

Il P-value è un parametro in grado di discriminare un'ipotesi nulla, H₀, da quella alternativa H₁ (verifica d'ipotesi). Viene accettato generalmente come soglia discriminante un p-value di 0.05. Ad esempio l'ipotesi nulla H₀ = 0: la distribuzione è normale; ipotesi alternativa H₁ ≠ 0: la distribuzione è non normale. Se il p-value > 0.05 accetto l'ipotesi nulla cioè la distribuzione è normale. Se il p-value < 0.05 rifiuto l'ipotesi nulla, cioè la distribuzione è non normale.

Skewness:

Il grado in cui un set di dati non è simmetrico. L'inclinazione può aiutare a stabilire una comprensione iniziale dei dati.

Distribuzioni simmetriche: i dati diventano più simmetrici, il suo valore di inclinazione si avvicina allo zero. I dati normalmente distribuiti, per definizione, presentano una relativamente piccola inclinazione. Ma la mancanza di inclinazione da sola non implica la normalità.

Distribuzioni posteriori o giuste: dati inclinati positivi o inclinati, sono così chiamati perché la "coda" dei punti di distribuzione a destra e perché il valore di inclinazione è maggiore di 0 (o positivo).

Distribuzioni spinte negative o sinistra: dati inclinati a sinistra o negativi (i punti di distribuzione della distribuzione si trovano a sinistra e producono un valore di inclinazione negativa).

Kurtosis:

Il grado a cui viene raggiunto il picco di un set di dati. Kurtosis può aiutare a stabilire una comprensione iniziale dei dati. È possibile valutare la Kurtosis visivamente attraverso un grafico (come un istogramma) o matematicamente attraverso la statistica del valore di Kurtosis.

Distribuzione normale: i dati normalmente distribuiti stabiliscono la linea di base della Kurtosis: non troppo piatta, non troppo picco. I dati che hanno seguito una distribuzione normale presentano un valore di Kurtosis tendente a 0. Poiché la Kurtosis significativa indica che i dati non sono normali.

Dati saldamente picchiati: una distribuzione con un picco più nitido del picco normale avrà un valore positivo di Kurtosis.

Dati piatti alti: una distribuzione con un picco piatto rispetto alla normale avrà un valore di Kurtosis negativo

Legenda

Media (M)

La media aritmetica di una serie di n valori (x_i) viene calcolata sommando tutti i dati ottenuti e dividendo per il numero degli stessi.

$$M = \frac{\sum x_i}{n}$$

Scarto

Differenza fra ciascun risultato del laboratorio e il valore vero assegnato (M_{10}).

Scarto quadratico medio

Radice quadrata della media dei quadrati degli scarti dalla media aritmetica.

Valore minimo (vm)

Il numero più piccolo della serie di valori presentata dai laboratori.

Valore Massimo (VM)

Il valore massimo della serie di valori presentata dai laboratori.

Deviazione standard (d.s.)

Misura della dispersione di una serie di osservazione. Si calcola dalla seguente relazione:

$$d.s. = \sqrt{\frac{\sum (x_i - M)^2}{n - 1}}$$

Deviazione standard media (S.m.)

E' la deviazione standard diviso la radice quadrata delle n misure.

Varianza (V)

E' il quadrato dello scarto quadratico medio.

Coefficiente di variazione

Costituisce la rappresentazione percentuale della varianza rispetto alla deviazione standard

Accuratezza (Acc.)

E' il grado di concordanza fra il valore medio e il valore vero.

Precisione (P)

Rappresenta l'accordo di una serie di risultati fra loro.

Solitamente viene espressa in termini di deviazione dei risultati dalla loro media aritmetica.

16. Riferimenti

- UNI CEI ISO/IEC 17043:2010 requisiti generali per proficiency testing
- ISO 13528: 2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison
- I50471/FE Linea guida per l'utilizzo del programma MINITAB 17 per elaborazioni previste nella validazione delle procedure o metodi di prova
- Journal of Agricultural and Food Chemistry", 2011, 59(14), 7609-7619.

Hanno collaborato alla realizzazione del test:

- ✓ per la parte preparativa: A. Carioli, A. Tieghi
- ✓ per la parte organizzativa, elaborazione statistica e stesura: M. Morelli; A. Carioli; A. Tieghi