



PT Nitrati:
3a sessione test nitrati
anno 2019

Redazione	Angela Carioli Alessandro Tieghi
Coordinatore	RSSLM/Marco Morelli <i>Morelli</i>
Organizzatore	Per RDLM/Leonella Rossi <i>Morelli</i>

Arpae - Agenzia regionale per la prevenzione, l'ambiente e l'energia dell'Emilia-Romagna

Sede legale Via Po 5, 40139 Bologna | tel 051 6223811 | PEC dirgen@cert.arpa.emr.it | www.arpae.it | P.IVA 04290860370

Sezione di Ferrara Via Bologna 534, 44124 Ferrara | tel 0532 234811 | PEC aoofoe@cert.arpa.emr.it | www.arpae.it |

Indice

Premessa	4
1. Introduzione	6
2. Riservatezza	6
3. Matrice	6
4. Preparazione della matrice	6
5. Verifica del contenuto di nitrati	6
6. Preparazione dei campioni incrementati	7
7. Conservazione dei campioni	7
8. Consegna dei test al corriere	7
9. Dati preliminari	7
10. Ricevimento risultati ed informazioni dai laboratori	7
11. Valore assegnato della concentrazione e std dev 12%	10
12. Verifica dell'omogeneità e stabilità	10
13. Commento ai risultati e confronto con gli altri test	15
14. Risultati e livello di concentrazione	17
15. Statistica	18
16. Appelli o Reclami	23
17. Oggetti residui	23
18. Riferimenti	23

Tabelle

<i>Tabella 1: tenori massimi di nitrati in prodotti vegetali freschi e trasformati – Reg. UE 1258/2011</i>	5
<i>Tabella 2: alcuni aspetti del test</i>	5
<i>Tabella 3: laboratori partecipanti</i>	6
<i>Tabella 4: dati preliminari</i>	7
<i>Tabella 5: riassunto informazioni dai laboratori</i>	8
<i>Tabella 6: valore assegnato della concentrazione e std dev 12%</i>	10
<i>Tabella 7: risultati delle analisi per la verifica dell'omogeneità</i>	10
<i>Tabella 8: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità</i>	10
<i>Tabella 9: verifica stabilità A</i>	11
<i>Tabella 10: verifica stabilità B</i>	11
<i>Tabella 11: Errori grossolani</i>	11
<i>Tabella 12: risultati dai laboratori tal quali</i>	12
<i>Tabella 13: z-score</i>	14
<i>Tabella 14: valutazione complessiva del test</i>	15
<i>Tabella 15: Concentrazione, numero laboratori partecipanti e con z-score soddisfacenti</i>	16

Grafici

<i>Grafico 2: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore</i>	9
<i>Grafico 3: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo</i>	9
<i>Grafico 4: nitrati</i>	13
<i>Grafico 5: nitrati</i>	13
<i>Grafico 6: z score</i>	15
<i>Grafico 7: % laboratori con risultati soddisfacenti e livello di concentrazione</i>	17
<i>Grafico 8: risultati espressi attraverso la % dei laboratori con z-score soddisfacenti</i>	17

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.

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

Da anni la sede secondaria di Ferrara del laboratorio multisito di ARPAE Emilia-Romagna 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.

Si evidenzia che ARPAE ha concluso, con esito positivo, il percorso per conseguire l'accreditamento come proficiency test provider (PTP), nel rispetto della norma UNI CEI ISO/IEC 17043:2010.

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	03/10/2019
Data di consegna campioni al corriere	14/10/2019
Corriere utilizzato	Traser
Campioni (incrementati e bianco) confezionati con	ghiaccio secco
Numero campioni preparati	66
Numero campioni bianchi	--
Numero laboratori cui è stato inviato il test	37
Numero laboratori che hanno fornito le analisi	37 (pari a 100%)
Elenco dei laboratori che hanno partecipato al test	Tabella 3: laboratori partecipanti
Matrice utilizzata	lattughe

1. Introduzione

La sede secondaria di Ferrara del laboratorio multisito di ARPAE Emilia-Romagna ha preparato nel mese di ottobre il terzo test sui nitrati dell'anno 2019. Il test è stato inviato a 37 laboratori di cui alla Tabella 3: laboratori partecipanti.

Tabella 3: laboratori partecipanti

ADESUD	ECOCONTROL SUD
AGRIBIOECO	EPTANORD
AGRIPARADIGMA RA	EUROFINS
AGRIPARADIGMA SR	EUROLAB
AGROBIOLAB	EUROQUALITY LAB
AGROLAB ITALIA	FRUTTAGE
ALPHA ECOLOGIA	GREIT
BIOCHEMIELAB	LA LINEA VERDE
BONASSISA	LABCAM
BONDUELLE FRESCO ITALIA	LABORATORIO GIUSTO
BUCCIARELLI LABORATORIO	MARINO
CADIR LAB	PH
CHELAB TV	SAMER c/o C.C.I.A.A. DI BA
CHEMISERVICE	SIALAB
CHEMSERVICE	SICURAL
CHI.BI.LAB	SYNLAB
CONSORZIO GLOBAL QUALITY MOFLAB	VASSANELLILAB
D'ANIELLO	WATER & LIFE
DIPARTIMENTO INGRASSIA - UNICT	

2. Riservatezza

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

I codici vengono attribuiti con un criterio casuale e comunicati al partecipante al momento della condivisione del Foglio di Google per la trasmissione dei risultati.

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

3. Matrice

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

4. Preparazione della matrice

Utilizzando il Mod. 2 dell'I40401/PT "Preparazione matrice nitrati" è stata definita la massa di prodotto omogeneizzato necessario per confezionare gli oggetti.

5. 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 verificata la concentrazione di nitrati. La concentrazione, in mg/kg di NO_3 , riscontrata all'analisi (media di 20 campioni) è pari a: 720 mg/kg di NO_3 .

6. Preparazione dei campioni incrementati

Le lattughe, disponendo di un contenuto di nitrati sufficiente per il test, non sono state addizionate 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 LATTUGHE, codice 3S19

7. Conservazione dei campioni

Prima di effettuare la spedizione i campioni sono stati congelati e conservati in freezer, ad una temperatura di $-15 \pm 5^{\circ}\text{C}$, almeno per una notte. Il controllo della temperatura avviene attraverso un sistema a rete di data logger, tarato e gestito nell'ambito del SGQ di ARP AE, secondo le istruzioni operative I50602/LM "Taratura e utilizzo di strumenti di misura per la temperatura" e I50604/FE "Data logger per i frigoriferi e i congelatori: utilizzo e scarico dei dati".

8. Consegna dei test al corriere

La consegna dei campioni al corriere per la spedizione avvenuta in data 14/10/2019.

Durante il trasporto, i campioni test sono stati conservati con ghiaccio secco.

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} , il valore minimo rilevato dai laboratori vm_{Lab} , il valore massimo rilevato dai laboratori VM_{Lab} , e la concentrazione media rilevata da ARP AE $M_{\text{ARP AE}}$.

Tabella 4: dati preliminari

Descrizione	i.t.	M_{Lab}	vm_{Lab}	VM_{Lab}	M_{arpae}	Camp. Inviati	Risultati pervenuti	
parametri	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	n	n	%
Nitrati	--	1003	835	1119	720	37	37	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

In conformità al punto 4.6.1.2 della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010 viene individuata una data univoca per la consegna dei risultati. Per il 3S19 Nitrati è stata individuata come dead line il 08/11/2019.

Per la trasmissione dei risultati, con ogni partecipante viene condiviso uno specifico Foglio di Google che riporta il codice identificativo del laboratorio. Come stabilito nella I40441/PT "Piano statistico prove valutative interlaboratorio", i risultati sono stati inseriti direttamente dai partecipanti utilizzando i Fogli di Google precedentemente citati. Al momento della dead line viene tolta la condivisione e la possibilità di modifica. Analogamente, viene inserito direttamente dai partecipanti, lo stato dei campioni all'arrivo ed il tempo impiegato per la consegna. Tale informazione è riassumibile nella Tabella 5: riassunto informazioni dai laboratori.

Nel Grafico 2: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore e nel Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo il dettaglio di quanto indicato in tabella.

Tabella 5: riassunto informazioni dai laboratori

INVIO CAMPIONI E STATO ALL'ARRIVO			TEMPO PER IL TRASPORTO (IN ORE)		
	<i>n°</i>	<i>%</i>	<i>ore</i>	<i>n°</i>	<i>%</i>
Campioni inviati	37				
			< 24	13	35
ottimo	37	100	24	20	54
buono	0	0	48	3	8
scarso	0	0	72	1	3
Dato non fornito	0	0	> 72	0	0
			Dato non fornito	0	0
Moduli	37	100	Risultati	37	100

Legenda:

- *Invio campioni al Laboratorio*

- ✓ *n°* = numero di laboratori che hanno ricevuto il campione con lo stato all'arrivo indicato
- ✓ *%* = numero di laboratori che hanno ricevuto il campione con lo stato all'arrivo indicato, espresso in percentuale rispetto al numero di campioni inviati
- ✓ stato all'arrivo = condizioni di conservazione del campione all'arrivo
ottimo: congelato in presenza di ghiaccio secco
buono: senza ghiaccio secco, ma in buone condizioni
scarso: scongelato

- *Tempo per il trasporto*

- ✓ *ore* = numero di ore impiegate per consegnare i campioni presso i laboratori.
- ✓ *n°* = numero dei laboratori che hanno ricevuto il test nelle ore indicate
- ✓ *%* = numero dei laboratori che hanno ricevuto il test nelle ore indicate, espresso in percentuale rispetto al numero di campioni inviati.

Grafico 1: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore

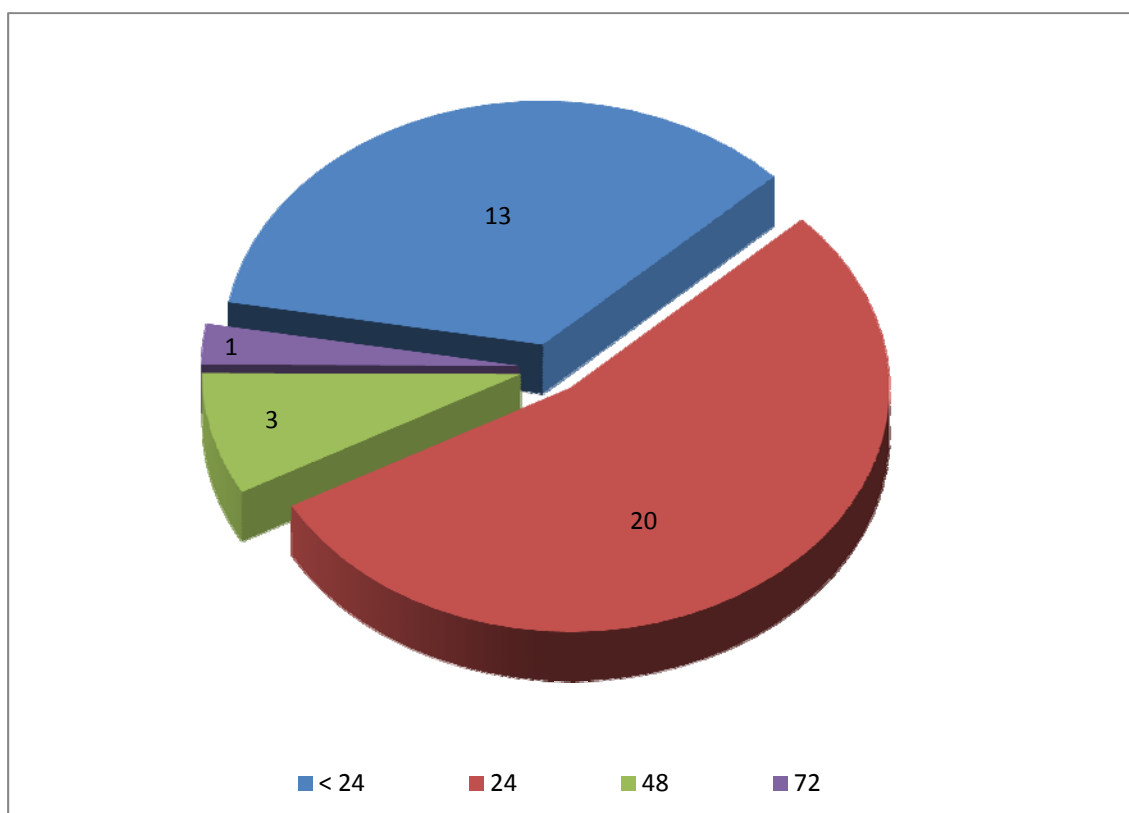
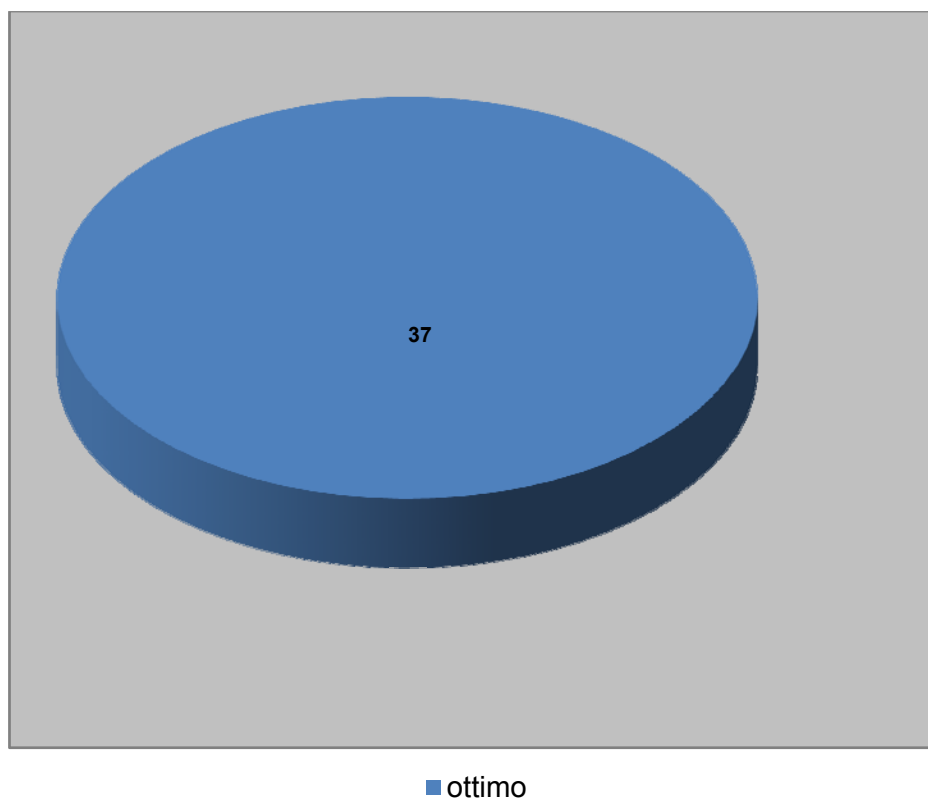


Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo



11. Valore assegnato della concentrazione e std dev 12%

La seguente tabella riassume le informazioni inerenti al valore vero assegnato, ottenuto dalla media robusta, calcolata con l'Algoritmo A, dei risultati dei laboratori, con l'esclusione dei soli valori anomali grossolani ovvi, la deviazione standard pari al 12% del valore assegnato e il criterio adottato per la valutazione della performance in base alla relazione tra l'incertezza associata al parametro e la deviazione standard del PT.

Trattandosi di valori di consenso si ritiene ininfluenza la descrizione della riferibilità metrologica.

Tabella 6: valore assegnato della concentrazione e std dev 12%

Parametro	Unità di misura	Valore assegnato	std dev 12%	$U_{(xPT)}$	$U_{(xpt)} > 0.3\sigma_{PT}$	metodo di valutazione
Nitrati	mg/kg NO_3	1003	120	9.18	no	z-score

12. Verifica dell'omogeneità e stabilità

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

Su 10 oggetti, scelti a caso sulla globalità, e' stata eseguita, in doppio, l'analisi utilizzando il metodo accreditato UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005. Ai dati ottenuti vengono applicati i test statistici previsti dalla Norma ISO 13528:2015; i risultati, unitamente al giudizio, sono raccolti nelle seguenti tabelle 7 e 8.

Sono state altresì condotte prove riguardanti la verifica della stabilità dei campioni. Ai dati ottenuti vengono applicati i test statistici previsti dalla Norma ISO 13528:2015; i risultati, unitamente al giudizio, sono raccolti nelle seguenti tabelle 9 e 10.

Tabella 7: risultati delle analisi per la verifica dell'omogeneità

Descrizione parametro	Nitrati mg/kg NO_3
Media (M_{arpae})	720
Mediana (m_{arpae})	709
num. misure (n)	20
gradi di libertà (gdl)	19
valore minimo (vm_{arpae})	633
valore massimo (VM_{arpae})	839
ds_{arpae}	51.9
dev. std. media (Sm_{arpae})	11.60
Varianza	2689

Tabella 8: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Descrizione s.a.	Nitrati
S_w	57.2
S_s	0.00
σ_{omo}	108
Valore di controllo $0.3 \sigma_{omo}$	32.4
$S_s \leq 0.3 \sigma_{omo}$	Pass

Legenda:

S_w : scarto tipo fra le due prove dello stesso campione

S_s : scarto tipo fra le prove delle ripetizioni dei campioni

σ_{omo} : deviazione standard delle prove di omogeneità

Tabella 9: 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	σ	Giudizio
nitrati	722	769	746	678	658	668	78	120	Fail

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione
giorno 2 = trascorsi 2 giorni di parziale scongelamento dal giorno 1

Tabella 10: verifica stabilità B

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 3 1a analisi campione 5	giorno 3 2a analisi campione 6	MEDIA 2	M2-M1	σ	Giudizio
nitrati	722	769	746	708	657	683	63	120	Fail

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione
giorno 2 = trascorsi 10 gg dal ricevimento dell'ultimo risultato

In base alla Nota 1 del punto 7.7.3 della norma ISO 13528:2015, a fronte del giudizio di instabilità, per la valutazione delle performances dei partecipanti, viene calcolato z'-score.

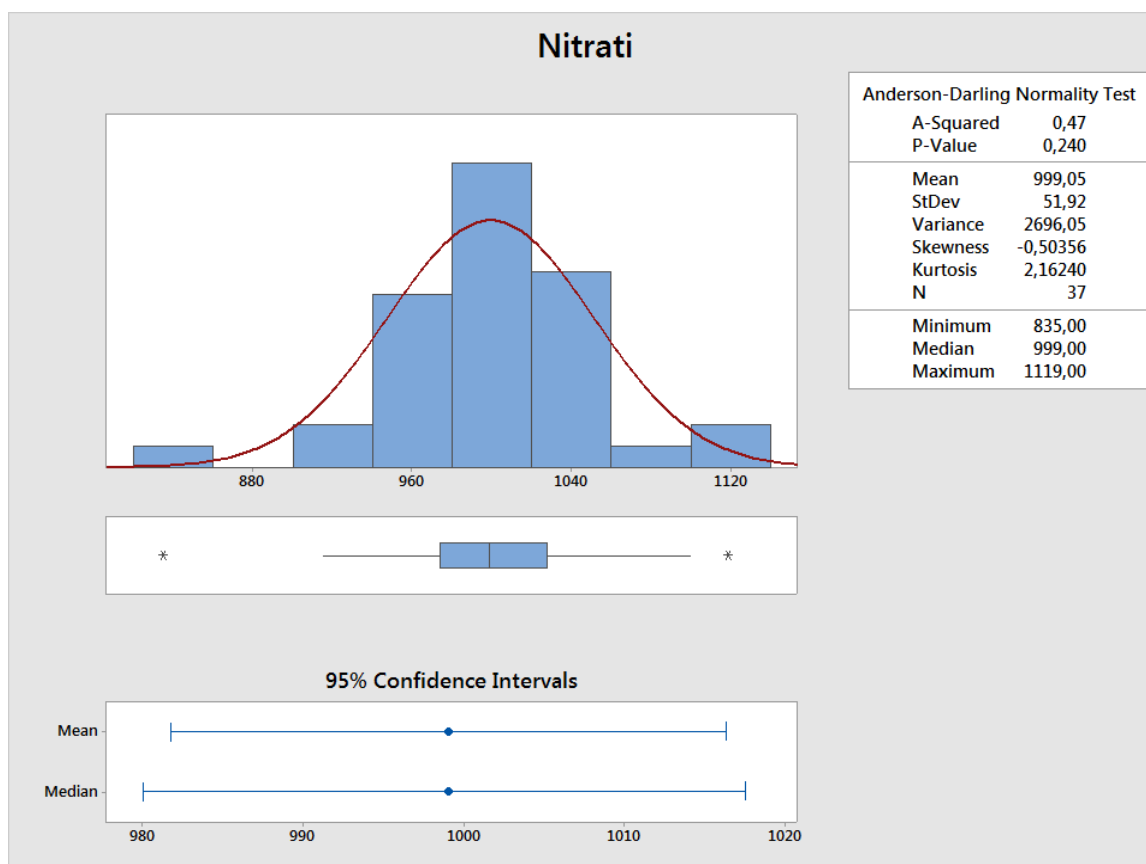
Tabella 11: Errori grossolani

Non sono presenti valori corrispondenti ad errori grossolani

Tabella 12: risultati dai laboratori tal quali

codice Laboratorio	Nitrati mg/kg NO ₃	Statistica		Valori
		Parametri		
		Media Robusta	X* _{Lab}	1003
119	1018	mediana	m _{Lab}	999
134	992			
160	915			
163	1010			
165	990	num.misure	n	37
178	979			
197	989			
228	970			
234	1010	gradi libertà (n-1)	gdl	36
275	1046			
277	980			
291	978			
323	1020	n° lab. con nr		0
366	1060			
376	1023			
485	970			
490	1011	Valore minimo	vm	835
558	1057			
571	980			
598	1035			
647	1050	Valore massimo	VM	1119
655	915			
724	947			
727	980			
728	999.0	Dev. Standard robusta	S*	44.7
731	1050			
755	1027			
765	1028			
775	990	Dev. Standard 12%		120
791	835			
801	1119			
828	954			
837	1013	Dev. standard media	Sm	8.54
867	950			
901	1007			
946	1100			
960	968	Varianza	V	2696
		Incertezza associata al PT	u _(XPT)	

Grafico 3: nitrati



Dall'analisi delle frequenze dei risultati si assume che la distribuzione sia unimodale.

Grafico 4: nitrati

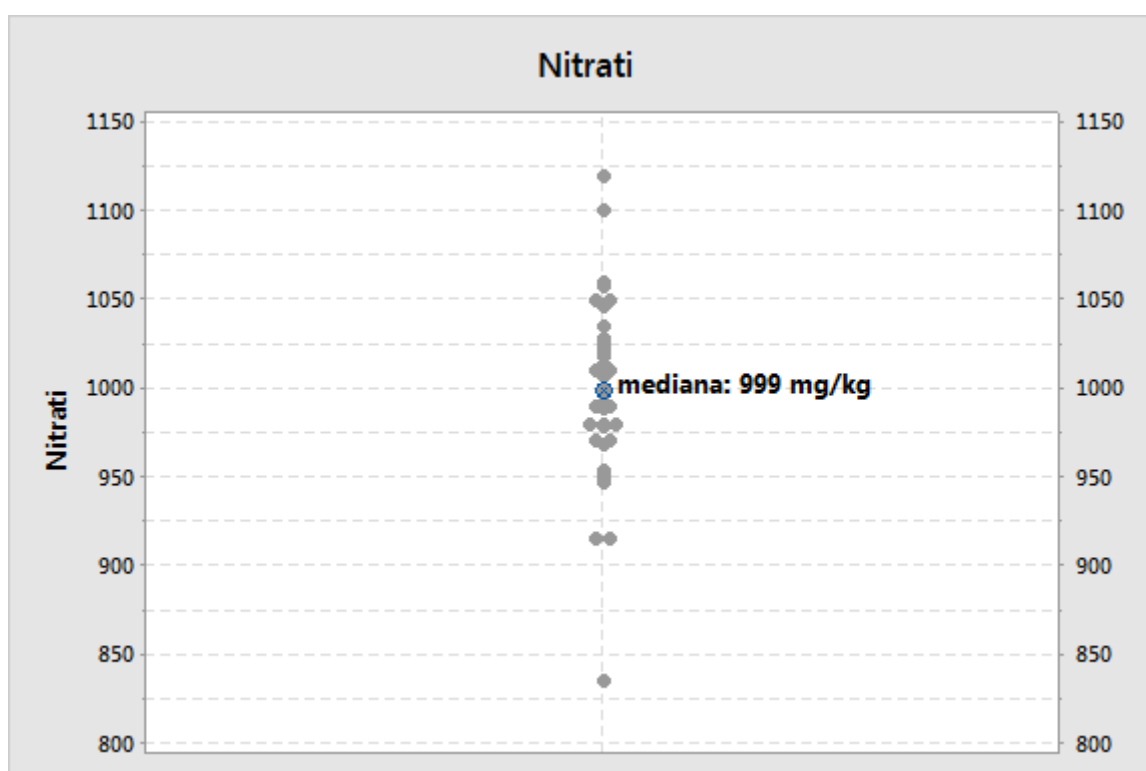


Tabella 13: z-score

laboratorio	tenore in nitrati	z-score	Valutazione
119	1018	0.15	Soddisf
134	992	-0.07	Soddisf
160	915	-0.71	Soddisf
163	1010	0.08	Soddisf
165	990	-0.09	Soddisf
178	979	-0.18	Soddisf
197	989	-0.10	Soddisf
228	970	-0.25	Soddisf
234	1010	0.08	Soddisf
275	1046	0.38	Soddisf
277	980	-0.17	Soddisf
291	978	-0.19	Soddisf
323	1020	0.16	Soddisf
366	1060	0.49	Soddisf
376	1023	0.19	Soddisf
485	970	-0.25	Soddisf
490	1011	0.09	Soddisf
558	1057	0.47	Soddisf
571	980	-0.17	Soddisf
598	1035	0.29	Soddisf
647	1050	0.41	Soddisf
655	915	-0.71	Soddisf
724	947	-0.44	Soddisf
727	980	-0.17	Soddisf
728	999.0	-0.01	Soddisf
731	1050	0.41	Soddisf
755	1027	0.22	Soddisf
765	1028	0.23	Soddisf
775	990	-0.09	Soddisf
791	835	-1.38	Soddisf
801	1119	0.98	Soddisf
828	954	-0.39	Soddisf
837	1013	0.10	Soddisf
867	950	-0.42	Soddisf
901	1007	0.05	Soddisf
946	1100	0.83	Soddisf
960	968	-0.27	Soddisf

Grafico 5: z score

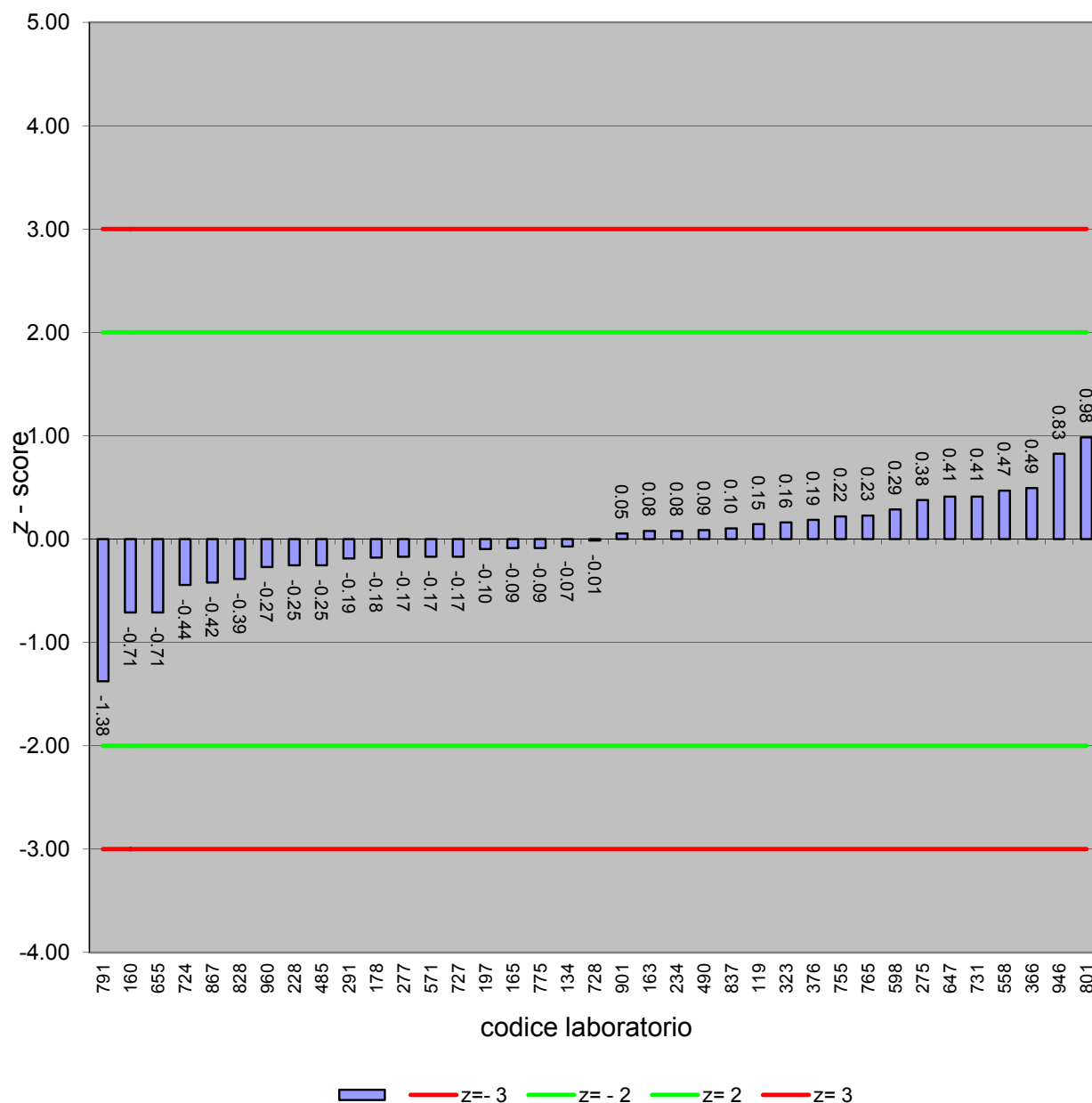


Tabella 14: valutazione complessiva del test

Riassunto dei giudizi	z-score	
	n° Laboratori	% lab
Soddisfacente	37	100
Non soddisfacente	0	0
Totale laboratori	37	100,0

13. Commento ai risultati e confronto con gli altri test

A partire dal 1997, riportiamo 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
3S-17	lattuga	1982	39	36	97.3
1S-18	spinaci	867	35	35	100
2S-18	lattuga	1073	35	34	97.1
3S-18	lattuga	733	36	36	100
1S-19	lattuga	1266	37	37	100
2S-19	lattuga	1216	35	34	97
3S-19	lattuga	1003	37	37	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 7 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 6: % laboratori con risultati soddisfacenti e livello di concentrazione

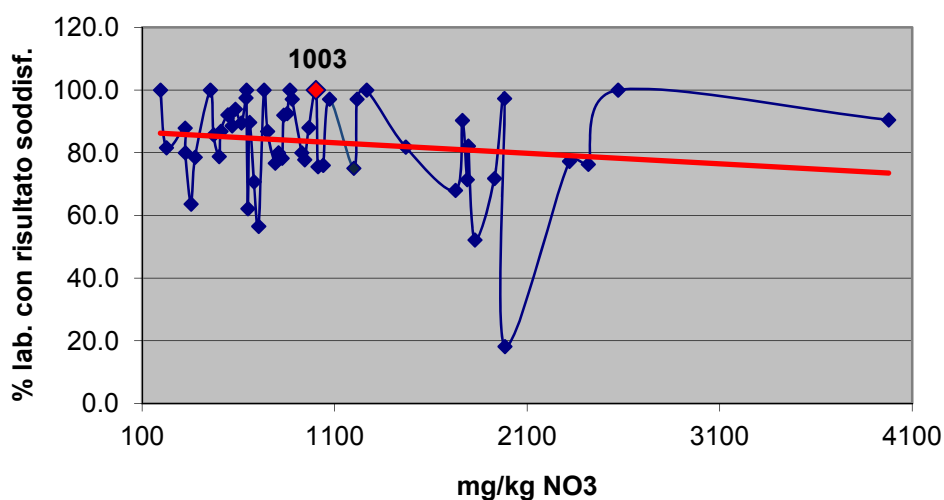
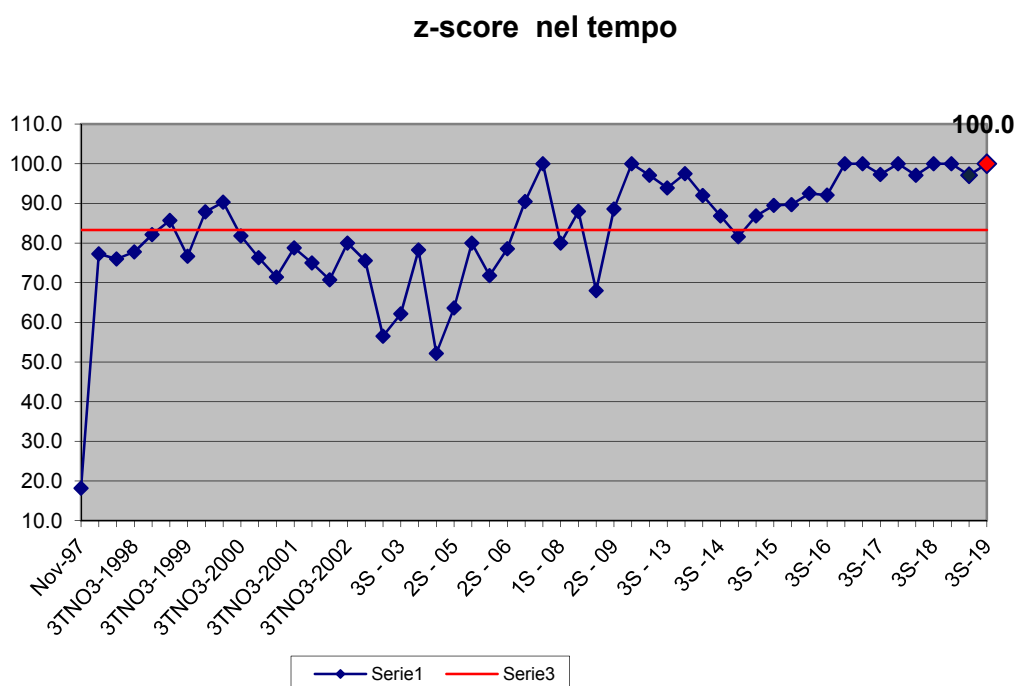


Grafico 7: risultati espressi attraverso la % dei laboratori con z-score soddisfacenti



15. Statistica

Errori qualitativi - falsi negativi-falsi positivi

Una sostanza attiva presente nel test, analizzata e non rilevata, a cui corrisponde un Limite di Quantificazione del partecipante minore del valore assegnato, viene considerata NR (Non Rilevata) e 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 Determinata) e non corrisponde ad alcun z-score.

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

Una sostanza attiva non presente nel test, ma rilevata, comporta un errore per cui verrà attribuito al laboratorio uno z-score pari a 5.

Verifica omogeneità e stabilità

Il controllo dell'omogeneità e della stabilità dei campioni viene attuato in accordo alle indicazioni della norma ISO 13528:2015: *"Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons"*.

Omogeneità:

Il criterio di accettabilità affinché i campioni del PT siano sufficientemente omogenei è che la varianza fra i campioni non sia maggiore della varianza all'interno del singolo campione.

Per cui:

$$S_s \leq 0.3\sigma_{om}$$

con:

S_s = scarto tipo fra i campioni, calcolato come descritto al p.to B.3 13528:2015

σ_{om} = 0,3 x FFP-RSD (fit for purpose relative standard deviation) FFP-RSD= 0,15 x valore medio dell'omogeneità di ogni sostanza attiva presente nel PT

0.3 = vedi Nota 1 paragrafo B.2.2 ISO 13528:2015

La verifica della relazione (1) attesta che la varianza fra tutte le aliquote degli oggetti (campioni test) non è più alta della varianza all'interno delle singole aliquote dei medesimi. In questo caso la popolazione, costituita dalla totalità degli oggetti, risulta sufficientemente omogenea.

Stabilità:

La valutazione statistica è condotta in accordo al documento ISO 13528:2015, Annex B.

Giorno 1: al momento della spedizione degli oggetti (campioni)

Giorno 2: 48 ore dopo la spedizione degli oggetti e con l'aliquota mantenuta a temperatura refrigerata.

Giorno 3: al momento del ricevimento dell'ultimo report di risultati dai partecipanti; l'aliquota mantenuta congelata.

Una sostanza attiva può essere considerata adeguatamente stabile se:

$$|x_i - y_i| \leq 0.3\sigma_{PT}$$

dove

x_i = il valore medio del primo test di stabilità.

y_i = il valore medio dell'ultimo test di stabilità.

σ_{PT} = deviazione standard usata nella valutazione del PT pari al 25% del valore assegnato

0,3: valore ricavato dall'Annex E.2 della ISO 13528:2015.

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 ISO13528:2015, 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.

Valutazione delle performances

A corredo del valore assegnato viene calcolata l'incertezza associata utilizzando la formula riportata al punto 7.7.3 della ISO 13528:2015.

$$u_{(XPT)} = 1.25 \times \frac{S^*}{\sqrt{n}}$$

dove:

$u_{(XPT)}$: rappresenta l'incertezza associata al valore assegnato per ogni analita

S^* : rappresenta la deviazione standard robusta, calcolata secondo quanto riportato nell'Annex C della norma ISO 13528:2015.

n : rappresenta il numero di misure.

Il calcolo della deviazione standard "fit for purpose" corrisponde al 25% della media robusta per i PT Fitofarmaci, così come riportato nell'articolo del *"Journal of Agricultural and Food Chemistry"*, 2011, 59 (14), 7609-7619, e del 12% della media robusta per i PT Nitrati in base ad una valutazione dei passati PT

Per la valutazione delle prestazioni dei partecipanti viene calcolato il parametro z-score attraverso la relazione matematica:

$$z = \frac{X_i - X_{PT}}{\sigma_{PT}}$$

dove:

$x_{(i)}$: rappresenta il valore riscontrato dal laboratorio per una sostanza attiva

$x_{(pt)}$: rappresenta il valore riscontrato dall'elaborazione statistica robusta per il PT

$\sigma_{(pt)}$: rappresenta la deviazione standard FFP del PT d'interesse

Qualora si riscontrasse che:

$$u_{(XPT)} > 0.3\sigma_{PT}$$

dove:

$\sigma_{(pt)}$: rappresenta la deviazione standard FFP del PT d'interesse

oppure effetti di disomogeneità o instabilità, viene calcolato il parametro z' score come descritto al punto 9.5.1 della norma ISO 13528:2015 inserendo al denominatore il contributo dell'incertezza $u(xpt)$:

$$z' = \frac{X_i - X_{PT}}{\sqrt{\sigma_{PT}^2 + u_{(XPT)}^2}}$$

dove:

$x_{(i)}$: rappresenta il valore riscontrato dal laboratorio per una sostanza attiva

$x_{(pt)}$: rappresenta il valore riscontrato dall'elaborazione statistica robusta per il PT

$\sigma_{(pt)}$: rappresenta la deviazione standard FFP del PT d'interesse

$u_{(xpt)}$: l'incertezza associata al valore assegnato per ogni analita

z-score e z'-score vengono interpretati come segue:

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

Definizioni

Media (M_{ARPAE}): media aritmetica di una serie di n valori (x_i) e viene calcolata sommando tutti i dati ottenuti e dividendo per il numero (n) degli stessi.

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

Mediana (m_{ARPAE} , m_{Lab}): Mediana dei dati ottenuti dall'organizzatore o dai partecipanti, per ciascuna sostanza attiva. Serie di n dati ordinati x_1, x_2, \dots, x_n , il valore centrale, cioè il valore che occupa il posto $n+1$ della serie se n è dispari, $n/2$ ed $n/2+1$ se n+12 è pari.

Valore minimo (vm_{ARPAE} , vm_{Lab}): numero più piccolo ottenuto da SSLM in sede valutazione dell'omogeneità, o dai dati dei partecipanti.

Valore Massimo (VM_{ARPAE} , VM_{Lab}): numero più grande ottenuto da SSLM in sede valutazione dell'omogeneità, o dai dati dei partecipanti.

gdl: gradi di libertà

Scarto: differenza fra ciascun risultato del laboratorio ed il valore vero assegnato.

Deviazione standard (ds_{ARPAE} , ds_{Lab}): deviazione standard dei dati di omogeneità dell'organizzatore, o dei dati dei partecipanti, misura della dispersione di una serie di osservazioni. Si calcola dalla seguente relazione:

$$ds = \sqrt{\frac{(X_i - X)^2}{n - 1}}$$

Deviazione standard media (S.m.): deviazione standard diviso la radice quadrata delle n misure.

$M_{robusta}$: calcolata dalla popolazione di dati dei partecipanti, seguendo l'approccio statistico dell' "Algoritmo A" presente nell'Annex C della ISO 13528:2015

$ds_{robusta}$: calcolata dalla popolazione di dati dei partecipanti, seguendo l'approccio statistico dell' "Algoritmo A" presente nell'Annex C della ISO 13528:2015

σ : deviazione standard calcolata pari al 25% della media robusta.

Varianza (V): quadrato della deviazione standard.

Giustezza (Giu): grado di concordanza tra il valore medio e l'incremento teorico ($M_{robusta} - it$)

Anderson Darling A^2 : Il test di Anderson-Darling può essere applicato a qualsiasi distribuzione. Di seguito sono riportate tabelle utili alla valutazione della distribuzione normale.

Tabella 3: Valori di riferimento Anderson Darling

A^2	0.631	0.752	0.873	1.035
-------	-------	-------	-------	-------

p-Value	0.1	0.05	0.025	0.01
---------	-----	------	-------	------

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

Definizione operativa della statistica test di Anderson-Darling:

$$A^2 = -n - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(2i-1) \ln[F(x_i, \theta)] + (2n+1-2i) \ln[1-F(x_i, \theta)]]$$

Lunghezza campione \rightarrow n
 \rightarrow $F(x_i, \theta)$ Valore della distribuzione teorica calcolato in corrispondenza dell' i -esimo valore campionario
 \rightarrow i Indice del campione ordinato

dove:

n rappresenta la dimensione del campione;

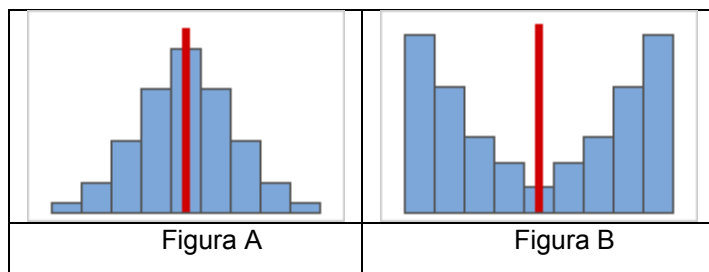
$F(x)$ rappresenta una funzione di ripartizione che restituisce la probabilità cumulativa associata alla funzione.

i rappresenta l' i -esimo campione

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

P-Value: il p-value è un parametro in grado di discriminare fra l'ipotesi di distribuzione normale e l'ipotesi di distribuzione non normale. Se il p-value è >0.05 si accetta l'ipotesi di distribuzione normale. Se il p-value è <0.05 si rifiuta l'ipotesi di distribuzione normale, cioè la distribuzione è non normale.

Skewness: L'asimmetria è la misura in cui i dati non sono simmetrici. Se il valore di skewness è 0, positivo o negativo rivela informazioni sulla forma dei dati.



Fonte: MINITAB 17 (016/FE)

Distribuzioni simmetriche

Quando i dati diventano più simmetrici, il loro valore di asimmetria si avvicina a zero. La figura A mostra i dati normalmente distribuiti, che per definizione presentano una relativamente piccola asimmetria. Tracciando una linea al centro di questo istogramma di dati normali è facile vedere che i due lati si rispecchiano l'un l'altro. Ma la mancanza di asimmetria da sola non implica la normalità. La figura B mostra una distribuzione in cui i due lati si rispecchiano ancora l'uno con l'altro, sebbene i dati siano lontani dal solito distribuiti.

Kurtosi: è una misura dell'allontanamento dalla normalità distributiva, rispetto alla quale si può verificare un maggiore appiattimento, distribuzione platocurtica, o un maggiore allungamento, distribuzione leptocurtica. Il valore dell'indice che corrisponde alla distribuzione gaussiana è "0": un valore minore di 0 indica distribuzione platocurtica, mentre un valore maggiore di 0 indica distribuzione leptocurtica. La Kurtosis indica come il picco e le code di una distribuzione differiscono dalla distribuzione normale. La Kurtosis può aiutare a capire inizialmente le caratteristiche generali sulla distribuzione dei dati.

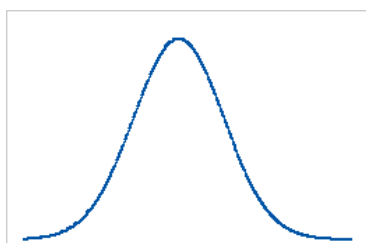


figura A
Linea di base: valore di Kurtosis pari a 0 (figura A)

I dati che seguono una distribuzione normale hanno perfettamente un valore di Kurtosis pari a 0. I dati normalmente distribuiti stabiliscono la linea di base per la Kurtosis. La Kurtosis del campione che devia significativamente da 0 può indicare che i dati non sono distribuiti normalmente.

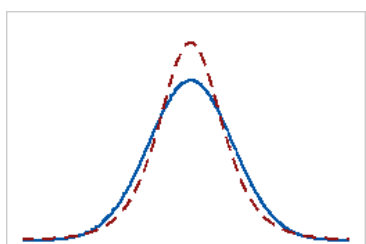


figura B
Kurtosis positiva (figura B)

Una distribuzione con un valore di Kurtosis positiva indica che la distribuzione ha code più pesanti e un picco più acuto rispetto alla distribuzione normale. Ad esempio, i dati che seguono alla distribuzione hanno un

valore di Kurtosis positiva. La linea continua mostra la distribuzione normale e la linea tratteggiata mostra una distribuzione con un valore di Kurtosis positiva.

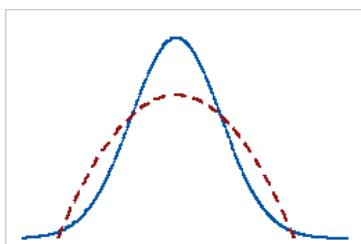


figura C
Kurtosis negativa (figura C)

Una distribuzione con un valore di Kurtosis negativo indica che la distribuzione ha code più chiare e un picco più piatto rispetto alla distribuzione normale. La linea continua mostra la distribuzione normale e la linea tratteggiata mostra una distribuzione con un valore di kurtosis negativo.

16. Appelli o Reclami

In accordo con il SGQ di Arpae, i partecipanti ai PT hanno la possibilità di presentare appelli o reclami all'ente organizzatore, inviando comunicazione scritta via email all'indirizzo di posta elettronica proficiencytesting@arpae.it; utilizzando il modulo (All. 5 I40901/PT) presente nella pagina dedicata ai Proficiency test del sito di Arpae, di cui si allega copia.

La natura del reclamo è in funzione all'erogazione del servizio: ritardi sulle tempistiche programmate, campioni scongelati o danneggiati.

L'appello può essere presentato dopo l'emissione del report finale. Il partecipante può contestare la valutazione delle proprie prestazioni presentando documentazione oggettiva delle proprie motivazioni.

Una volta ricevuto appello o reclamo Arpae comunica l'avvenuta ricezione al partecipante e ha tempo 30 giorni solari per rispondere via email ed eventualmente emendare il report finale.

17. Oggetti residui

A conclusione di ogni schema di PT gli oggetti eccedenti vengono conservati a temperatura di congelamento controllata secondo quanto riportato nel SGQ di Arpae, per un periodo di 30 giorni solari dalla data di emissione della revisione 0 del report finale. Gli oggetti rimangono a disposizione dei partecipanti che hanno facoltà di richiederne un'ulteriore aliquota qualora volessero utilizzare il materiale per proprie finalità.

Si specifica che la stabilità del materiale è garantita fino alla data della dead line della trasmissione dei risultati comunicata nella email che viene inviata alla consegna dei campioni.

La logistica e gli oneri del solo trasporto degli oggetti sono a carico del partecipante.

18. Riferimenti

- UNI CEI ISO/IEC 17043:2010 requisiti generali per proficiency testing
- UNI CEI ISO/IEC 17025:2005
- 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.
- MINITAB17

MODULO PER PRESENTARE APPELLI/RECLAMI

Denominazione del laboratorio partecipante

Codice identificativo del laboratorio partecipante

Codice/Matrice del proficiency test

APPELLO

Valutazione delle prestazioni *(dimostrazione
oggettiva)*

Errori sul report finale

RECLAMO

Tempistica non rispettata *(consegna degli oggetti,
consegna del report)*Condizioni del campione *(scongelato,
omogeneizzazione inadeguata)*

Breve descrizione:

.....

.....

.....

.....

Data:

.....

Firma:

.....

Hanno collaborato alla realizzazione del test:

- per la parte preparativa: A. Carioli (*firmato*); A. Tieghi (*firmato*).
- per la parte analitica: D. Verna (*firmato*); C. Zigola (*firmato*).
- per la parte organizzativa, elaborazione statistica e stesura: M. Morelli (*firmato*); A. Carioli (*firmato*); A. Tieghi (*firmato*).

fine rapporto
