

	<p align="center">Elaborato Finale PT</p>	<p align="center">Revisione 1 del 12 luglio 2019 Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019</p>
<p>1S19 Nitrati</p>	<p align="right">Pagina 1 di 25</p>	



PT Nitrati:
1a sessione test nitrati
 anno 2019

<p>Natura modifica: Modifica del titolo; modifica delle figure di responsabilità; p.to 11: modifica del testo; Tab. 6 aggiunta colonna std dev 25%; p.to 15: modifica della definizione di z-score; indicazione fine rapporto.</p>		<p align="right">del 12 luglio 2019</p>
<p align="center">Redazione</p>	<p align="center">Angela Carioli Alessandro Tieghi</p>	<p>acarioli@arpae.it atieghi@arpae.it</p>
<p align="center">Coordinatore</p>	<p align="center">RSSLM/Marco Morelli <i>Morelli</i></p>	<p>marcomorelli@arpae.it</p>
<p align="center">Organizzatore</p>	<p align="center">Per RDLM/Leonella Rossi <i>Morelli</i></p>	<p>lrossi@arpae.it</p>

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 25%	10
12. Verifica dell'omogeneità e stabilità	10
13. Commento ai risultati e confronto con gli altri test	16
14. Risultati e livello di concentrazione	18
15. Statistica	19
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 25%</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>	12
<i>Tabella 10: verifica stabilità B</i>	12
<i>Tabella 11: Errori grossolani</i>	12
<i>Tabella 12: risultati dai laboratori tal quali</i>	13
<i>Tabella 13: z-score</i>	15
<i>Tabella 14: valutazione complessiva del test</i>	16
<i>Tabella 15: Concentrazione, numero laboratori partecipanti e con z-score soddisfacenti</i>	17

Grafici

<i>Grafico 1: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore</i>	9
<i>Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo</i>	9
<i>Grafico 3: nitrati</i>	14
<i>Grafico 4: nitrati</i>	14
<i>Grafico 5: z score</i>	16
<i>Grafico 6: % laboratori con risultati soddisfacenti e livello di concentrazione</i>	18
<i>Grafico 7: risultati espressi attraverso la % dei laboratori con z-score soddisfacenti</i>	18

	Elaborato Finale PT	Revisione 1 del 12 luglio 2019 Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Nitrati		Pagina 4 di 25

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.

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 EN ISO/IEC 17043:2010, 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 ISO 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 lattuga coltivata in campo aperto Raccolta fra il 1° aprile e il 30 settembre: lattuga in coltura protetta lattuga coltivata in campo aperto	5 000 4 000 4 000 3 000
1.4	Lattuga di tipo "Iceberg"	lattuga in coltura protetta lattuga coltivata in campo aperto	2 500 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: Raccolta fra il 1° aprile e il 30 settembre:	7 000 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	21/02/2019
Data di consegna campioni al corriere	11/03/2019
Corriere utilizzato	Traser
Campioni (incrementati e bianco) confezionati con	ghiaccio secco
Numero campioni preparati	70
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

	Elaborato Finale PT	Revisione 1 del 12 luglio 2019 Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Nitrati	Pagina 6 di 25	

1. Introduzione

La sede secondaria di Ferrara del laboratorio multisito di ARPAE Emilia-Romagna ha preparato nel mese di Febbraio il primo 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	EPTANORD
AGRIBIOECO	EUROFINS
AGRIPARADIGMA RA	EUROLAB
AGRIPARADIGMA SR	EUROQUALITY LAB
AGROBIOLAB	FRUTTAGEL
AGROLAB ITALIA ex R&C LAB	GE.PRO.TER.
ALPHA ECOLOGIA	GREIT
ANALISIS	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
ECOCONTROL SUD	

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 omogenato necessario per confezionare gli oggetti, pari a 3.5 kg di purea.

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 verificato il contenuto di nitrati. La concentrazione, in mg/kg di NO₃, riscontrata all'analisi (media di 20 campioni) è pari a: 1000 mg/kg di NO₃

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 1S19

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 ARPAE, 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 11/03/2019.

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 ARPAE M_{ARPAE} .

Tabella 4: dati preliminari

Descrizione	i.t.	M_{Lab}	vm_{Lab}	VM_{Lab}	M_{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>	<i>%</i>
Nitrati	--	1266	870	1393	1077	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 è stata individuata una data univoca per la consegna dei risultati. Per il 1S19 Nitrati è stata individuata come dead line il 12/04/2019 ore 14.00.

Come stabilito I40441/PT "Schemi Fitofarmaci e Nitrati: Piano statistico prove valutative interlaboratorio", tali dati sono stati inseriti direttamente dai partecipanti utilizzando Fogli di Google appositamente predisposti per ogni partecipante in base al proprio codice identificativo. 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. Tale informazione è riassumibile nella Tabella 5: riassunto informazioni dai laboratori.

Nel Grafico 1: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore e nel Grafico 3: 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	14	38
ottimo	36	97	24	15	41
buono	0	0	48	3	8
scarso	0		72	0	0
Dato non fornito	1	3	> 72	0	0
			Dato non fornito	5	13
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 2: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore

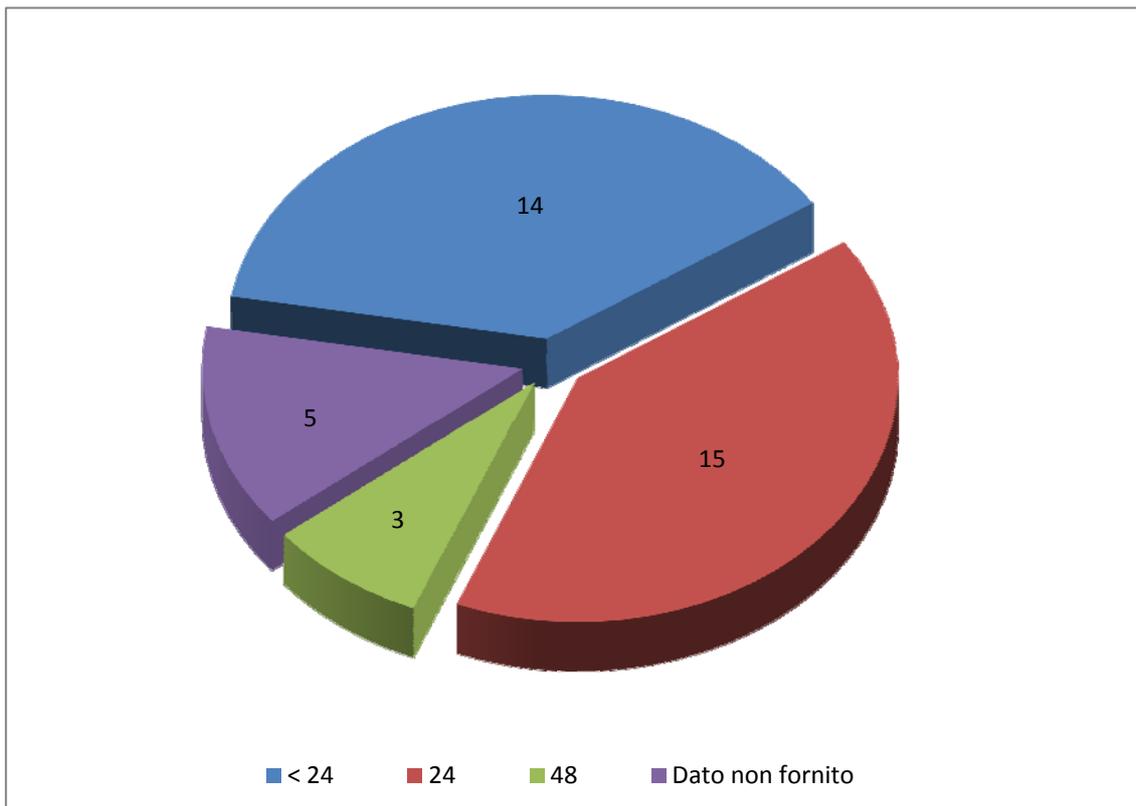
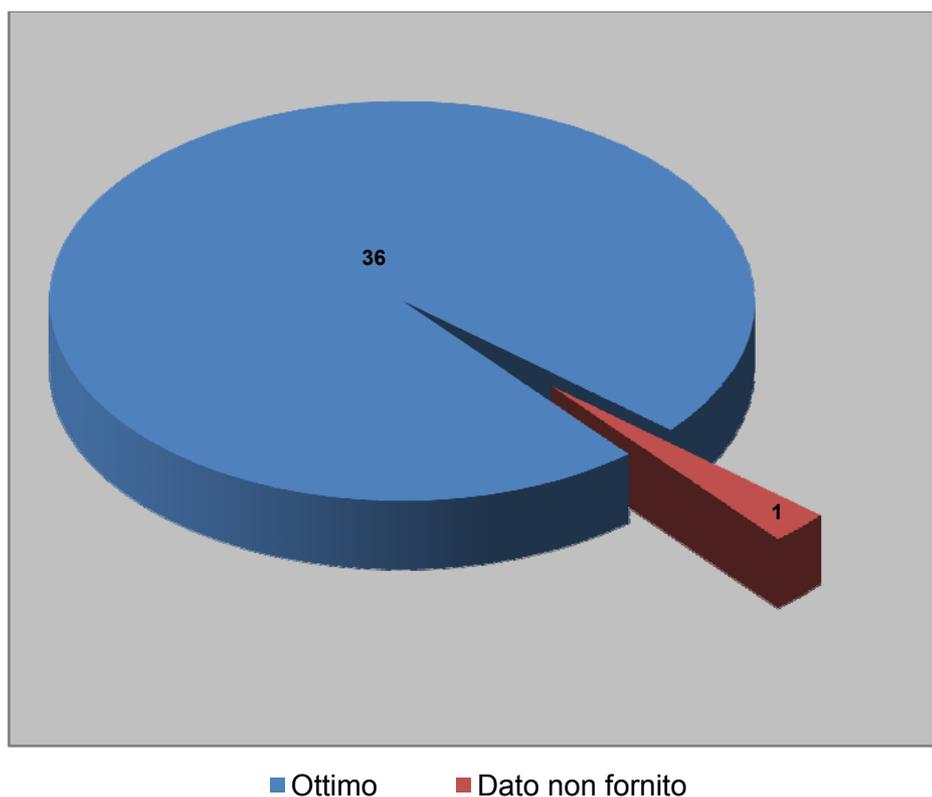


Grafico 3: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo



11. Valore assegnato della concentrazione e std dev 25%

La media robusta dei valori inoltrati dai laboratori, con la sola esclusione di quelli ritenuti anomali grossolani costituisce il valore assegnato della concentrazione, **per il calcolo dello z-score viene utilizzata la std dev pari al 25% di tale valore (vedi Tabella 6: valore assegnato della concentrazione e std dev 25%).**

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

Tabella 6: valore assegnato della concentrazione e std dev 25%

Parametro	Unità di misura	Valore assegnato	Std dev 25%
Nitrati	mg/kg NO ₃	1266	316

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 metodi e procedure accreditati UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005. Ai risultati ottenuti vengono applicati i test statistici previsti dalla Norma ISO 13528:2015, unitamente al giudizio, sono raccolti nelle seguenti tabelle 7 e 8. Sono state altresì condotte prove riguardanti la verifica della stabilità dei campioni. I risultati ottenuti applicando i test statistici previsti dalla Norma ISO 13528:2015, 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})	1077
Mediana (m _{arpae})	1066
num. misure (n)	20
gradi di libertà (gdl)	19
valore minimo (vm _{arpae})	1023
valore massimo (VM _{arpae})	1128
ds _{arpae}	31.2
dev. std. media (Sm _{arpae})	6.97
Varianza	972
Giustezza (Giu. _{arpae})	31.2

Tabella 8: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Descrizione s.a.	Nitrati
ds della media delle due ripetizioni	30.0
S _w	15.0
S _s	28.1
σ _{omo}	162
Valore di controllo 0.3 σ _{omo}	48.5
S _s ≤ 0.3 σ _{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	1101	1093	1097	1087	1086	1087	10.5	183	Pass

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	1101	1093	1097	1071	1020	1046	51.5	183	Pass

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

Tabella 11: Errori grossolani

Non sono presenti valori corrispondenti ad errori grossolani

Tabella 12: risultati dai laboratori tal quali

codice	Nitrati	Statistica		
Laboratorio	mg/kg NO3	<i>Parametri</i>		<i>Valori</i>
134	1200	Media Robusta	X* _{Lab}	1266
146	1250			
160	1250	mediana	m _{Lab}	1275
163	1319			
165	1160			
178	1248			
185	1280	num.misure	n	37
197	1260			
228	1280	gradi libertà (n-1)	gdl	36
234	1300			
275	1280	n° lab. con nr		0
277	1210			
291	1252	n° lab. con nd		0
323	1280			
366	1330	Valore minimo	vm	870
376	1216			
461	1203.7	Valore massimo	VM	1393
485	1275			
490	1276	Dev. Standard robusta	S*	53.3
571	1300			
598	1332	Dev. Standard 25%		316
647	1295			
655	1325	Dev. standard media	Sm	13.7
724	1260			
727	1270	Varianza	V	6986
728	870			
731	1320	Giustezza	Giu. _{Lab}	1266
755	1150			
765	1280			
775	1306			
801	1294			
828	1217			
837	1393			
867	1250			
901	1243			
946	1335			
960	1165			

Grafico 4: nitrati

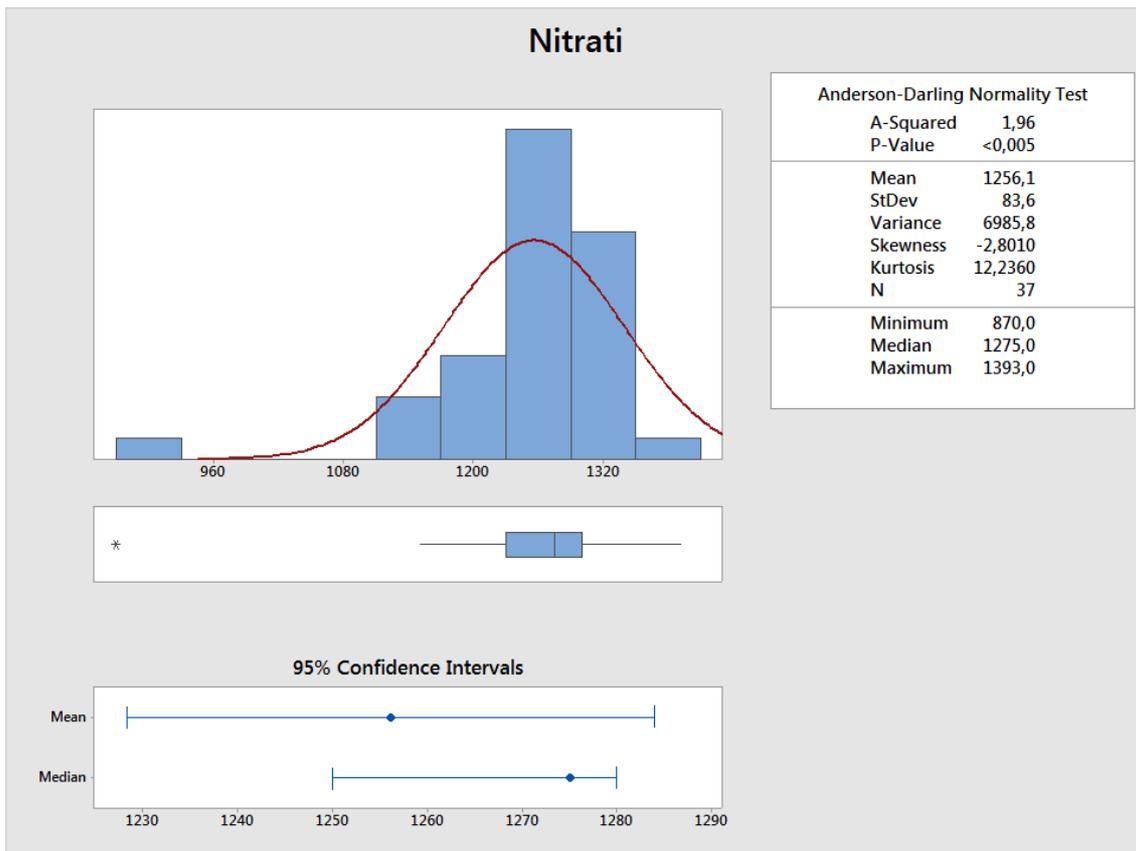


Grafico 5: nitrati

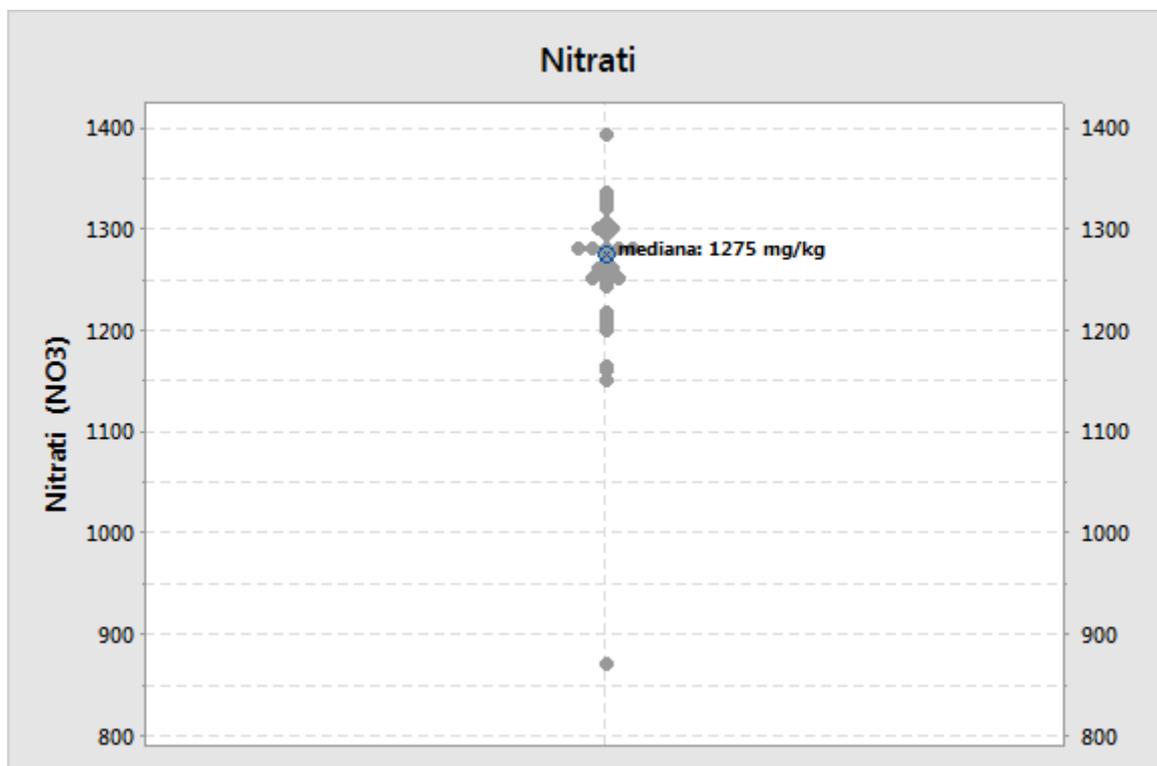


Tabella 13: z-score

laboratorio	tenore in nitrati	z-score	Valutazione
134	1200	-0.21	Soddisf
146	1250	-0.05	Soddisf
160	1250	-0.05	Soddisf
163	1319	0.17	Soddisf
165	1160	-0.33	Soddisf
178	1248	-0.06	Soddisf
185	1280	0.05	Soddisf
197	1260	-0.02	Soddisf
228	1280	0.05	Soddisf
234	1300	0.11	Soddisf
275	1280	0.05	Soddisf
277	1210	-0.18	Soddisf
291	1252	-0.04	Soddisf
323	1280	0.05	Soddisf
366	1330	0.20	Soddisf
376	1216	-0.16	Soddisf
461	1203.7	-0.20	Soddisf
485	1275	0.03	Soddisf
490	1276	0.03	Soddisf
571	1300	0.11	Soddisf
598	1332	0.21	Soddisf
647	1295	0.09	Soddisf
655	1325	0.19	Soddisf
724	1260	-0.02	Soddisf
727	1270	0.01	Soddisf
728	870	-1.25	Soddisf
731	1320	0.17	Soddisf
755	1150	-0.37	Soddisf
765	1280	0.05	Soddisf
775	1306	0.13	Soddisf
801	1294	0.09	Soddisf
828	1217	-0.15	Soddisf
837	1393	0.40	Soddisf
867	1250	-0.05	Soddisf
901	1243	-0.07	Soddisf
946	1335	0.22	Soddisf
960	1165	-0.32	Soddisf

Grafico 6: z score

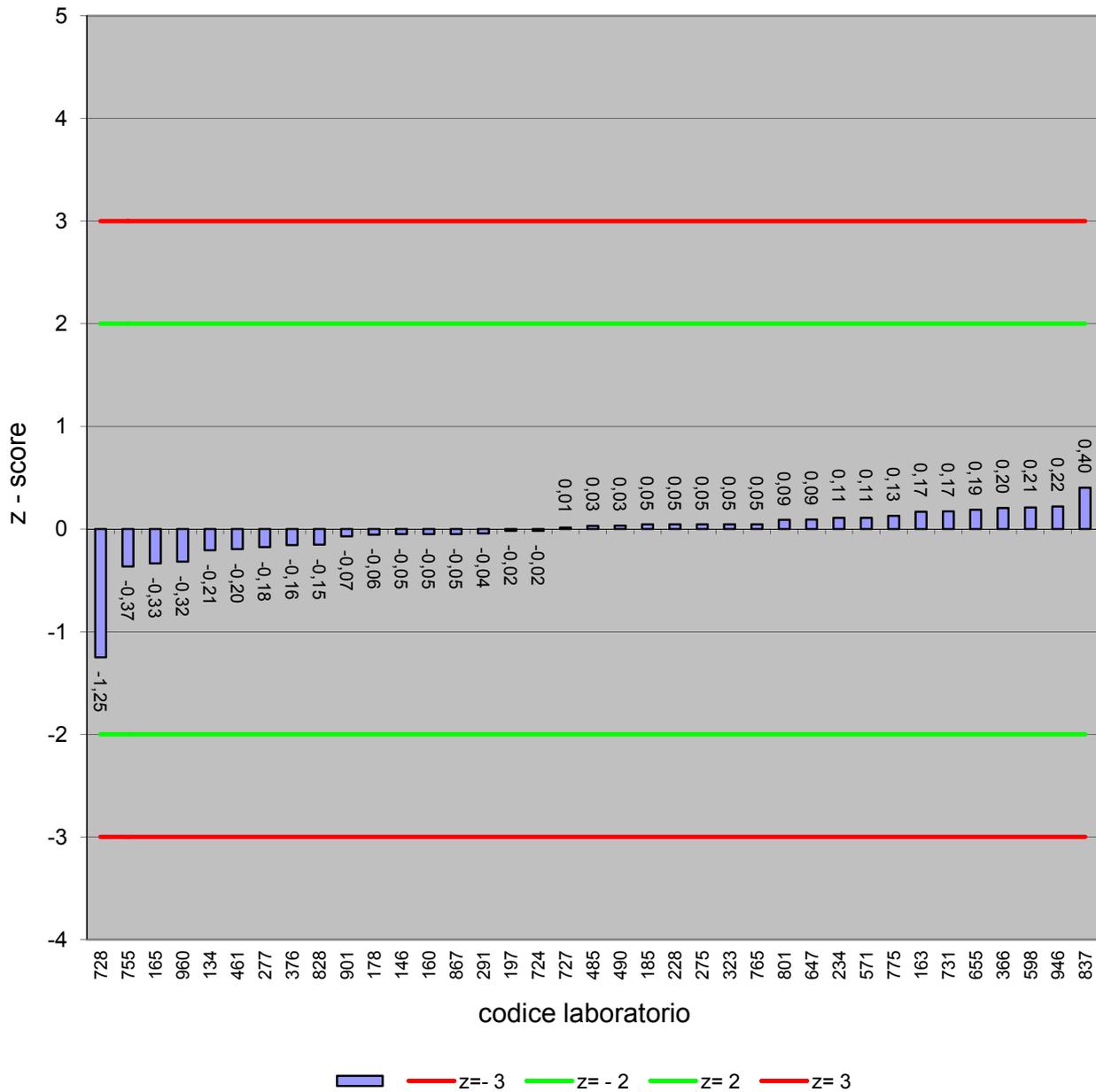


Tabella 14: valutazione complessiva del test

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	
			n°	Lab con z-score sodd.
Test	tipo	mg/kg NO3	n°	%
set-97		1214	18	67
1TNO3-1998	actinidia	2319	22	77
2TNO3-1998	pomodoro	1040	25	76
3TNO3-1998	pera	944	27	78
1TNO3-1999	actinidia	1794	28	82
2TNO3-1999	zucchino	471	28	86
3TNO3-1999	pera	791	30	77
1TNO3-2000	pomodoro	323	33	88
2TNO3-2000	fragola	1763	31	90
3TNO3-2000	mela	1469	33	82
1TNO3-2001	actinidia	2417	38	76
2TNO3-2001	fragola	1788	35	71
3TNO3-2001	uva	500	33	79
1TNO3-2002	mela	1200	48	75
2TNO3-2002	fragola	681	40	73
3TNO3-2002	albicocca	808	40	80
1S - 03	actinidia	1013	46	76
2S - 03	pomodoro	705	46	62
3S - 03	pera	649	37	62
1S - 04	lattuga	827	46	86
1S - 05	lattuga	1828	46	65
2S - 05	lattuga	354	44	64
3S - 05	radicchio	324	45	80
1S - 06	rucola	1930	39	72
2S - 06	radicchio	375	42	79
1S - 07	rucola	3977	42	91
2S - 07	lattuga (i)	642	45	100
1S - 08	lattuga	929	40	80
2S - 08	lattuga	966	40	88
1S - 09	rucola	1727	44	68
2S - 09	prezzemolo	567	44	88.6
1S - 13	lattuga	2562	35	100
2S - 13	cavolo cappuccio	879	35	97.1
3S - 13	sedano	584	33	93.9
1S - 14	lattuga	639	40	97.5
2S - 14	radicchio	835	36	92.0
3S - 14	lattuga	509	38	86.8
1S - 15	lattuga	226	38	81.6
2S - 15	lattuga	751	38	86.8
3S - 15	lattuga	615	38	89.5
1S-16	lattuga	658	39	89,7
2S-16	lattuga	853	40	92,5
3S-16	lattuga	545	39	92,1
1S-17	lattuga	454	35	100
2S-17	spinaci	195	34	100
3S-17	lattuga	1982	39	97.3
1S-18	spinaci	867	35	100
2S-18	lattuga	1073	35	97.1
3S-18	lattuga	733	36	100
1S-19	lattuga	1266	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 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 NO₃. La retta, in rosso, ne indica la tendenza.

Grafico 7: % laboratori con risultati soddisfacenti e livello di concentrazione

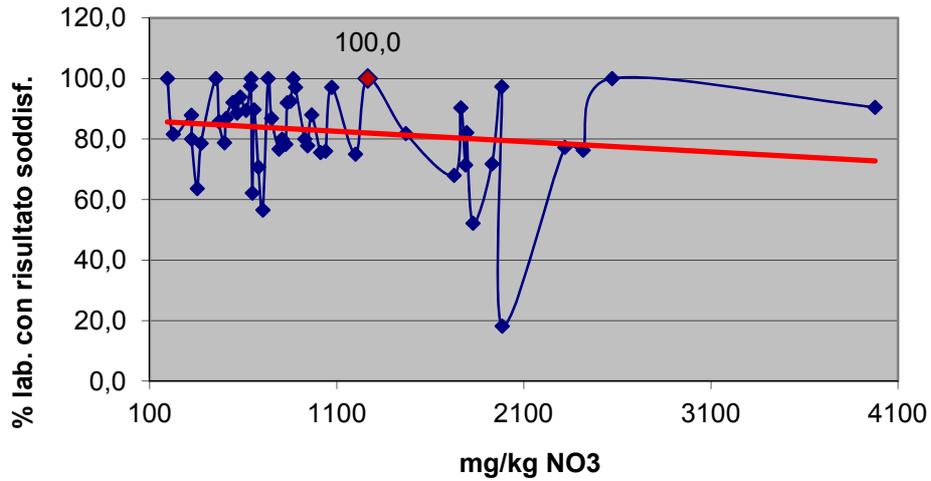
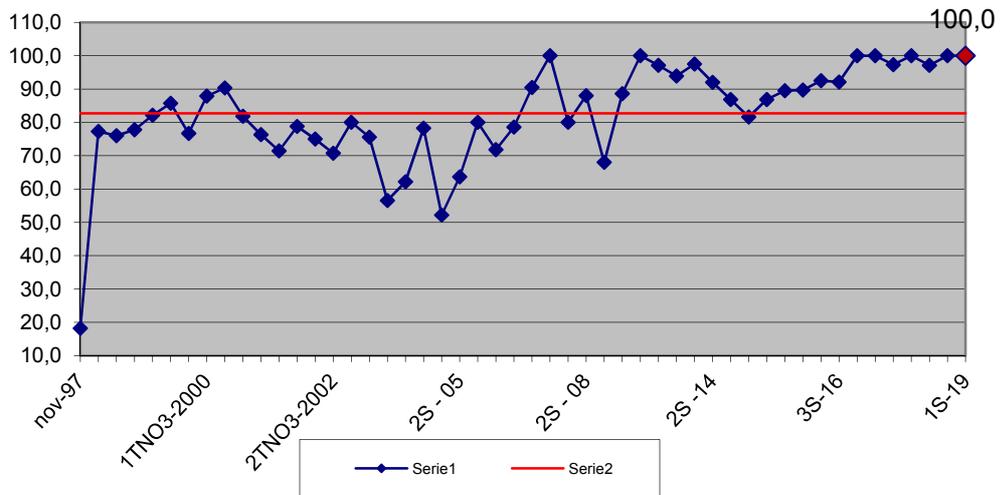


Grafico 8: risultati espressi attraverso la % dei laboratori con z-score soddisfacenti

z-score nel tempo



	Elaborato Finale PT	Revisione 1 del 12 luglio 2019 Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Fitofarmaci	Pagina 19 di 25	

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;

	Elaborato Finale PT	Revisione 1 del 12 luglio 2019 Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Fitofarmaci	Pagina 20 di 25	

- 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.
-

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 ciascun sostanza attiva
- X : rappresenta il valore di concentrazione assegnato ossia la migliore stima del valore vero dell'analita
- δ rappresenta la deviazione standard FFP pari al 25% del valore assegnato:

Lo z-score viene interpretato 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 ($m_{arpae, mLab}$): 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 $n+1/2$ della serie se n è dispari, $n/2$ ed $n/2+1$ se $n+1/2$ è pari.

Valore minimo ($vm_{ARPAE, vmLab}$): 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:

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

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

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.

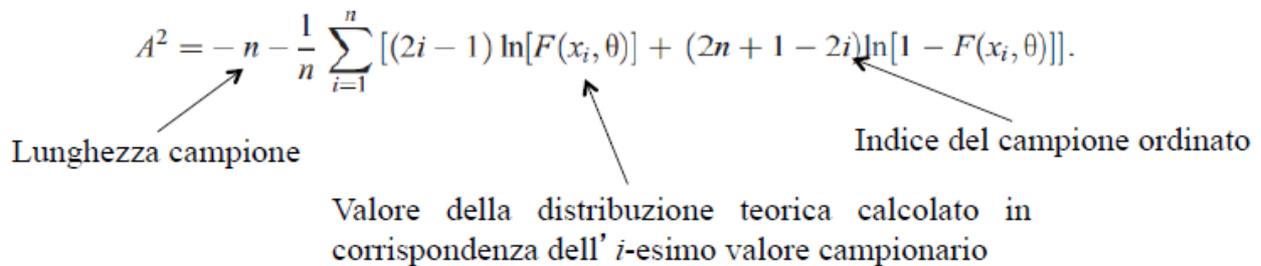
Tabella 3: Valori di riferimento Anderson Darling

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:

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



dove:

n rappresenta la dimensione del campione;

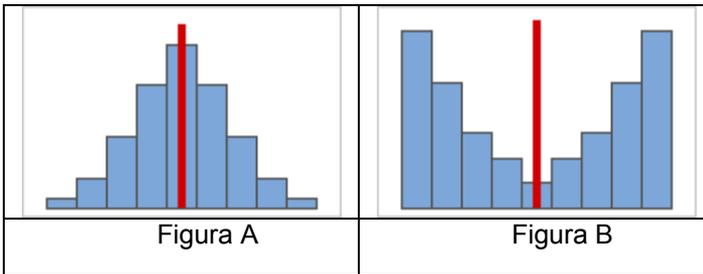
F(x) rappresenta una funzione di ripartizione che restituisce la probabilità cumulativa associata alla funzione.

i rappresenta l'iesimo campione

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

P-Value: il p-value è un parametro in grado di discriminare 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 platicurtica, o un maggiore allungamento, distribuzione leptocurtica. Il valore dell'indice che corrisponde alla distribuzione gaussiana è "0": un valore minore di 0 indica distribuzione platicurtica, 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.

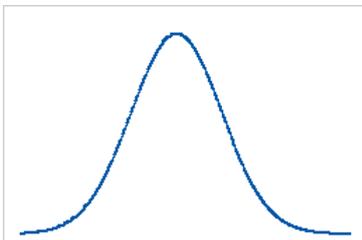


figura A
 Linea di base: valore di Kurtosis pari a 0 (figura A)

I dati che seguono una distribuzione normale hanno perfettamente un valore di Kurtosis i 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.

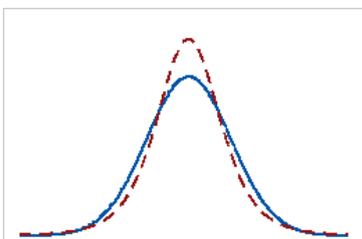


figura B
 Kurtosis positiva (figura B)

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.

	Elaborato Finale PT	Revisione 1 del 12 luglio 2019 Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Fitofarmaci	Pagina 23 di 25	

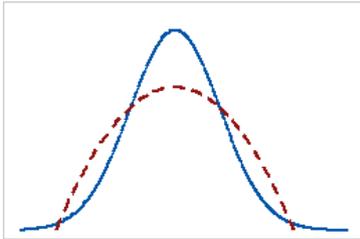


figura C
Kurtosis negativa (figura C)

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

Allegato 5 – I40901/PT

MODULO PER PRESENTARE APPELLI/RECLAMI

Denominazione del laboratorio partecipante

Codice identificativo del laboratorio partecipante

Codice/Matrice del proficiency test

APPELLO

RECLAMO

Valutazione delle prestazioni (*dimostrazione oggettiva*)

Tempistica non rispettata (*consegna degli oggetti, consegna del report*)

Errori sul report finale

Condizioni del campione (*scongelato, omogeneizzazione inadeguata*)

Breve descrizione:

.....

.....

.....

.....

Data:

Firma:

.....

.....

	Elaborato Finale PT	Revisione 1 del 12 luglio 2019 Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Fitofarmaci		Pagina 25 di 25

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
