



2a sessione test nitrati  
2a sessione test nitrati  
anno 2018

Organizzato da:  
ARPAE Emilia-Romagna

*Autorizzato da: Dott.ssa Leonella Rossi  
Direttore Laboratorio Multisito Arpae Emilia Romagna*



## 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 .....                | 8  |
| 12. Verifica dell'omogeneità .....                             | 8  |
| 13. Commento ai risultati e confronto con gli altri test ..... | 13 |
| 14. Risultati e livello di concentrazione .....                | 15 |
| 15. Statistica .....   | 16 |
| 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: valore assegnato della concentrazione .....</i>  | <i>8</i>  |
| <i>Tabella 6: risultati delle analisi per la verifica dell'omogeneità .....</i>                                  | <i>8</i>  |
| <i>Tabella 7: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità .....</i>                                    | <i>9</i>  |
| <i>Tabella 8: verifica stabilità A .....</i>   | <i>9</i>  |
| <i>Tabella 9: verifica stabilità B .....</i>   | <i>9</i>  |
| <i>Tabella 10: Errori grossolani .....</i>   | <i>9</i>  |
| <i>Tabella 11: risultati dai laboratori tal quali .....</i>  | <i>10</i> |
| <i>Tabella 12: z-score .....</i>   | <i>12</i> |
| <i>Tabella 13: valutazione complessiva del test .....</i>  | <i>13</i> |
| <i>Tabella 14: Concentrazione, numero laboratori partecipanti e con z-score soddisfacenti .....</i>              | <i>14</i> |

## Grafici

|   |           |
|---|-----------|
| <i>Grafico 1: nitrati .....</i>   | <i>11</i> |
| <i>Grafico 2: nitrati .....</i>   | <i>11</i> |
| <i>Grafico 3: z score .....</i>   | <i>13</i> |
| <i>Grafico 4: % laboratori con risultati soddisfacenti e livello di concentrazione .....</i>        | <i>15</i> |
| <i>Grafico 5: risultati espressi attraverso la % dei laboratori con z-score soddisfacenti .....</i> | <i>15</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 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 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 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 <sup>(1)</sup> |   | Tenori massimi (mg NO <sub>3</sub> /kg)                                     |       |
|------------------------------------|---|---|-------|
| 1.1                                | Spinaci freschi ( <i>Spinacia oleracea</i> ) <sup>(2)</sup>   |   | 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:<br>lattuga in coltura protetta    | 5 000 |
|                                    |   | lattuga coltivata in campo aperto   | 4 000 |
|                                    |   | Raccolta fra il 1° aprile e il 30 settembre:<br>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 <sup>(3)</sup> <sup>(4)</sup>                          |   | 200*  |

**Tabella 2: alcuni aspetti del test**

|   |                                    |
|---|------------------------------------|
| Data di preparazione del test                       | 07/06/2018                         |
| Data di consegna campioni al corriere               | 25/06/2018                         |
| Corriere utilizzato                                 | Traser                             |
| Campioni (incrementati e bianco) confezionati con   | ghiaccio secco                     |
| Numero campioni preparati                           | 72                                 |
| Numero campioni bianchi                             | --                                 |
| Numero laboratori cui è stato inviato il test       | 35                                 |
| Numero laboratori che hanno fornito le analisi      | 35 (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 giugno il secondo test sui nitrati dell'anno 2018. Il test è stato inviato a 35 laboratori di cui alla Tabella 3: laboratori partecipanti.

**Tabella 3: laboratori partecipanti**

|                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|
| ADESUD                  | EUROLAB                 |
| AGRIBIOECO              | EUROQUALITY LAB         |
| AGRIPARADIGMA RA        | FRUTTAGE                |
| AGRIPARADIGMA SR        | GREIT                   |
| AGROBIOLAB              | LA LINEA VERDE          |
| ALPHA ECOLOGIA          | LABCAM di SV            |
| ARACE                   | LABORATORIO BUCCIARELLI |
| BONASSISA               | LABORATORIO GIUSTO      |
| BONDUELLE FRESCO ITALIA | MARINO                  |
| CADIR LAB               | MOFLAB GLOBAL QUALITY   |
| CHELAB TV               | PH                      |
| CHEMISERVICE            | R&C SCIENTIFICA         |
| CHEMSERVICE             | SIALAB                  |
| CHI.BI.LAB              | SICURAL                 |
| D'ANIELLO               | SYNLAB                  |
| ECOCONTROL SUD          | VASSANELLILAB           |
| EPTANORD                | WATER & LIFE            |
| EUROFINS                |                         |

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: lattughe. 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 lattughe.

## 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  $\text{NO}_3$ , riscontrata all'analisi (media di 20 campioni) è pari a: 1048 mg/kg di  $\text{NO}_3$

## 5. 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 2S18

## 6. 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: scarico dei dati".

## 7. Consegna dei test al corriere

La consegna dei campioni al corriere per la spedizione del 2° test, è avvenuta in data 25/06/2018. 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 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.

## 9. Dati preliminari

Nella seguente tabella vengono riportati i dati preliminari del test: l'incremento teorico se effettuato, la concentrazione media rilevata dai laboratori  $M_{\text{Lab}}$ , il valore minimo rilevato dai laboratori  $vm_{\text{Lab}}$ , il valore massimo rilevato dai laboratori  $VM_{\text{Lab}}$ , e la concentrazione media rilevata da ARPAE  $M_{\text{ARPAE}}$ .

**Tabella 4: dati preliminari**

| Descrizione | i.t.  | $M_{\text{Lab}}$ | $vm_{\text{Lab}}$ | $VM_{\text{Lab}}$ | $M_{\text{arpae}}$ | Camp. Inviati | Risultati pervenuti |     |
|-------------|-------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------|---------------|---------------------|-----|
| parametri   | mg/kg | mg/kg            | mg/kg             | mg/kg             | mg/kg              | n             | n                   | %   |
| Nitrati     | --    | 1073             | 916               | 1346              | 1048               | 35            | 35                  | 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.g.della norma UNI CEI ISO/IEC 17043:2010 è stata individuata una data univoca per la consegna dei risultati.

Tali dati sono stati inseriti direttamente dai partecipanti utilizzando fogli di Google appositamente preparati per ogni partecipante in base al proprio codice identificativo. Al momento della dead line viene tolta la condivisione e la possibilità di modifica.

Il corriere individuato alla spedizione comunica all'organizzatore l'avvenuta consegna di tutti gli oggetti, verificato che il tempo trascorso rientri nelle 24 ore, e che nessun partecipante comunichi anomalie sull'integrità degli oggetti, si ritiene che lo stato alla consegna sia adeguato per il corretto svolgimento del proficiency test.

## 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 5: valore assegnato della concentrazione).

**Tabella 5: valore assegnato della concentrazione**

| Parametro | Unità di misura       | Valore assegnato |
|-----------|-----------------------|------------------|
| Nitrati   | mg/kg NO <sub>3</sub> | 1073             |

## 12. Verifica dell'omogeneità e stabilità

Precedentemente alla spedizione, è stata verificata l'omogeneità dei campioni oggetto del 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 Norma ISO 13528:2015, unitamente al giudizio, sono raccolti nelle seguenti tabelle 6 e 7.

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 8 e 9.

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 6: risultati delle analisi per la verifica dell'omogeneità**

| Descrizione parametro                      | Nitrati<br>mg/kg NO <sub>3</sub> |
|--|----------------------------------|
| Media (M <sub>arpae</sub> )                | 1048                             |
| Mediana (m <sub>arpae</sub> )              | 1060                             |
| num. misure (n)                            | 20                               |
| gradi di libertà (gdl)                     | 19                               |
| valore minimo (vm <sub>arpae</sub> )       | 891                              |
| valore massimo (VM <sub>arpae</sub> )      | 1209                             |
| ds <sub>arpae</sub>                        | 86                               |
| dev. std. media (Sm <sub>arpae</sub> )     | 19                               |
| Varianza                                   | 7448                             |
| Precisione (P <sub>arpae</sub> )           | 86                               |
| Limite fiduciale L.F. <sub>arpae</sub>     | 38                               |
| M <sub>arpae</sub> + L.F. <sub>arpae</sub> | 1086                             |
| M <sub>arpae</sub> - L.F. <sub>arpae</sub> | 1010                             |



**Tabella 7: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità**

| Descrizione s.a.           | Nitrati |
|----------------------------|---------|
| <b>c</b>                   | 103.2   |
| <b>Ss<sup>2</sup></b>      | 0,0E+00 |
| <b>Ss<sup>2</sup>&lt;c</b> | Pass    |

**Tabella 8: verifica stabilità A**

| s.a.    | giorno 1<br>1a analisi<br>campione<br>1 | giorno 1<br>2a analisi<br>campione<br>2 | MEDIA<br>1 | giorno 2<br>1a analisi<br>campione<br>3 | giorno 2<br>2a analisi<br>campione<br>4 | MEDIA<br>2 | M2-M1 | $\sigma$ | Giudizio |
|---------|---|---|------------|---|---|------------|-------|----------|----------|
| nitrati | 1052                                    | 1055                                    | 1054       | 1073                                    | 976                                     | 1025       | 29    | 268      | Pass     |

**Nota:** giorno 1 = giorno della spedizione

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

**Tabella 9: verifica stabilità B**

| s.a.    | giorno 1<br>1a analisi<br>campione<br>1 | giorno 1<br>2a analisi<br>campione<br>2 | MEDIA<br>1 | giorno 2<br>1a analisi<br>campione<br>5 | giorno 2<br>2a analisi<br>campione<br>6 | MEDIA<br>2 | M2-M1 | $\sigma$ | Giudizio |
|---------|---|---|------------|---|---|------------|-------|----------|----------|
| nitrati | 1052                                    | 1055                                    | 1054       | 1003                                    | 956                                     | 1025       | 74    | 268      | Pass     |

**Nota:** giorno 1 = giorno della spedizione

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

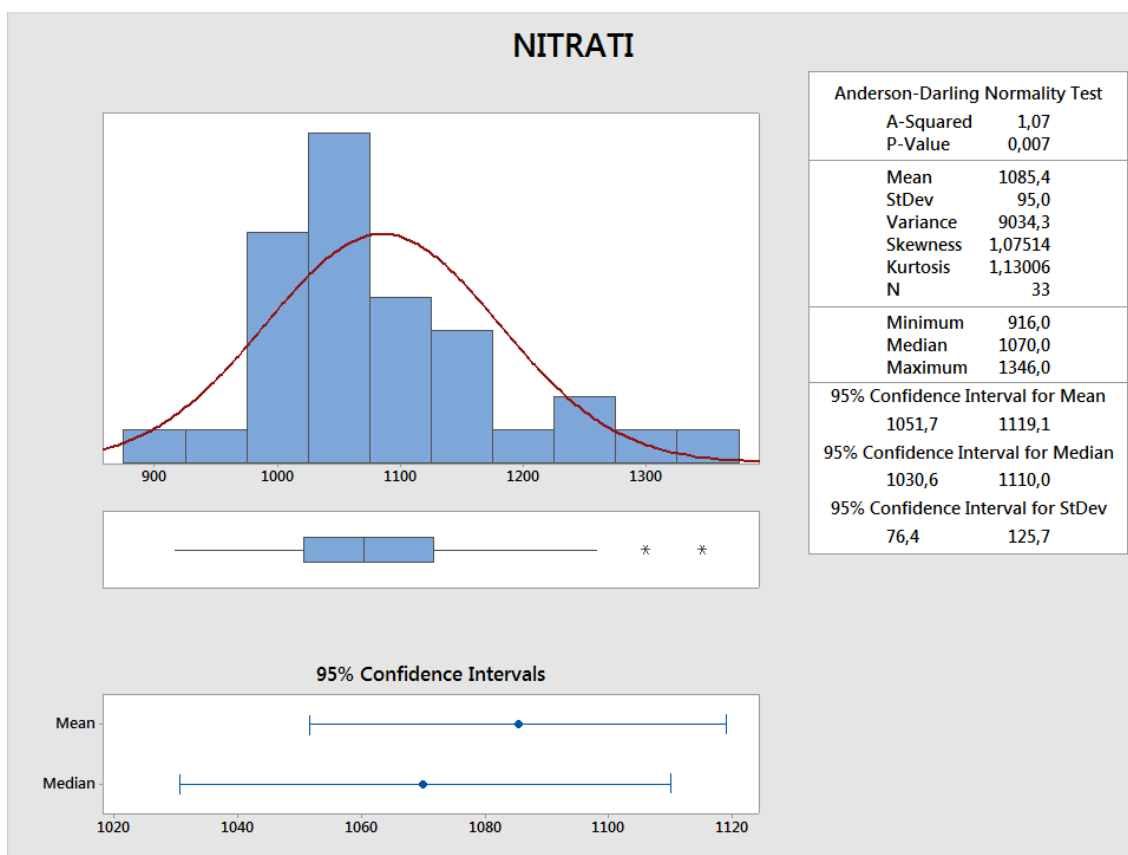
**Tabella 10: Errori grossolani**

Non sono presenti valori corrispondenti ad errori grossolani

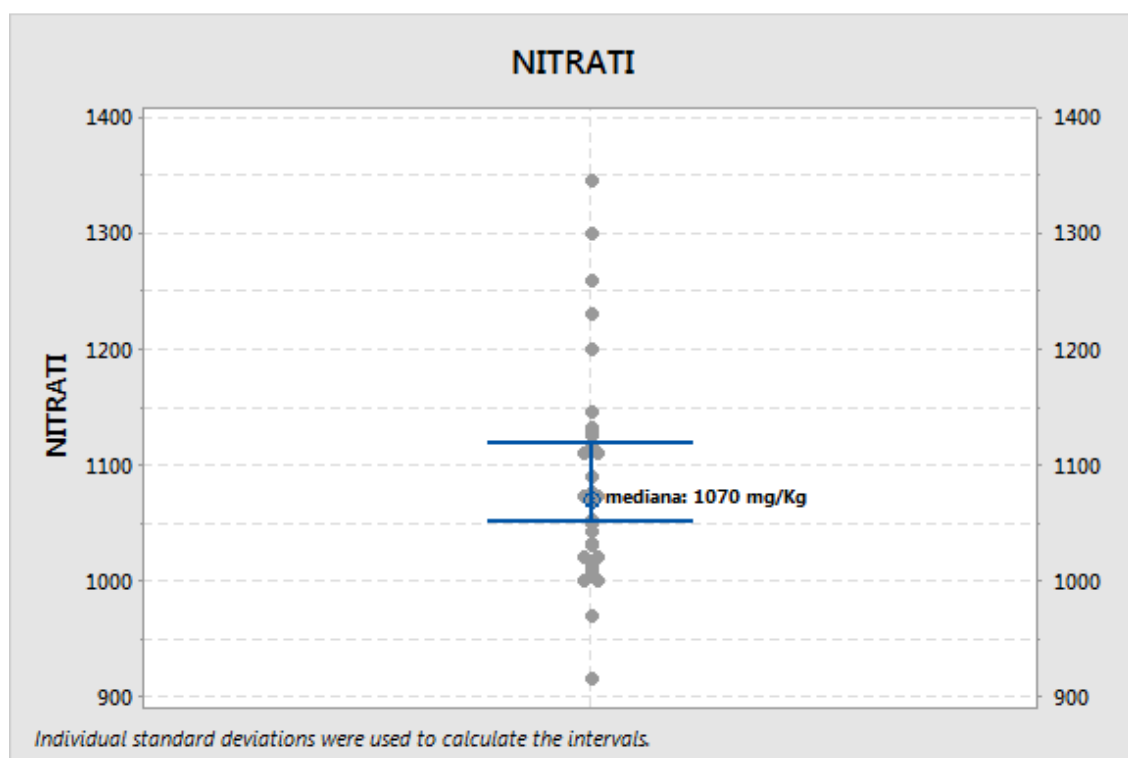
Tabella 11: risultati dai laboratori tal quali

| <b>codice</b> | <b>Nitrati</b> | <b>Statistica</b>     |                    |               |
|---------------|----------------|-----------------------|--------------------|---------------|
| Laboratorio   | mg/kg NO3      | <i>Parametri</i>      |                    | <i>Valori</i> |
| 51            | 916            | Media Robusta         | X* <sub>Lab</sub>  | 1073          |
| 53            | 1030           | mediana               | m <sub>Lab</sub>   | 1062          |
| 64            | 1074           |                       |                    |               |
| 76            | 1032           |                       |                    |               |
| 90            | 1128           |                       |                    |               |
| 93            | 1005           | num.misure            | n                  | 34            |
| 100           | 1126           |                       |                    |               |
| 125           | 1030,13        | gradi libertà (n-1)   | gdl                | 33            |
| 127           | 1146           |                       |                    |               |
| 153           | NR             | n° lab. con nr        |                    | 1             |
| 164           | 1031           |                       |                    |               |
| 201           | 1090           | n° lab. con nd        |                    | 0             |
| 275           | 1000           |                       |                    |               |
| 277           | 1077           | Valore minimo         | vm                 | 916           |
| 299           | 1070           |                       |                    |               |
| 306           | 1014           | Valore massimo        | VM                 | 1346          |
| 313           | 1110           |                       |                    |               |
| 395           | 1231           | Dev. Standard robusta | S*                 | 75.5          |
| 415           | 1043           |                       |                    |               |
| 420           | 1030           | Dev. Standard 25%     |                    | 268.28        |
| 462           | 1346           |                       |                    |               |
| 528           | 1021           | Dev. standard         | ds                 | 94.08         |
| 531           | 1116           |                       |                    |               |
| 577           | 1200           | Dev. standard media   | Sm                 | 16.13         |
| 585           | 1053           |                       |                    |               |
| 587           | 1300           | Varianza              | V                  | 8851          |
| 593           | 1021           |                       |                    |               |
| 603           | 1000           | Accuratezza (it)      | Acc. <sub>it</sub> | 1073          |
| 626           | 1050           |                       |                    |               |
| 640           | 1110           | Precisione            | P                  | 94            |
| 658           | 1260           |                       |                    |               |
| 661           | 1133           |                       |                    |               |
| 695           | 1010           |                       |                    |               |
| 758           | 1074           |                       |                    |               |
| 797           | 970            |                       |                    |               |

**Grafico 1: nitrati**



**Grafico 2: nitrati**



**Tabella 12: z-score**

| laboratorio | tenore in nitrati | z-score | Valutazione |
|-------------|-------------------|---------|-------------|
| 51          | 916               | -0,59   | Soddisf     |
| 53          | 1030              | -0,16   | Soddisf     |
| 64          | 1074              | 0,00    | Soddisf     |
| 76          | 1032              | -0,15   | Soddisf     |
| 90          | 1128              | 0,21    | Soddisf     |
| 93          | 1005              | -0,25   | Soddisf     |
| 100         | 1126              | 0,20    | Soddisf     |
| 125         | 1030,13           | -0,16   | Soddisf     |
| 127         | 1146              | 0,27    | Soddisf     |
| 153         | NR                | 5       | Non Soddisf |
| 164         | 1031              | -0,16   | Soddisf     |
| 201         | 1090              | 0,06    | Soddisf     |
| 275         | 1000              | -0,27   | Soddisf     |
| 277         | 1077              | 0,01    | Soddisf     |
| 299         | 1070              | -0,01   | Soddisf     |
| 306         | 1014              | -0,22   | Soddisf     |
| 313         | 1110              | 0,14    | Soddisf     |
| 395         | 1231              | 0,59    | Soddisf     |
| 415         | 1043              | -0,11   | Soddisf     |
| 420         | 1030              | -0,16   | Soddisf     |
| 462         | 1346              | 1,02    | Soddisf     |
| 528         | 1021              | -0,19   | Soddisf     |
| 531         | 1116              | 0,16    | Soddisf     |
| 577         | 1200              | 0,47    | Soddisf     |
| 585         | 1053              | -0,08   | Soddisf     |
| 587         | 1300              | 0,85    | Soddisf     |
| 593         | 1021              | -0,19   | Soddisf     |
| 603         | 1000              | -0,27   | Soddisf     |
| 626         | 1050              | -0,09   | Soddisf     |
| 640         | 1110              | 0,14    | Soddisf     |
| 658         | 1260              | 0,70    | Soddisf     |
| 661         | 1133              | 0,22    | Soddisf     |
| 695         | 1010              | -0,24   | Soddisf     |
| 758         | 1074              | 0,00    | Soddisf     |
| 797         | 970               | -0,38   | Soddisf     |

Grafico 3: z score

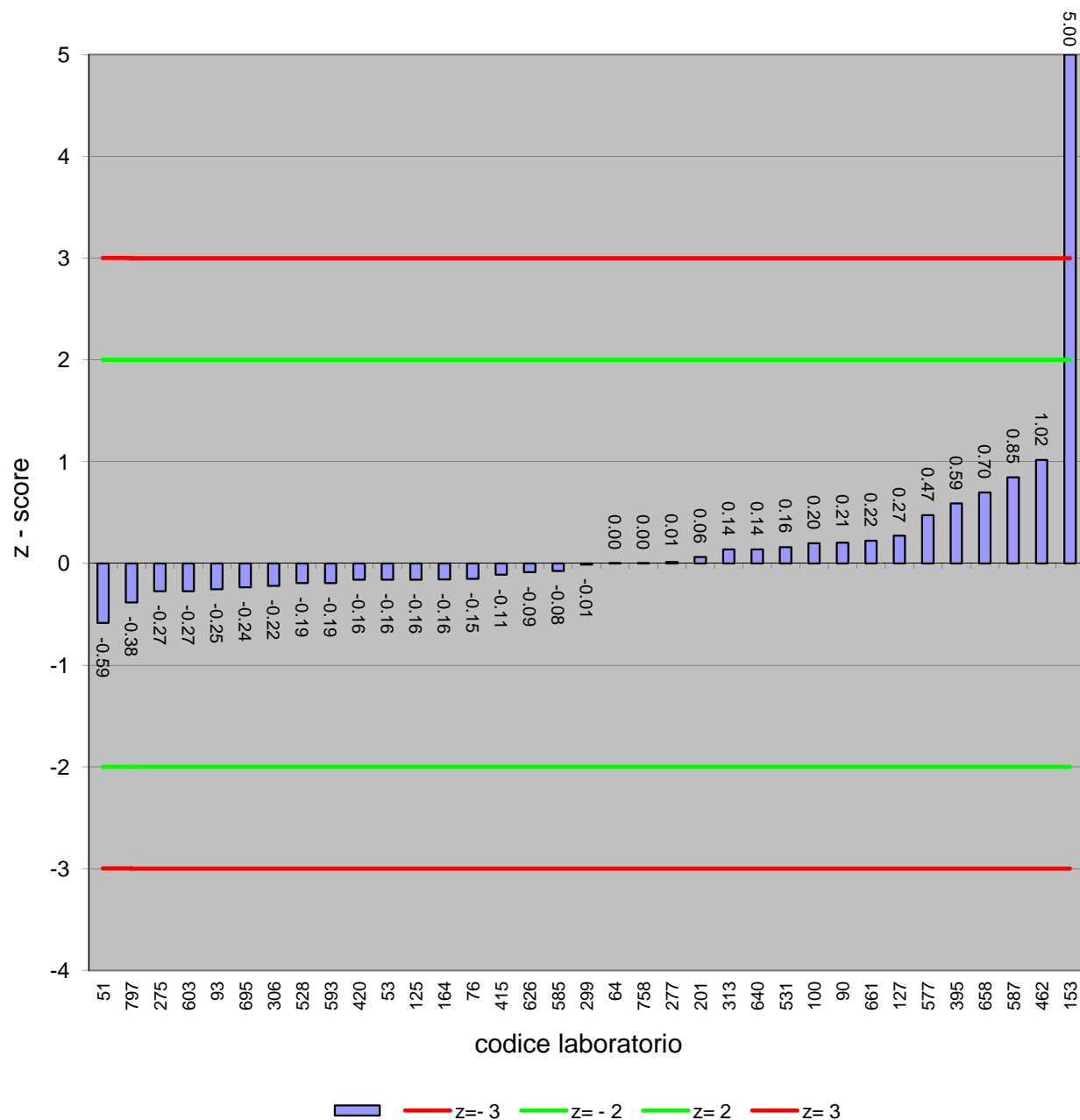


Tabella 13: valutazione complessiva del test

| Riassunto dei giudizi | z-score              |              |
|-----------------------|----------------------|--------------|
|                       | <i>n° Laboratori</i> | <i>% lab</i> |
| Soddisfacente         | 34                   | 97.1         |
| Non soddisfacente     | 1                    | 2.9          |
| Totale laboratori     | 35                   | 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 14: Concentrazione, numero laboratori partecipanti e con z-score soddisfacenti**

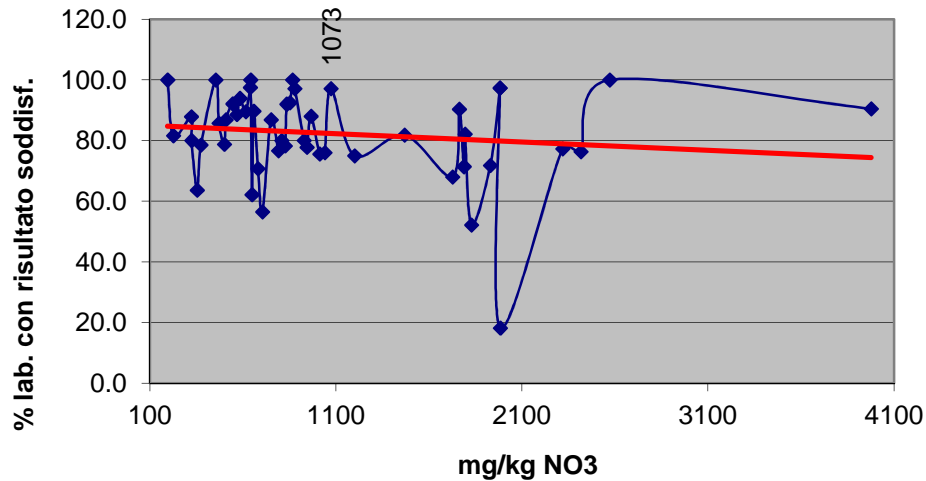
| <b>codice</b> | <b>matrice</b>   | <b>conc</b> | <b>Lab partecipanti</b> | <b>Lab con z-score sodd.</b> |      |
|---------------|------------------|-------------|-------------------------|------------------------------|------|
| Test          | tipo             | mg/kg NO3   | n°                      | 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    | zucchini         | 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 |

(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

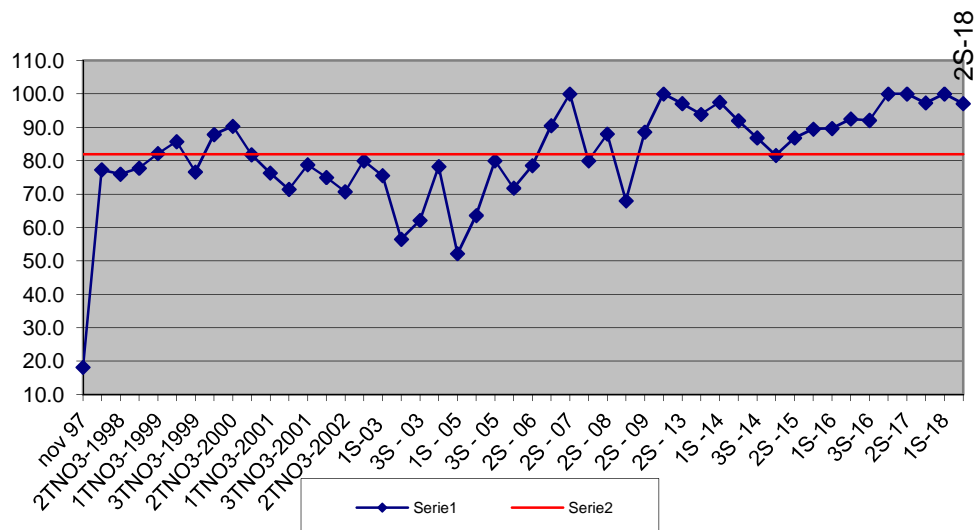
Nel Grafico 4 è riportato l'andamento della percentuale di laboratori con risultati soddisfacenti, in funzione del livello di concentrazione di nitrati espresso come mg/kg di  $\text{NO}_3$ . La retta, in rosso, ne indica la tendenza.

**Grafico 4: % laboratori con risultati soddisfacenti e livello di concentrazione**



**Grafico 5: risultati espressi attraverso la % dei laboratori con z-score soddisfacenti**

z-score nel tempo



## 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 delle norme UNI CEI EN ISO 17034:2017 *"Requisiti generali per la competenza dei produttori di materiali di riferimento"*, ISO Guide 35:2017 *"Reference materials -- Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability"* (sostituisce la ISO Guide 35:2006. Reference materials — General and statistical principles for certification (ISO/D Guide 35:2015. Reference materials -- Guidance for the characterization and the assessment of the homogeneity and stability of the material)), e alla norma ISO 13528:2015: *"Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons"*.

### Omogeneità:

La valutazione statistica è condotta in accordo al documento "Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 1, pp. 145–196, 2006, International Armonized Protocol for Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, Prepared for publication by MICHAEL THOMPSON, STEPHEN L. R. ELLISON AND ROGER WOOD".

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:

$$Ss^2 < c \quad (1)$$

dove c:

$$c = F_1 \sigma_{all}^2 + F_2 S_{an}^2 \quad (2)$$

con:

Ss= scarto tipo fra i campioni

F<sub>1</sub>= 1,88 per 10 campioni (vedi tabella B.1 Annex B.2.2 ISO 13528:2015).

F<sub>2</sub>= 1,01 per 10 campioni (vedi tabella B.1 Annex B.2.2 ISO 13528:2015).

σ<sub>all</sub><sup>2</sup>= 0,3 x FFP-RSD (fit for purpose relative standard deviation) (vedi tabella Annex B.2.2 ISO 13528:2015).

FFP-RSD= 0,25 x valore medio dell'omogeneità di ogni sostanza attiva presente nel PT

S<sub>an</sub>= scarto tipo ottenuta in fase di analisi.

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 della singola 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'aliquote mantenuta a temperatura refrigerata.

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

Una sostanza attiva può essere considerata adeguatamente stabile se:

$$|x_i - y_i| \leq 0,3 \times \sigma$$

dove

x<sub>i</sub> = il valore medio del primo test di stabilità.

y<sub>i</sub> = il valore medio dell'ultimo test di stabilità.

σ = 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 ISO13528:2005, 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 ciascun sostanza attiva
- $X$ : rappresenta il valore di concentrazione assegnato ossia la migliore stima del valore vero dell'analita
- $\sigma$  rappresenta la deviazione standard:

Lo z-score viene interpretato come segue:

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

## Combinazione z-score

Avviene con  $AZ^2$

$$AZ^2 = \frac{\sum_{i=1}^n Z_i^2}{n}$$

$AZ^2$  viene interpretato come segue:

|                  |                 |
|------------------|-----------------|
| $ AZ^2  \leq 2$  | soddisfacente   |
| $2 <  AZ^2  < 3$ | discutibile     |
| $ AZ^2  \geq 3$  | insoddisfacente |

## Definizioni

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

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

**Valore minimo (vm):** numero più piccolo della serie di valori presentata dai laboratori.

**Valore Massimo (VM):** numero piu' grande della serie di valori presentata dai laboratori.

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

**Scarto quadratico medio o scarto tipo o deviazione standard (ds):** misura della dispersione di una serie di osservazioni. Si calcola dalla seguente relazione:

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

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

**Varianza (V):** quadrato dello scarto quadratico medio.

**Coefficiente di variazione:** rappresentazione percentuale della varianza rispetto alla deviazione standard

**Accuratezza (Acc.):** 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.

**Anderson Darling A<sup>2</sup>:** 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 <sup>2</sup> | 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
Indice del campione ordinato
Valore della distribuzione teorica calcolato in corrispondenza dell' i-esimo valore campionario

**dove:**

n rappresenta la dimensione del campione;

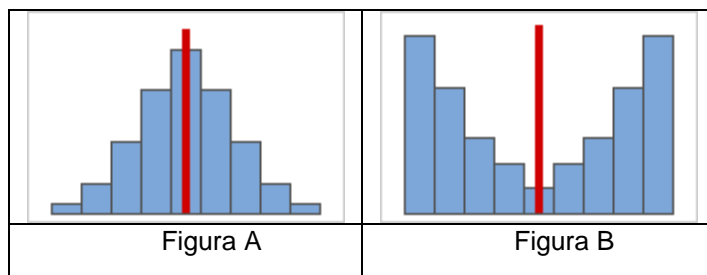
F(x) rappresenta una funzione di ripartizione che restituisce la probabilità cumulativa associata alla funzione.

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 platycurtica, o un maggiore allungamento, distribuzione leptocurtica. Il valore dell'indice che corrisponde alla distribuzione gaussiana è "0": un valore minore di 0 indica distribuzione platycurtica, 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.

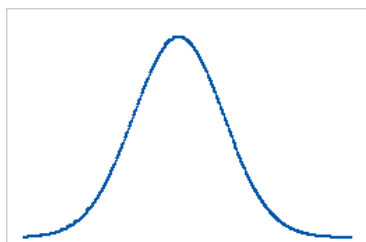


figura A  
Linea di base: valore di Kurtosis pari a 0 (figura A)

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.

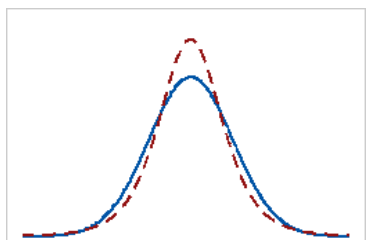


figura B  
Kurtosis positiva (figura B)

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.

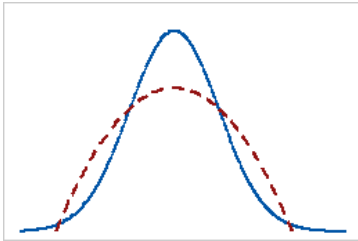


figura C  
Kurtosis negativa (figura C)

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. 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 (*firmato*), A. Tieghi (*firmato*).
- ✓ per la parte analitica: A. Carioli (*firmato*).
- ✓ per la parte organizzativa, elaborazione statistica e stesura: M. Morelli (*firmato*), A. Carioli (*firmato*), A. Tieghi (*firmato*).