

PT Nitrati:

I sessione test nitrati

anno 2024

Natura della modifica: Prima emissione		
Redazione	Alessandro Tieghi Diego Tamoni Erika Roncarati	atieghi@arpae.it dtamoni@arpae.it eroncarati@arpae.it
Approvazione del report finale	Michele De Gioia	mdegioia@arpae.it
Coordinatore	Alessandro Tieghi	atieghi@arpae.it
Organizzatore e autorizzatore all'emissione del report finale	Stefano Forti	sforti@arpae.it

Documento firmato digitalmente secondo la normativa vigente

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.arpae.emr.it | www.arpae.it | P.IVA 04290860370

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

Indice

Premessa	3
1. Introduzione	5
2. Riservatezza	5
3. Matrice	5
4. Preparazione della matrice	5
5. Verifica del contenuto di nitrati	5
6. Preparazione dei campioni incrementati	6
7. Conservazione dei campioni	6
8. Consegna dei campioni al corriere	6
9. Dati preliminari	7
10. Errori grossolani ovvi	7
11. Ricevimento risultati ed informazioni dai laboratori	7
12. Valore assegnato della concentrazione e std dev = 12%	11
13. Verifica dell'omogeneità e stabilità	11
14. Valutazione adeguatezza del metodo	12
15. Commento ai risultati e confronto con gli altri test	17
16. Risultati e livello di concentrazione	19
17. Statistica	20
18. Appelli o Reclami	25
19. Oggetti residui	25
20. Riferimenti	25

Tabelle

<i>Tabella 1: tenori massimi di nitrati in prodotti vegetali freschi e trasformati – Reg. UE 2023/915</i>	4
<i>Tabella 2: informazioni sul test</i>	4
<i>Tabella 3: elenco dei laboratori participantit</i>	5
<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>	11
<i>Tabella 7: risultati delle analisi per la verifica dell'omogeneità</i>	12
<i>Tabella 8: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità</i>	12
<i>Tabella 9: valutazione adeguatezza del metodo</i>	12
<i>Tabella 10: risultati ricevuti dai laboratori</i>	13
<i>Tabella 11: z'-score</i>	15
<i>Tabella 12: valutazione complessiva del test</i>	17
<i>Tabella 13: Concentrazione, numero laboratori partecipanti e % laboratori con z-score soddisfacenti</i>	18

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: metodi utilizzati</i>	10
<i>Grafico 4: nitrati</i>	14
<i>Grafico 5: Box plot nitrati</i>	14
<i>Grafico 6: z score</i>	16
<i>Grafico 7: % laboratori con risultati soddisfacenti e livello di concentrazione</i>	19
<i>Grafico 8: risultati espressi attraverso la % dei laboratori con z-score soddisfacenti</i>	19

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 2023/915), 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 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.

ARPAE risulta accreditata come provider di proficiency test dal 25/09/2019, in conformità alla norma UNI CEI ISO/IEC 17043:2010, a cui è stato assegnato il codice PTP N°: 0020P.

A seguito dell'emissione della Norma EN ISO/IEC 17043:2023 ARPAE ha iniziato il percorso di transizione.

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 13528:2022, Tale algoritmo produce stime robuste della media e della deviazione standard dei dati ai quali è applicato.

In base a tale trattamento viene espressa la valutazione delle performance con il parametro z-score.

Tabella 1: tenori massimi di nitrati in prodotti vegetali freschi e trasformati – Reg. UE 2023/915

6		Altri contaminanti	
6.1	Nitrati	Tenore massimo (mg NO ₃ /kg)	
6.1.1	Spinaci freschi (<i>Spinacia oleracea</i>)	3 500	Il tenore massimo non si applica agli spinaci freschi destinati alla trasformazione che vengono direttamente trasportati in blocco dal campo allo stabilimento di trasformazione.
6.1.2	Spinaci in conserva, surgelati o congelati	2 000	
6.1.3	Lattuga fresca (<i>Lactuca sativa</i> L.), ad eccezione dei prodotti di cui al punto 6.1.4		
6.1.3.1	Lattuga in coltura protetta, raccolta fra il 1° ottobre e il 31 marzo	5 000	La lattuga in coltura protetta deve essere etichettata come tale; altrimenti si applica il tenore massimo di cui al punto 6.1.3.2.
6.1.3.2	Lattuga coltivata in campo aperto, raccolta tra il 1° ottobre e il 31 marzo	4 000	
6.1.3.3	Lattuga in coltura protetta, raccolta tra il 1° aprile e il 30 settembre	4 000	La lattuga in coltura protetta deve essere etichettata come tale; altrimenti si applica il tenore massimo di cui al punto 6.1.3.4.
6.1.3.4	Lattuga coltivata in campo aperto, raccolta tra il 1° aprile e il 30 settembre	3 000	
6.1.4	Lattuga di tipo «Iceberg»		Compresa la lattuga di tipo «Grazer Krauthauptl».
6.1.4.1	Lattuga in coltura protetta	2 500	La lattuga in coltura protetta deve essere etichettata come tale; altrimenti si applica il tenore massimo di cui al punto 6.1.4.2.
6.1.4.2	Lattuga coltivata in campo aperto	2 000	
6.1.5	Rucola (<i>Eruca sativa</i> , <i>Diplotaxis</i> sp., <i>Brassica tenuifolia</i> , <i>Sisymbrium tenuifolium</i>)		
6.1.5.1	raccolta tra il 1° ottobre e il 31 marzo	7 000	
6.1.5.2	raccolta tra il 1° aprile e il 30 settembre	6 000	
6.1.6	Alimenti per la prima infanzia e alimenti trasformati a base di cereali destinati ai lattanti e ai bambini nella prima infanzia (*)	200	Il tenore massimo si applica ai prodotti pronti per l'uso (immessi sul mercato come tali o ricostituiti secondo le istruzioni del fabbricante).

L 119/152

IT

Gazzetta ufficiale dell'Unione europea

5.5.2023

Tabella 2: informazioni sul test

Data di preparazione del test	02/01/2024
Data di consegna campioni al corriere	05/02/2024
Corriere utilizzato	Traser
Campioni (incrementati e bianco) confezionati con	ghiaccio secco
Numero campioni preparati	89
Numero campioni bianchi	--
Numero laboratori cui è stato inviato il test	36
Numero laboratori che hanno fornito i risultati	36 (pari a 100%)
Matrice utilizzata	lattughe

1. Introduzione

La sede di Ferrara del laboratorio multisito di ARPAE Emilia-Romagna ha preparato nel mese di gennaio il primo test sui nitrati dell'anno 2024. Il test è stato inviato a 36 laboratori.

Tabella 3: elenco dei laboratori partecipanti

ADESUD SRL	ECOCONTROL SUD SRL
AGRI-BIO-ECO LABORATORI RIUNITI SRL	EOS SNC
AGRIPARADIGMA TENTAMUS SRL RA	EPTA NORD
AGRIPARADIGMA TENTAMUS SRL SR	EUROFINS CHEMICAL CONTROL SRL
AGRO.BIOLAB LABORATORY SRL	EUROQUALITY LAB SRL
AGROLAB ALIMENTALIA SRL	FRUTTAGEL
ANALISIS SRL	GE.PRO.TER.
ARACE LABORATORI SRL	GREIT
BIOCHEMIE LAB SRL	LA LINEA VERDE
BONASSISALAB SPA	LIFEANALYTICS SRL sede Battipaglia
BUCCIARELLI LABORATORI SRL	LIFEANALYTICS SRL sede Oderzo
CADIR LAB SRL	LIFEANALYTICS SRL sede Signa
CHELAB TV SRL	MARINO SRL
CHEMISERVICE SRL	NEOTRON SPA
CHIBILAB SRL	pH SRL
CONSORZIO GLOBAL QUALITY MOF LAB	S.A.MER. C.C.I.A.A. - BARI
D'ANIELLO GENNARO & C. SNC	SICURAL SRL CONSORTILE
	VASSANELLI LAB SRL
	WATER & LIFE SRL

2. Riservatezza

Per l'intera durata dello schema 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.

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 stato verificato il contenuto di nitrati. La concentrazione, in mg/kg di NO₃, riscontrata all'analisi (media di 20 campioni) è pari a: 921 mg/kg di NO₃

6. Preparazione dei campioni incrementati

Le lattughe, disponendo di un contenuto di nitrati sufficiente per il test, non sono state incrementate con 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 1S24.

7. Conservazione dei campioni

Prima di effettuare la spedizione i campioni sono stati congelati e conservati in freezer, ad una temperatura di $-20 \pm 5^{\circ}\text{C}$, 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 I65001/LM "Taratura e utilizzo di strumenti di misura per la temperatura" e I65001/FE "Data logger per i frigoriferi e i congelatori: utilizzo e scarico dei dati".

8. Consegna dei campioni al corriere

La consegna dei campioni al corriere per la spedizione è avvenuta in data 05/02/2024.

Durante il trasporto, i campioni 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>	%
Nitrati	--	1027	900	2121.74	921	36	36	100

10. Errori grossolani ovvi

Non sono presenti valori corrispondenti ad errori grossolani ovvi.

11. 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 1S24 Nitrati è stata individuata come dead line il 01/03/2024.

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. Analogamente, viene inserito direttamente dai partecipanti, lo stato dei campioni all'arrivo, il tempo impiegato per la consegna e il metodo utilizzato per la determinazione del tenore di nitrati. Al momento della dead line viene tolta la condivisione e la possibilità di modifica, e viene inviato via mail, ad ogni singolo partecipante, il file in formato pdf del proprio Foglio di Google compilato.

Tali informazioni sono riassumibili nella Tabella 5: riassunto informazioni dai laboratori.

Nel Grafico 1: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore viene riportato il: numero dei laboratori che hanno ricevuto il test suddiviso per intervallo di tempo in ore e nel Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo si riportano 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	36				
			< 24	5	14
ottimo	34	94	24	28	78
buono	1	3	48	3	8
scarso	1	3	72	0	0
dato non fornito	0	0	> 72	0	0
			dato non fornito	0	0
Moduli	36	100	Risultati	36	100

METODI DI ANALISI		
	<i>n°</i>	<i>%</i>
campioni inviati	36	
metodo colorimetrico	3	8
metodo conduttimetrico	21	58
Altro	12	34
dato non fornito	0	0
moduli	36	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

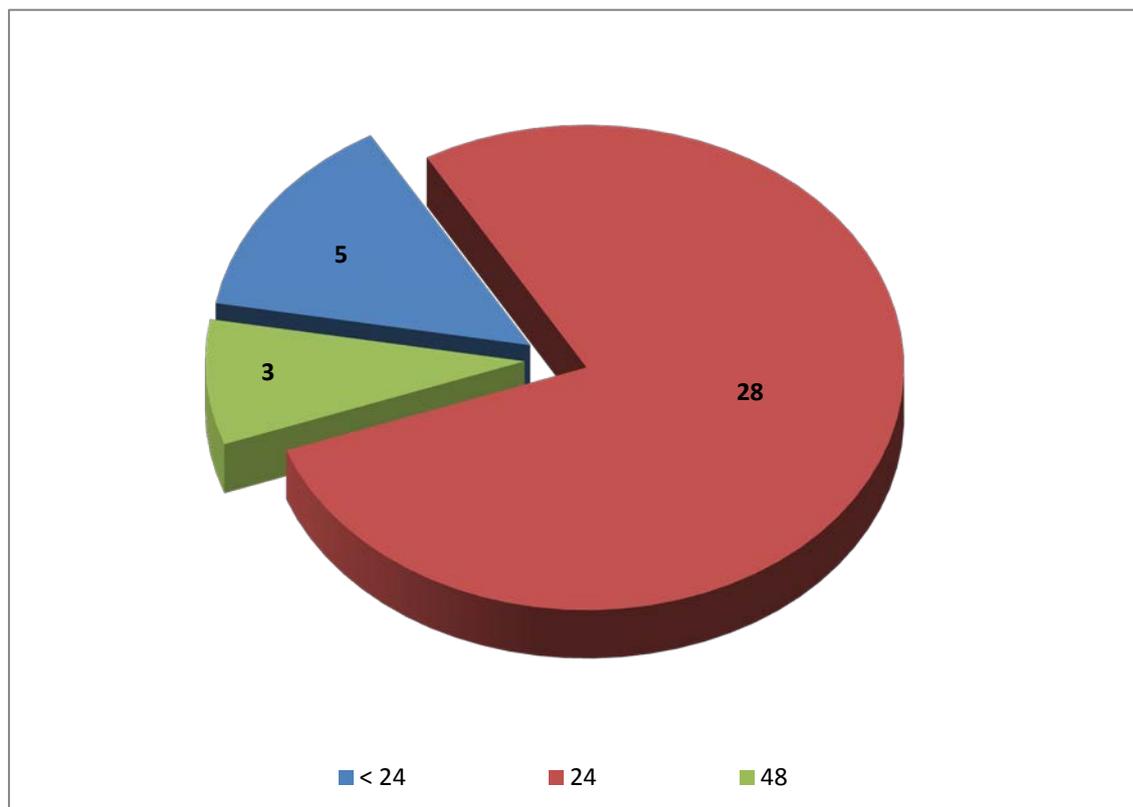


Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo

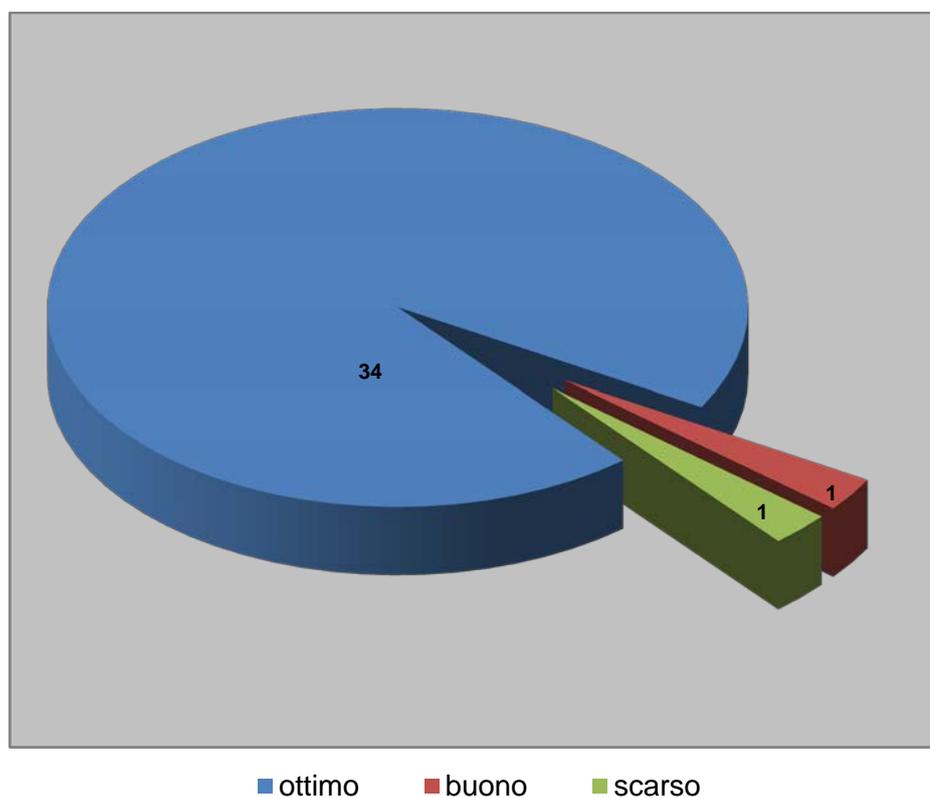
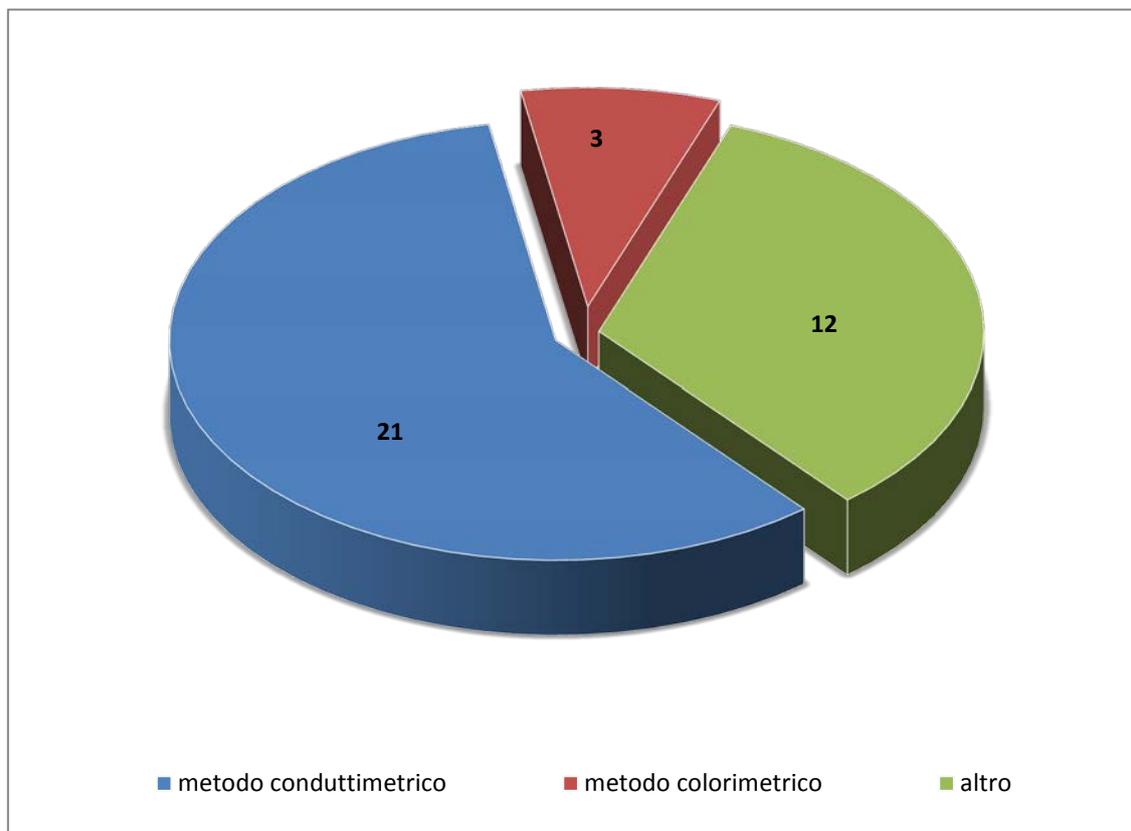


Grafico 3: metodi utilizzati



12. Valore assegnato della concentrazione e std dev = 12%

La seguente tabella riassume le informazioni inerenti a:

- X_{PT} : valore assegnato, ottenuto dalla media robusta, calcolata con l'Algoritmo A, dei risultati dei laboratori, con l'esclusione dei soli valori anomali grossolani ovvi,
- σ_{PT} : deviazione standard pari al 12% del valore assegnato,
- $u_{(x_{PT})}$: incertezza associata al parametro,
- criterio adottato per la valutazione della performance in base alla relazione tra l'incertezza associata al parametro e la deviazione standard del PT.

Per il calcolo del valore assegnato si eseguono i seguenti passaggi:

1. valutare, ed eliminare, eventuali dati grossolanamente anomali,
2. valutare che il numero di misure sia maggiore di 12 ($n > 12$),
3. valutare l'eventuale presenza di dati anomali (outliers) attraverso il calcolo di box plot per ogni parametro, utilizzando l'applicativo Minitab,
4. calcolare il valore assegnato corrispondente alla media robusta calcolata attraverso l'algoritmo A.

Come stabilito al p.to 6.5.2 della Norma ISO 13528:2022, l'Algoritmo A è in grado di compensare la presenza di dati anomali fino ad una percentuale non superiore al 20% dell'intera popolazione di dati. Nel caso di una percentuale maggiore del 20% l'algoritmo A viene calcolato dopo aver eliminato gli outliers e dopo la valutazione che il numero di misure restanti sia maggiore di 12 ($n > 12$). In Tabella 11: risultati ricevuti dai laboratori il dettaglio del numero di outlier e la percentuale rispetto al numero di risultati ottenuti.

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	X_{PT} valore assegnato	$\sigma_{PT} = dev$ std 12%	$u_{(x_{PT})}$	$u_{(x_{PT})} < 0.3\sigma_{PT}$
Nitrati	mg/kg NO ₃	1027	123.2	14.98	pass

13. 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 UNI EN 12014-2:2018 accreditato UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018. Ai dati ottenuti vengono applicati i test statistici previsti dalla Norma ISO 13528:2022; i risultati, unitamente al giudizio, sono raccolti nelle seguenti tabelle.

- Tabella 7: risultati delle analisi per la verifica dell'omogeneità,
- Tabella 8: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità.

Come previsto al p.to 4 dell' "allegato 6_linee guida PT_rev 0_2024" il PTP, sulla base dei dati di stabilità dei PT del 2023 ha valutato l'opportunità di non eseguire una valutazione analitica della stabilità.

Le performance dei partecipanti verranno calcolate mediante lo z'-score come previsto al p.to 7 della "allegato 6_linee guida PT_rev 0_2024" e dal p.to 6.1.1 della norma 13528:2022.

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

Descrizione parametro	Nitrati mg/kg NO ₃
Media (M _{arpae})	921
Mediana (m _{arpae})	918
num. misure (n)	20
gradi di libertà (gdl)	19
valore minimo (vm _{arpae})	855
valore massimo (VM _{arpae})	971
ds _{arpae}	37.44
dev. std. media (Sm _{arpae})	8.37
Varianza _{Arpae}	1402

Tabella 8: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Descrizione s.a.	Nitrati
S _w	4.99E+01
S _s	0.00E+00
σ _{omo}	1.11E+02
Valore di controllo 0.3 σ _{omo}	3.32E+01
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 calcolato come descritto al p.to B3 della Norma ISO 13528:2022
- σ_{omo}: 0,12 x valore medio dell'omogeneità
- Valore di controllo: 0,3 x σ_{omo}.

14. Valutazione adeguatezza del metodo

In conformità al punto B1.1 della Norma ISO 13528:2022, viene richiesto di valutare se lo scarto di ripetibilità del laboratorio che ha eseguito le analisi di omogeneità, calcolato ad un livello di concentrazione prossimo a quello della sostanza attiva oggetto di valutazione, è sufficientemente piccolo per poter valutare effetti di disomogeneità. Viene utilizzata la seguente relazione:

$$\frac{S_{rvalARPAE}}{\sigma_{PT}} < 0.5$$

dove:

S_{rval ARPAE}: rappresenta lo scarto tipo ottenuto in sede di validazione dal PTP
 σ_{PT}: deviazione standard pari al 12% della media robusta.

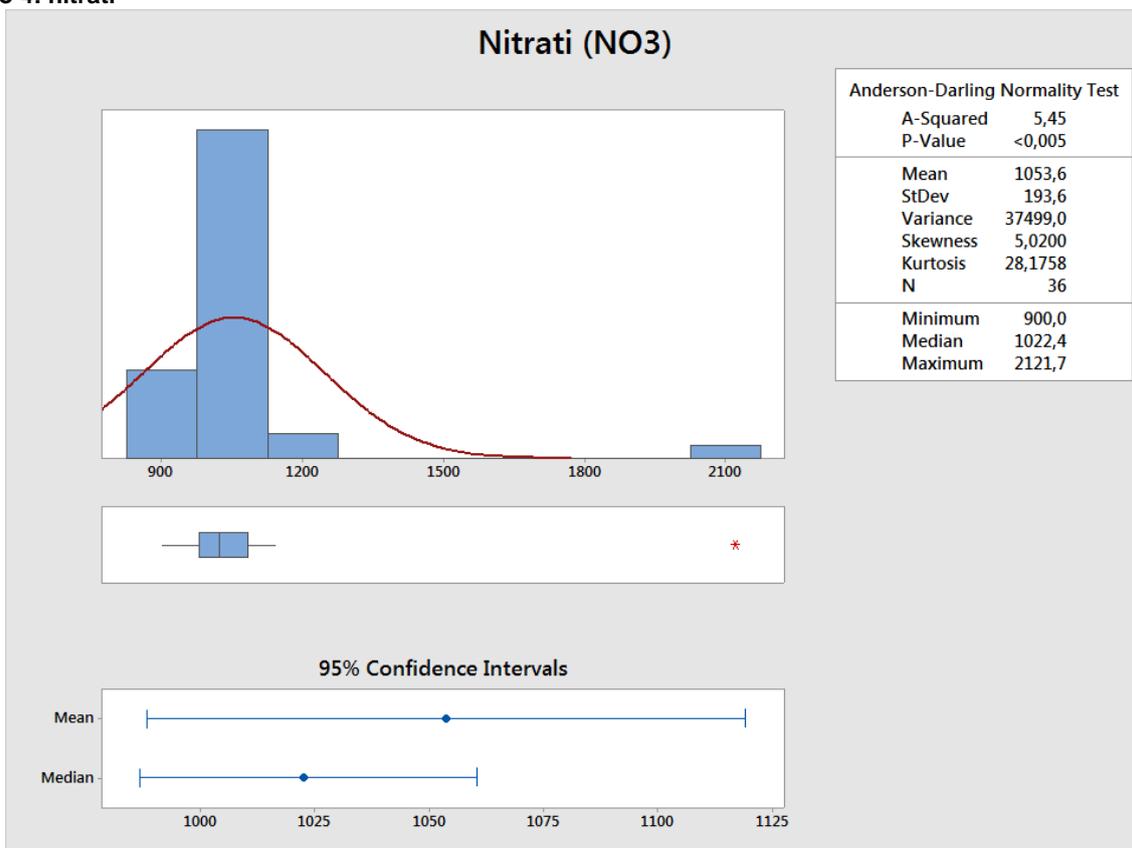
Tabella 9: valutazione adeguatezza del metodo

Sostanza attiva	X _{PT} media robusta (mg/kg)	S _{rval ARPAE}	$\frac{S_{rvalARPAE}}{\sigma_{PT}} < 0.5$	Valutazione
Nitrati	1027	27	0.219	sì

Tabella 10: risultati ricevuti dai laboratori

codice Laboratorio	Nitrati mg/kg NO3	Statistica		
		Parametri		Valori
55	1056	Media Robusta	X_{PT}	1027
138	985			
185	1092	mediana	m_{Lab}	1022
186	1028			
208	1048	num. misure	n	36
228	1003			
242	1145	gradi di libertà (n-1)	gdl	35
254	1092			
299	1010	n° lab. con nr		0
315	1066			
335	1030	n° lab. con nd		0
352	1132			
380	949	n° lab. errori grossolani		0
439	1064			
499	965	valore minimo	vm	900
513	1122			
538	912	valore massimo	VM	2121.74
565	910			
572	1085	Dev. Standard robusta	S*	71.88
593	1100			
599	1090	σ_{PT} dev. Standard 12%	σ_{PT}	123.2
617	900			
630	1080	Dev. standard media	Sm	32.3
635	987			
685	954	Varianza	V	37499
698	980			
710	1036	Incertezza associata al PT	$u_{(XPT)}$	14.98
762	1016.8			
773	981.7	n°outliers		1
790	1059			
819	977	% outliers		2.8%
845	1002			
849	2121.74			
944	970			
973	979.5			
984	1000			

Grafico 4: nitrati



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

Grafico 5: Box plot nitrati

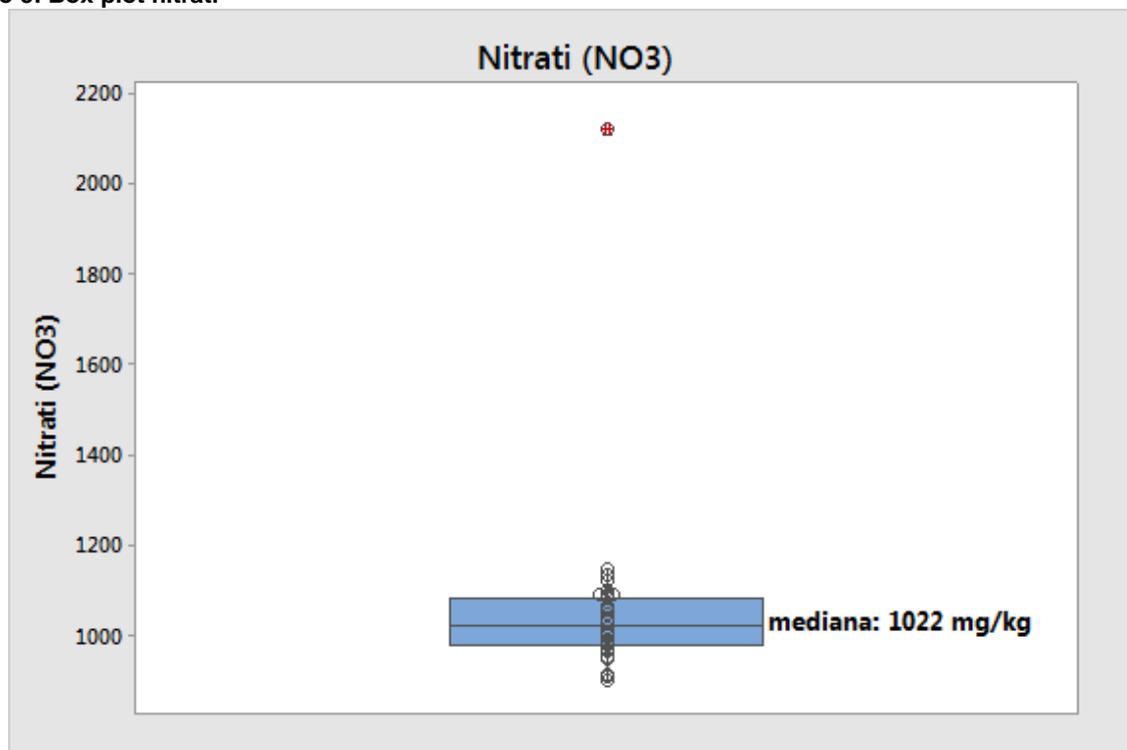


Tabella 11: z'-score

laboratorio	tenore in nitrati (mg/kg)	z'-score	Valutazione
55	1056	0.24	Soddisf
138	985	-0.34	Soddisf
185	1092	0.53	Soddisf
186	1028	0.01	Soddisf
208	1048	0.17	Soddisf
228	1003	-0.19	Soddisf
242	1145	0.95	Soddisf
254	1092	0.53	Soddisf
299	1010	-0.14	Soddisf
315	1066	0.32	Soddisf
335	1030	0.03	Soddisf
352	1132	0.85	Soddisf
380	949	-0.63	Soddisf
439	1064	0.30	Soddisf
499	965	-0.50	Soddisf
513	1122	0.77	Soddisf
538	912	-0.93	Soddisf
565	910	-0.94	Soddisf
572	1085	0.47	Soddisf
593	1100	0.59	Soddisf
599	1090	0.51	Soddisf
617	900	-1.02	Soddisf
630	1080	0.43	Soddisf
635	987	-0.32	Soddisf
685	954	-0.59	Soddisf
698	980	-0.38	Soddisf
710	1036	0.07	Soddisf
762	1016.8	-0.08	Soddisf
773	981.7	-0.36	Soddisf
790	1059	0.26	Soddisf
819	977	-0.40	Soddisf
845	1002	-0.20	Soddisf
849	2121.74	8.82	Non Soddisf
944	970	-0.46	Soddisf
973	979.5	-0.38	Soddisf
984	1000	-0.22	Soddisf

Grafico 6: z score

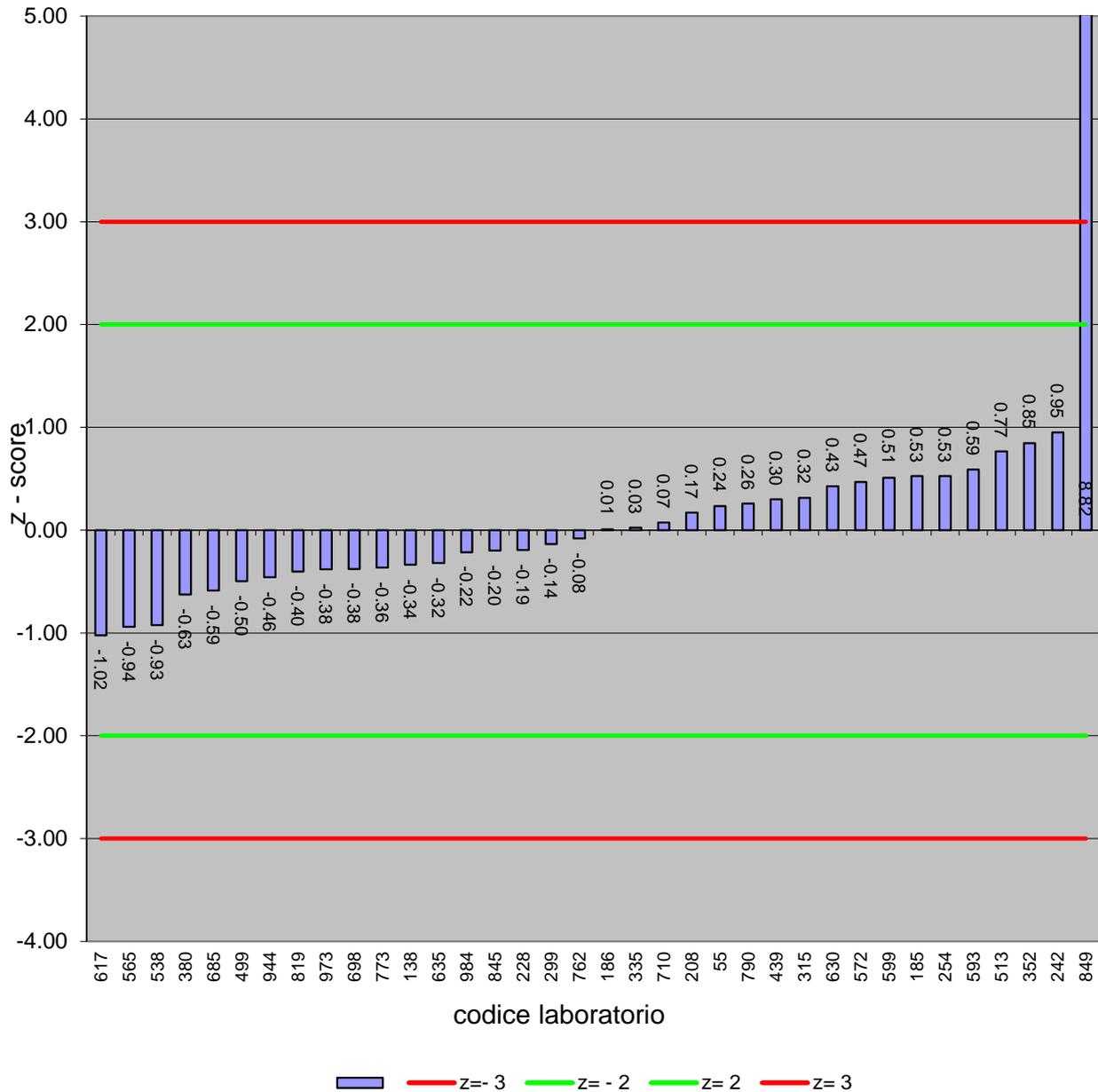


Tabella 12: valutazione complessiva del test

Riassunto dei giudizi	Z-score	
	<i>n° Laboratori</i>	<i>% lab</i>
Soddisfacente	35	97.2
Discutibile	0	0
Non Soddisfacente	1	2.8
Totale laboratori	36	100.0

15. 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 la % dei llaboratori con z-score soddisfacenti:

Tabella 13: Concentrazione, numero laboratori partecipanti e % laboratori 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
1S - 20	lattuga	1306	37	36	97.3
2S - 20	spinaci	1424	34	33	97.1
3S - 20	lattuga	654	35	34	97.1
1S - 21	spinaci	1029	38	38	100.0
2S - 21	spinaci	754	36	35	97.2
3S - 21	lattuga	1328	34	33	97.1
1S - 22	lattuga	921	38	38	100
2S - 22	lattuga	1514	36	36	100
3S - 22	lattuga	1044	33	33	100
1S - 23	lattuga	1161	36	35	97.2
2S - 23	lattuga	1729	38	37	97.4
3S23	lattuga	924	36	36	100.0
1S24	lattuga	1027	36	35	97.2

(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

16. Risultati e livello di concentrazione

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

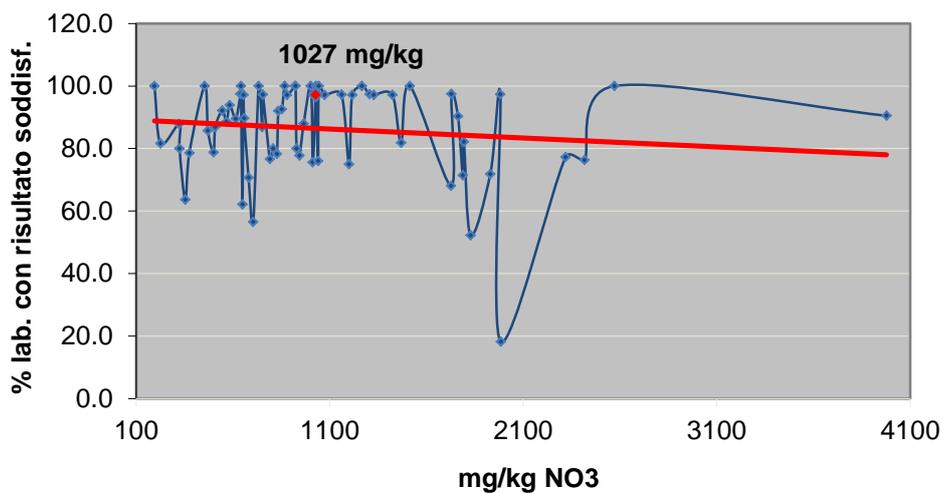
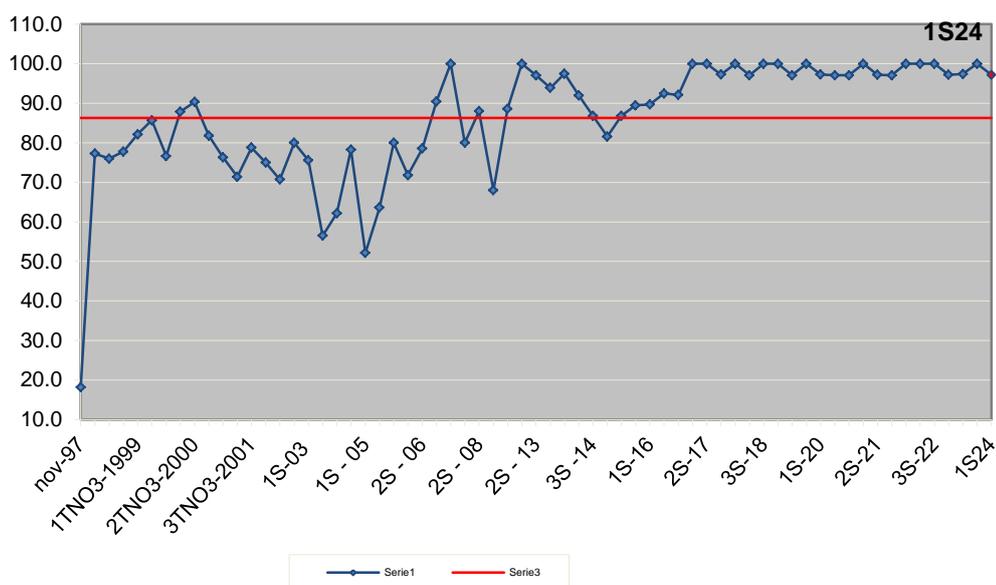


Grafico 8: risultati espressi attraverso la % dei laboratori con z-score soddisfacenti

z-score nel tempo



17. 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 13528:2022: "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:

$$S_s \leq 0.3\sigma_{om} \quad (1)$$

con:

- S_s = scarto tipo fra i campioni, calcolato come descritto al p.to B.3 13528:2022
- σ_{om} = dove FFP-RSD = 0,12 x valore medio dell'omogeneità di ogni sostanza attiva presente nel PT
- Valore di controllo: 0,3 x σ_{om}
- 0.3 = vedi Nota 1 paragrafo B.2.2 della Norma ISO 13528:2022.

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 13528:2022, Annex B.

- Giorno 1 = al momento della spedizione degli oggetti (campioni).
- Giorno 2 = 24 ore dopo il giorno 1, conservato a temperatura refrigerata
- Giorno 3 = dead line: ultimo giorno utile per la consegna dei risultati da parte dei 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 = valore medio dei campioni al Giorno 1.

y_i = valore medio dei campioni al Giorno 2 o valore medio dei campioni al Giorno 3.

$\sigma_{(PT)}$ = deviazione standard usata nella valutazione del PT d'interesse

0,3: valore ricavato dall' Annex E.2 della ISO 13528:2022.

Valore assegnato

Data la tipologia di oggetti da valutare, è ritenuto adeguato l'approccio statistico dell' "Algoritmo A" presente nell'Annex C della ISO 13528:2022.

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 ISO13528:2022, attraverso l'algoritmo A, corrispondente alla media robusta;
- calcolo della deviazione standard "fit for purpose" corrispondente al 12% della media robusta.

Valutazione delle performances

A corredo del valore assegnato viene calcolata l'incertezza associata utilizzando la formula riportata al punto 7.7.7 della ISO 13528:2022.

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

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 13528:2022.
- n : rappresenta il numero di misure.

Il calcolo della deviazione standard "fit for purpose" corrisponde al 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 13528:2022 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 z¹-score vengono interpretati come segue:

z ≤ 2	soddisfacente
2 < z < 3	discutibile
z ≥ 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 x₁, x₂, ..., x_n, il valore centrale, cioè il valore che occupa il posto $\frac{n+1}{2}$ della serie se n è dispari, $\frac{n}{2}$ ed $\frac{n}{2} + 1$ se n 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, VMLab}): 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, dsLab}): 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 13528:2022

ds_{robusta}: calcolata dalla popolazione di dati dei partecipanti, seguendo l'approccio statistico dell'"Algoritmo A" presente nell'Annex C della ISO 13528:2022

σ: deviazione standard calcolata pari al 12% 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 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 A^2 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.

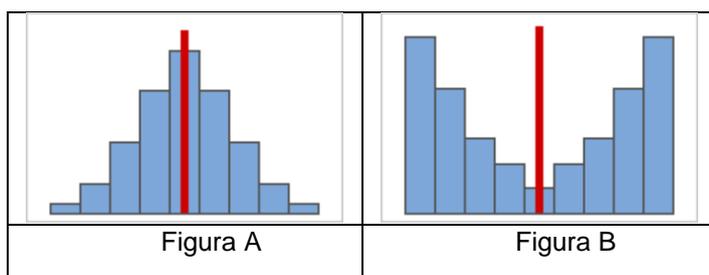
i rappresenta l'iesimo campione

<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 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.

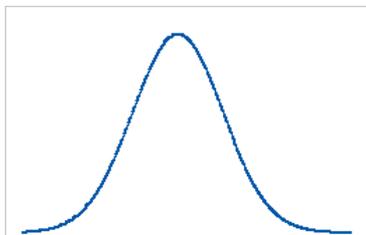


figura A
Linea di base: valore di Kurtosis pari a 0 (figura A)

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

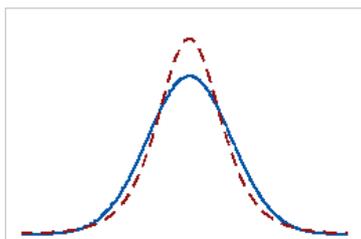


figura B
Kurtosis positiva (figura B)

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 la 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.

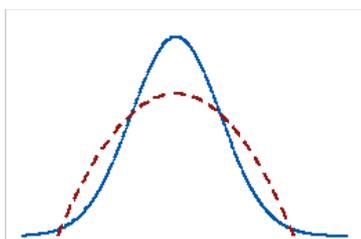


figura C
Kurtosis negativa (figura C)

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.

18. 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 compilando il format presente all'indirizzo: https://service.arpae.it/interview/Reclami_Informazioni/index.asp?pg=2

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.

19. 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.

20. Riferimenti

- UNI CEI ISO/IEC 17043:2010 requisiti generali per proficiency testing
- UNI CEI ISO/IEC 17025:2018
- ISO 13528:2022 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison
- I71101/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.
- MINITAB 17

Hanno partecipato alla realizzazione del test:

- ✓ per la parte preparativa: A. Tieghi(*firmato*), D. Tamoni(*firmato*), E. Roncarati(*firmato*).
- ✓ per la parte analitica: A. Tieghi(*firmato*), D. Tamoni(*firmato*), E. Roncarati(*firmato*).
- ✓ per la parte organizzativa, elaborazione statistica e stesura: A. Tieghi(*firmato*), D. Tamoni(*firmato*), E. Roncarati(*firmato*).

Fin qui giungerai, e non oltre...(Giobbe 38-11)
