

3a sessione test nitrati anno 2017



Organizzato da:
ARPAE Emilia-Romagna

Ferrara, 15 Dicembre 2017

Indice

Premessa	4
1. Introduzione	6
2. Matrice	6
3. Preparazione della matrice	6
4. Verifica del contenuto di nitrati	6
5. Preparazione dei campioni incrementati	6
6. Conservazione dei campioni	7
7. Consegna dei test al corriere	7
8. Riservatezza dei laboratori	7
9. Dati preliminari	7
10. Ricevimento risultati ed informazioni dai laboratori	7
11. Valore assegnato della concentrazione	9
12. Verifica dell'omogeneità	10
13. Commento ai risultati e confronto con gli altri test	16
14. Risultati e livello di concentrazione	17
15. Statistica	18
Errori qualitativi - falsi negativi-falsi positivi	18
Valore assegnato	18
z-score	18
Parametri statistici di interesse	19
16. Riferimenti	20

Tabelle

<i>Tabella 1: tenori massimi di nitrati in prodotti vegetali freschi e trasformati – Reg. UE 1258/2011</i>	<i>5</i>
<i>Tabella 2: alcuni aspetti del test</i>	<i>5</i>
<i>Tabella 3: laboratori partecipanti</i>	<i>6</i>
<i>Tabella 4: dati preliminari</i>	<i>7</i>
<i>Tabella 5: informazione dai laboratori</i>	<i>8</i>
<i>Tabella 6: riassunto informazioni dai laboratori</i>	<i>8</i>
<i>Tabella 7: valore assegnato della concentrazione</i>	<i>9</i>
<i>Tabella 8: risultati delle analisi per la verifica dell'omogeneità</i>	<i>10</i>
<i>Tabella 9: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità</i>	<i>10</i>
<i>Tabella 10: verifica stabilità A</i>	<i>10</i>
<i>Tabella 11: verifica stabilità B</i>	<i>10</i>
<i>Tabella 12: Errori grossolani</i>	<i>11</i>
<i>Tabella 13: risultati dai laboratori tal quali</i>	<i>11</i>
<i>Tabella 14: risultati dai laboratori dopo eliminazione valori grossolani</i>	<i>12</i>
<i>Tabella 15: z-score</i>	<i>14</i>
<i>Tabella 16: valutazione complessiva del test</i>	<i>15</i>
<i>Tabella 17: Concentrazione, numero laboratori partecipanti e con z-score soddisfacenti</i>	<i>16</i>

Grafici

<i>Grafico 1: tempo in giorni per effettuare il test</i>	<i>9</i>
<i>Grafico 2: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni</i>	<i>9</i>
<i>Grafico 3: nitrati</i>	<i>13</i>
<i>Grafico 4: z score</i>	<i>15</i>
<i>Grafico 5: % laboratori con risultati soddisfacenti e livello di concentrazione</i>	<i>17</i>
<i>Grafico 6: risultati espressi attraverso la % dei laboratori con z-score soddisfacenti</i>	<i>17</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, e nel breve periodo troverà compimento.

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

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

«Sezione 1: Nitrato

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

Tabella 2: alcuni aspetti del test

Data di preparazione del test	06/09/2017
Data di consegna campioni al corriere	16/10/2017
Corriere utilizzato	Traser
Campioni (incrementati e bianco) confezionati con	ghiaccio secco
Tempo di consegna dei campioni ai laboratori	Tabella 5: riassunto informazioni dai laboratori
Numero campioni preparati	72
Numero campioni bianchi	--
Numero laboratori cui è stato inviato il test	39
Numero laboratori che hanno fornito le analisi	37 (pari a 95%)
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 settembre il terzo test sui nitrati dell'anno 2017. Il test è stato inviato a 39 laboratori di cui alla Tabella 3: laboratori partecipanti.

Tabella 3: laboratori partecipanti

ADESUD	EUROLAB
AGRIBIOECO	EUROQUALITY LAB
AGRIPARADIGMA	FRUTTAGE
AGROBIOLAB	GREIT
ALMOLAB	LA LINEA VERDE
ALPHA ECOLOGIA	LABCAM
ANALISIS	LABORATORIO BUCCIARELLI
BONASSISA	LABORATORIO GIUSTO
BONDUELLE FRESCO ITALIA	MARINO
CADIR LAB	MOFLAB GLOBAL QUALITY
CHELAB PO	PH
CHELAB TV	R&C SCIENTIFICA
CHEMISERVICE	S&P DI A.SCHETTINO
CHEMSERVICE	SAMER c/o C.C.I.A.A. DI BA
CHI.BI.LAB	SIALAB
CPG	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 NO_3 , riscontrata all'analisi (media di 20 campioni) è pari a: 1898 mg/kg di 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 3S17

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 3° test, è avvenuta in data 16/10/2017. Durante il trasporto, i campioni test sono stati conservati con ghiaccio secco.

8. Riservatezza dei laboratori

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

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

Nel caso in cui i risultati 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_{Lab} , con relativo coefficiente di variazione CV_{Lab} , il valore minimo rilevato dai laboratori vm_{Lab} , il valore massimo rilevato dai laboratori VM_{Lab} , la concentrazione media rilevata da ARPAE M_{ARPAE} , con relativo coefficiente di variazione CV_{ARPAE} .

Tabella 4: dati preliminari

Descrizione	i.t.	M_{Lab}	vm_{Lab}	VM_{Lab}	CV_{Lab}	M_{arpa}	CV_{arpa}	Camp. Inviati	Risultati pervenuti	
parametri	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	%	n	n	%
Nitrati	--	1924	183	2141	15,8	1898	4,7	39	37	95

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

10. Ricevimento risultati ed informazioni dai laboratori

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

Tabella 5: informazione dai laboratori

cod lab	Arrivo campione al laboratorio		Arrivo risultati			
	Data	stato	Data	Tot	fest	gg
51	17 10 2017	ottimo	23 10 2017	6	2	4
53	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
64	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
76	17 10 2017	ottimo	25 10 2017	8	2	6
90	17 10 2017	ottimo	20 10 2017	3	0	3
93	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
98	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
100	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
125	16 10 2017	ottimo	30 10 2017	14	4	10
127	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
153	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
158	17 10 2017	ottimo	30 10 2017	13	4	9
164	17 10 2017	ottimo	26 10 2017	9	2	7
201	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
205	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
275	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
277	16 10 2017	ottimo	24 10 2017	8	2	6
299	17 10 2017	ottimo	23 10 2017	6	2	4
306	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5

cod lab	Arrivo campione al laboratorio		Arrivo risultati			
	Data	stato	Data	Tot	fest	gg
313	18 10 2017	ottimo	23 10 2017	5	2	3
395	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
415	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
462	17 10 2017	buono	20 10 2017	3	0	3
501	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
531	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
577	17 10 2017	ottimo	20 10 2017	3	0	3
585	17 10 2017	ottimo	23 10 2017	6	2	4
587	16 10 2017	ottimo	19 10 2017	3	0	3
593	16 10 2017	ottimo	20 10 2017	4	0	4
603	16 10 2017	ottimo	24 10 2017	8	2	6
626	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
640	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
658	16 10 2017	ottimo	24 10 2017	8	2	6
661	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
695	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
758	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
797	19 10 2017	ottimo	24 10 2017	4	2	2

Tabella 6: riassunto informazioni dai laboratori

INVIO CAMPIONI E STATO ALL'ARRIVO			ARRIVO RISULTATI DAI LABORATORI		
	n°	%	Giorni	n°	%
Campioni inviati	39		1	0	0
stato			2	1	3
ottimo	36	97	3	5	13
buono	1	3	4	4	11
scarso	0		5	20	54
			> 5	7	19
Moduli e informazioni ricevute	37	100	Risultati ricevuti	37	100

Legenda:

- *Invio campioni al Laboratorio*

- ✓ n° = numero laboratori che hanno ricevuto il campione con lo stato all'arrivo indicato
- ✓ % = stesso significato di n° espresso in percentuale
- ✓ stato all'arrivo: condizioni riguardanti lo stato di conservazione del campione all'arrivo
- *Arrivo risultati dal Laboratorio*
- ✓ giorni = numero di giorni impiegati dal laboratorio per effettuare il test
- ✓ n° = numero dei laboratori che hanno consegnato in quello spazio temporale
- ✓ % = percentuale dei laboratori che hanno consegnato in quello spazio temporale

Grafico 1: tempo in giorni per effettuare il test

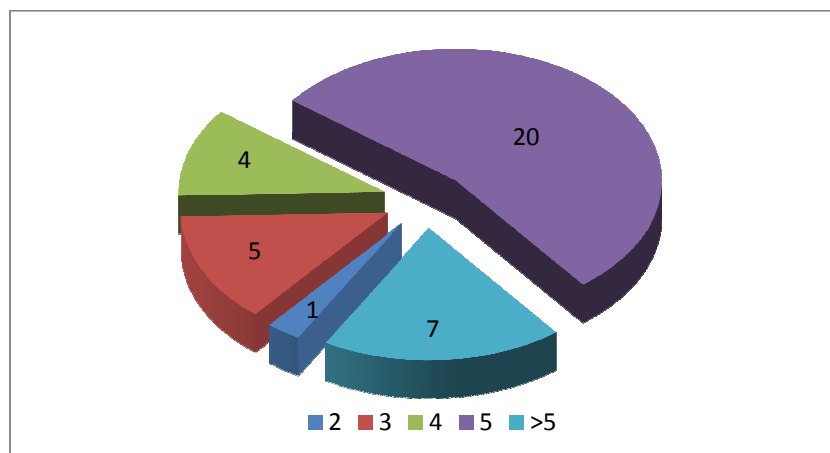
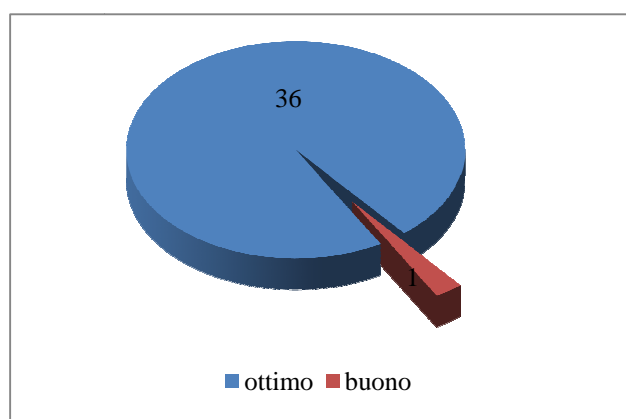


Grafico 2: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni



11. Valore assegnato della concentrazione

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

Tabella 7: valore assegnato della concentrazione

Parametro	Unità di misura	Valore assegnato
Nitrati	mg/kg NO ₃	1982

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

12. Verifica dell'omogeneità

Precedentemente alla spedizione, è stata verificata l'omogeneità dei campioni oggetto 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 procedura SOP 017.005 3° edizione, unitamente al giudizio, sono raccolti nelle seguenti tabelle 8 e 9. Sono state altresì condotte prove riguardanti la verifica della stabilità dei campioni. I metodi/procedure di prova utilizzati sono raccolti nell'elenco dei metodi/procedure di prova che costituisce parte integrante del sistema di qualità del laboratorio.

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

Descrizione parametro	Nitrati mg/kg NO ₃
Media (M _{arpae})	1898
Mediana (m _{arpae})	1863
num. misure (n)	20
gradi di libertà (gdl)	19
valore minimo (vm _{arpae})	1779
valore massimo (VM _{arpae})	2087
ds _{arpae}	89
dev. std. media (Sm _{arpae})	20
Varianza	7907
CV _{arpae}	4,7
Precisione (P _{arpae})	89
Limite fiduciale L.F. _{arpae}	39
M _{arpae} + L.F. _{arpae}	1937
M _{arpae} - L.F. _{arpae}	1859

Tabella 9: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

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

Tabella 10: verifica stabilità A

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 2 1a analisi campione 3	giorno 2 2a analisi campione 4	MEDIA 2	M2-M1	σ	Giudizio
Nitrati	2006	1824	1915	1870	1907	1888	26	495	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

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

Tabella 11: verifica stabilità B

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 2 1a analisi campione 5	giorno 2 2a analisi campione 6	MEDIA 2	M2-M1	σ	Giudizio
Nitrati	2006	1824	1915	1993	2049	2021	106	495	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

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

Tabella 12: Errori grossolani

<i>parametri</i>	<i>concentrazione (mg/kg)</i>	<i>codice lab</i>
nitrati	183	125

Tabella 13: risultati dai laboratori tal quali

codice Laboratorio	Nitrati mg/kg NO3	Statistica		
		Parametri		Valori
51	2039	Media Robusta	M _{Lab}	1977
53	2100	mediana	m _{Lab}	1980
64	1950			
76	2024			
90	2049	num.misure	n	37
93	1950			
98	2115			
100	1969	Gradi libertà (n-1)	gdl	36
125	183			
127	2056			
153	2118	n° lab. con nr		0
158	2016	n° lab. con nd		2
164	2001			
201	2015			
205	1821	Valore minimo	vm	183
275	1960	Valore massimo	VM	2141
277	1999			
299	1980			
306	1920	Dev. Standard AlgA	AlgA STD	93.87
313	2050	Dev. Standard AlgA 25%		494,19
395	1928			
415	1932			
462	1839	Dev. standard	ds	312,19
501	2020	Dev. standard media	Sm	51,32
513	ND			
528	ND			
531	1937	Varianza	V	97460
577	2141	Coeff. Variazione	CV	15,8
585	2031			
587	1590			
593	2002	Accuratezza (it)	Acc. _{it}	1982
603	2005,0	Precisione	P	312
626	1950			
640	1760			
658	1910			
661	1969			
695	1900			
758	2070			
797	1875			

Tabella 14: risultati dai laboratori dopo eliminazione valori grossolani

codice Laboratorio	Nitrati mg/kg NO3	Statistica		
		Parametri		Valori
51	2039	Media Robusta	M _{Lab}	1982
53	2100	mediana	m _{Lab}	1990
64	1950			
76	2024			
90	2049			
93	1950	num.misure	n	36
98	2115			
100	1969	Gradi libertà (n-1)	gdl	35
127	2056			
153	2118	n° lab. con nr		0
158	2016			
164	2001	n° lab. con nd		2
201	2015			
205	1821	Valore minimo	vm	1590
275	1960			
277	1999	Valore massimo	VM	2141
299	1980			
306	1920	Dev. Standard AlgA	AlgA STD	87,34
313	2050			
395	1928	Dev. Standard AlgA 25%		495,49
415	1932			
462	1839	Dev. standard	ds	106,41
501	2020			
513	ND	Dev. standard media	Sm	17,73
528	ND			
531	1937	Varianza	V	11323
577	2141			
585	2031	Coeff. Variazione	CV	5,4
587	1590			
593	2002	Accuratezza (it)	Acc.it	1982
603	2005,0			
626	1950	Precisione	P	106
640	1760			
658	1910			
661	1969			
695	1900			
758	2070			
797	1875			

Grafico 3: nitrati

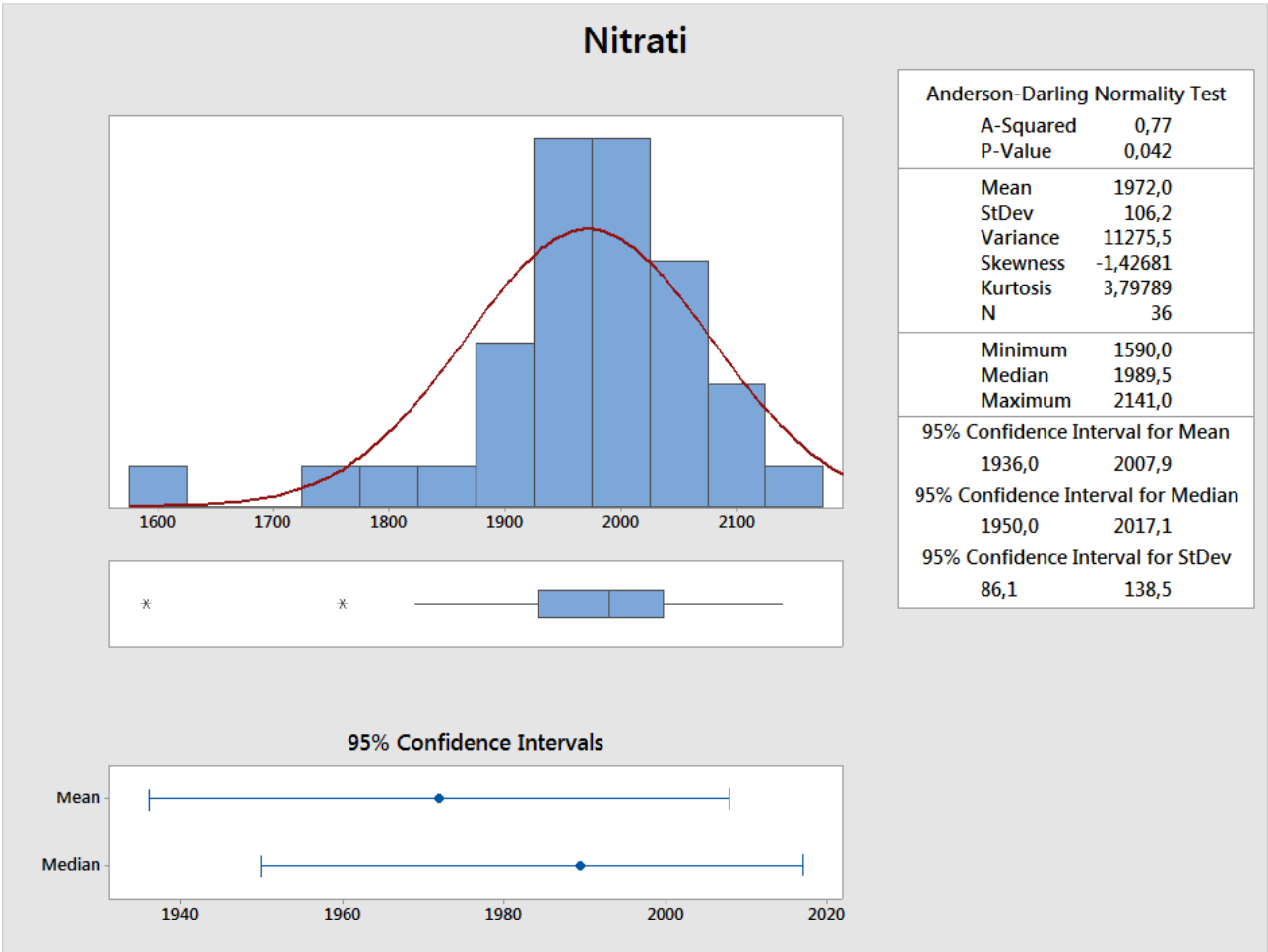


Tabella 15: z-score

laboratorio	tenore in nitrati	z-score	giudizio
51	2039	0,12	Soddisf
53	2100	0,24	Soddisf
64	1950	-0,06	Soddisf
76	2024	0,08	Soddisf
90	2049	0,14	Soddisf
93	1950	-0,06	Soddisf
98	2115	0,27	Soddisf
100	1969	-0,03	Soddisf
125	183	-3,63	Non Soddisf
127	2056	0,15	Soddisf
153	2118	0,27	Soddisf
158	2016	0,07	Soddisf
164	2001	0,04	Soddisf
201	2015	0,07	Soddisf
205	1821	-0,32	Soddisf
275	1960	-0,04	Soddisf
277	1999	0,03	Soddisf
299	1980	0,00	Soddisf
306	1920	-0,13	Soddisf
313	2050	0,14	Soddisf
395	1928	-0,11	Soddisf
415	1932	-0,10	Soddisf
462	1839	-0,29	Soddisf
501	2020	0,08	Soddisf
513	ND		
528	ND		
531	1937	-0,09	Soddisf
577	2141	0,32	Soddisf
585	2031	0,10	Soddisf
587	1590	-0,79	Soddisf
593	2002	0,04	Soddisf
603	2005,0	0,05	Soddisf
626	1950	-0,06	Soddisf
640	1760	-0,45	Soddisf
658	1910	-0,15	Soddisf
661	1969	-0,03	Soddisf
695	1900	-0,17	Soddisf
758	2070	0,18	Soddisf
797	1875	-0,22	Soddisf

Grafico 4: z score

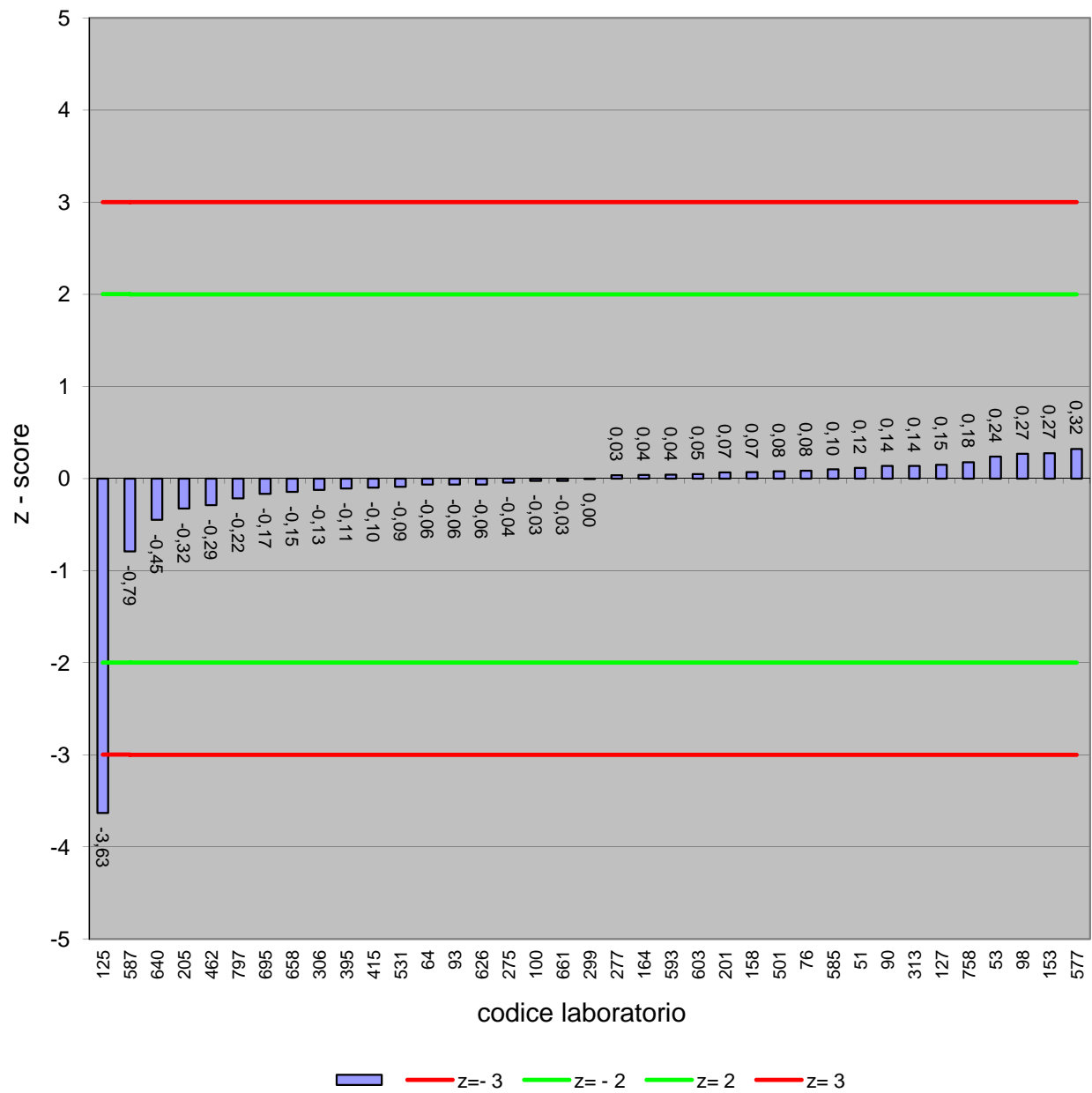


Tabella 16: valutazione complessiva del test

Riassunto dei giudizi	RSZ	
	<i>n° Laboratori</i>	<i>% lab</i>
Soddisfacente	36	97,3
Non soddisfacente	1	2,7
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 17: Concentrazione, numero laboratori partecipanti e con z-score soddisfacenti

codice	matrice	conc	Lab partecipanti	Lab con z-score sodd.	
Test	tipo	mg/kg NO3	n°	n°	%
set-97		1214	18	12	67
1TNO3-1998	actinidia	2319	22	17	77
2TNO3-1998	pomodoro	1040	25	19	76
3TNO3-1998	pera	944	27	21	78
1TNO3-1999	actinidia	1794	28	23	82
2TNO3-1999	zucchino	471	28	24	86
3TNO3-1999	pera	791	30	23	77
1TNO3-2000	pomodoro	323	33	29	88
2TNO3-2000	fragola	1763	31	28	90
3TNO3-2000	mela	1469	33	27	82
1TNO3-2001	actinidia	2417	38	29	76
2TNO3-2001	fragola	1788	35	25	71
3TNO3-2001	uva	500	33	26	79
1TNO3-2002	mela	1200	48	36	75
2TNO3-2002	fragola	681	40	29	73
3TNO3-2002	albicocca	808	40	32	80
1S – 03	actinidia	1013	46	35	76
2S – 03	pomodoro	705	46	26	62
3S – 03	pera	649	37	23	62
1S – 04	lattuga	827	46	36	86
1S – 05	lattuga	1828	46	24	65
2S – 05	lattuga	354	44	28	64
3S – 05	radicchio	324	45	36	80
1S – 06	rucola	1930	39	28	72
2S – 06	radicchio	375	42	33	79
1S – 07	rucola	3977	42	38	91
2S – 07	lattuga (i)	642	45	45	100
1S – 08	lattuga	929	40	32	80
2S – 08	lattuga	966	40	35	88
1S – 09	rucola	1727	44	30	68
2S - 09	prezzemolo	567	44	39	88.6
1S – 13	lattuga	2562	35	35	100
2S - 13	cavolo cappuccio	879	35	34	97.1
3S - 13	sedano	584	33	31	93.9
1S -14	lattuga	639	40	39	97.5
2S -14	radicchio	835	36	33	92.0
3S -14	lattuga	509	38	33	86.8
1S -15	lattuga	226	38	31	81.6
2S -15	lattuga	751	38	33	86.8
3S -15	lattuga	615	38	34	89.5
1S-16	lattuga	658	39	35	89,7
2S-16	lattuga	853	40	37	92,5
3S-16	lattuga	545	39	35	92,1
1S-17	lattuga	454	35	35	100
2S-17	spinaci	195	34	34	100
3S-17	lattuga	1982	39	36	97.3

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

14. Risultati e livello di concentrazione

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

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

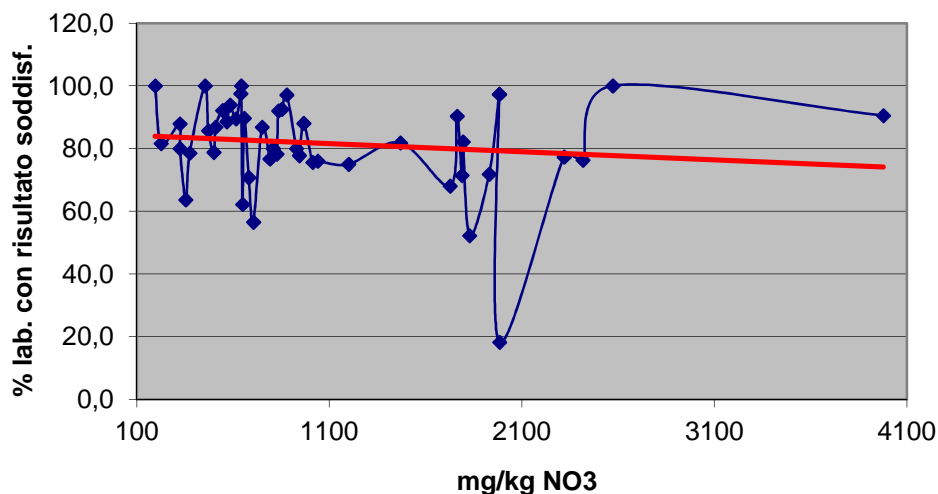
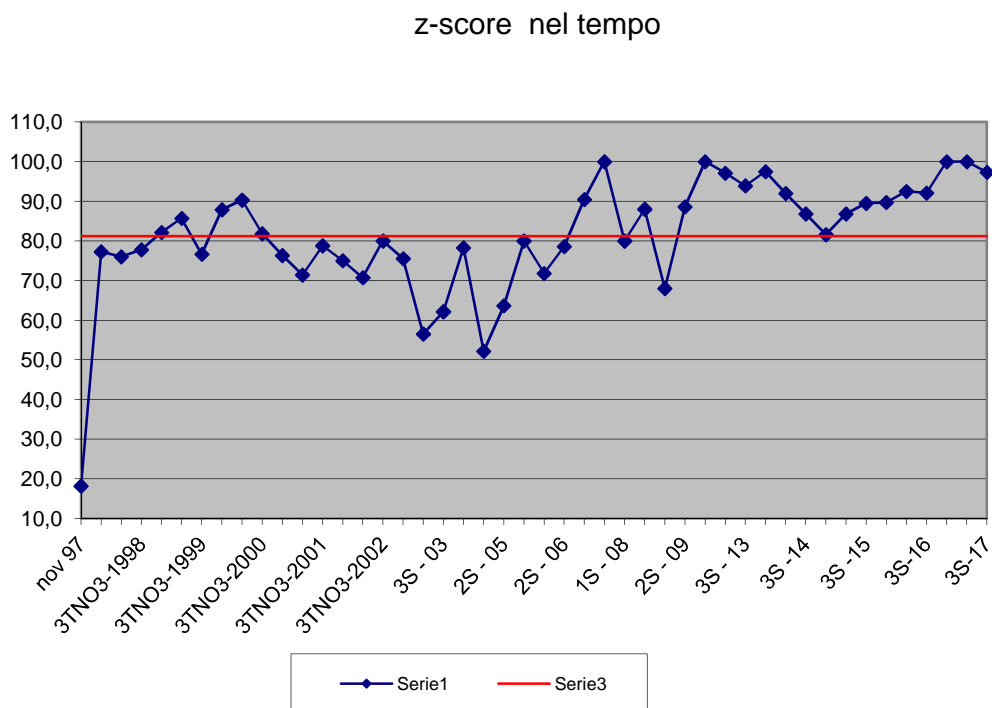


Grafico 6: risultati espressi attraverso la % dei laboratori con z-score soddisfacenti



15. Statistica

Errori qualitativi - falsi negativi-falsi positivi

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

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

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

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

Valore assegnato

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

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

- eliminazione dei valori anomali grossolani ovvi, come: unità di misura scorrette o utilizzo errato dei decimali;
- valutazione della distribuzione simmetrica con MINITAB 17;
- calcolo del valore assegnato utilizzando la statistica robusta, come descritto nell'Annex C della 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 ciascuna sostanza attiva
- X : rappresenta il valore di concentrazione assegnato ossia la migliore stima del valore vero dell'analita
- σ rappresenta la deviazione standard:

Lo z-score viene interpretato come segue:

$ z \leq 2$	soddisfacente
$2 < z < 3$	discutibile
$ z \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 più 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.

Parametri statistici di interesse

Anderson Darling A²: Il test di Anderson-Darling può essere applicato a qualsiasi distribuzione. Di seguito sono riportate tabelle utili alla valutazione della distribuzione normale e logonormale.

A²_{crit}	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

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

dove:

n rappresenta la dimensione del campione;

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

i rappresenta l'iesimo campione

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

P-Value: il p-value è un parametro in grado di discriminare 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: è un indice di asimmetria. L'indice di asimmetria di una distribuzione è un valore che fornisce una misura della sua mancanza di asimmetria.

Curtosi: 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.

16. Riferimenti

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

Hanno collaborato alla realizzazione del test:

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