

Linee guida PT 2021-Fitofarmaci e Nitrati ARPAE

INDICE

<u>1.</u>	<u>INTRODUZIONE</u>	3
<u>2.</u>	<u>RISERVATEZZA</u>	3
<u>3.</u>	<u>CAMPIONI DEL TEST FITOFARMACI</u>	3
<u>4.</u>	<u>CAMPIONI DEL TEST NITRATI</u>	4
<u>5.</u>	<u>COMUNICAZIONI</u>	4
<u>6.</u>	<u>SUBAPPALTI</u>	4
<u>7.</u>	<u>VALORE ASSEGNATO, DEVIATIONE STANDARD RELATIVA ROBUSTA E VALUTAZIONE DELLE PERFORMANCES</u>	5
<u>8.</u>	<u>PASSAGGI DA SEGUIRE</u>	6
<u>9.</u>	<u>QUANTITA' DI CAMPIONE</u>	6
<u>10.</u>	<u>SPEDIZIONE DEI CAMPIONI</u>	7
<u>11.</u>	<u>AVVERTENZE SULLA MANIPOLAZIONE DEI CAMPIONI</u>	7
<u>12.</u>	<u>RISULTATI E CIFRE SIGNIFICATIVE</u>	7
<u>13.</u>	<u>APPELLI E RECLAMI</u>	7
<u>14.</u>	<u>OGGETTI RESIDUI</u>	8
<u>15.</u>	<u>ARCHIVIAZIONE</u>	8

1. INTRODUZIONE

Lo scopo del PT è la verifica della performance dei partecipanti in conformità alla revisione in vigore del documento SANTE "Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues and analysis in food and feed" che prevede un'incertezza estesa del 50% per i fitofarmaci. Per la valutazione delle performances dei nitrati viene utilizzata una deviazione standard del 12% pari ad una incertezza estesa del 24% desunta da dati di interconfronto raccolti nel tempo.

Le presenti linee guida sono parte integrante dei documenti del SGQ, stilati nel rispetto della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010.

I proficiency tests sono organizzati da ARPAE FE per residui di fitofarmaci su prodotti ortofrutticoli, con l'applicazione di metodi d'analisi multiresiduali, e per nitrati su ortaggi a foglia. L'organizzazione di proficiency tests ha lo scopo di migliorare la qualità, l'accuratezza e la confrontabilità dei dati sui residui e sul tenore di nitrati; così come di valutare la capacità di ogni laboratorio ad operare con risultati che coprano l'intero intervallo dei residui massimi ammessi, in tutti i gruppi di matrici ortofrutticole.

Per l'anno in corso ARPAE ha in programma l'organizzazione di 3 sessioni di proficiency tests, ognuna delle quali comprende sia la preparazione di campioni per la determinazione di residui di fitofarmaci che campioni per la determinazione di nitrati.

Tutte le determinazioni analitiche riguardanti i campioni del test sono eseguite da un laboratorio accreditato secondo le norme ISO 17025:2018 di Arpae.

2. RISERVATEZZA

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

I codici vengono attribuiti con un criterio casuale, sono presenti sul Foglio di Google predisposto ad ogni sessione ed ogni partecipante ne viene a conoscenza al momento della condivisione per l'inserimento 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. CAMPIONI DEL TEST FITOFARMACI

La preparazione del proficiency test, d'ora in poi PT, prevede:

- Scelta della matrice tra quelle presenti nella tabella dell'Annex A del documento SANTE "Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues and analysis in food and feed".

Annualmente, nell'arco delle tre sessioni, a seconda della reperibilità delle matrici, si cercherà di scegliere un prodotto orticolo, uno frutticolo e una con matrice vino.

- omogeneizzazione di un'adeguata quantità di matrice,
- incremento con una miscela di sostanze attive,
- suddivisione in opportuni contenitori.

Dieci di tali contenitori, scelti a caso, vengono analizzati per valutare l'omogeneità.

I campioni sono mantenuti congelati prima della spedizione ai partecipanti e spediti in ghiaccio secco.

Altri tre contenitori, sempre scelti a caso, vengono analizzati in doppio successivamente, uno al momento della spedizione dei campioni, uno dopo 24 ore di parziale scongelamento e uno dopo il ricevimento degli ultimi risultati, per valutare la stabilità.

4. CAMPIONI DEL TEST NITRATI

La preparazione del PT prevede l'omogeneizzazione di un'adeguata quantità di matrice e la suddivisione in opportuni contenitori. Dieci di tali contenitori, scelti a caso, vengono analizzati per valutare l'omogeneità'.

I campioni sono mantenuti congelati prima della spedizione ai partecipanti e spediti in ghiaccio secco.

Altri tre contenitori, sempre scelti a caso, vengono analizzati in doppio successivamente, uno al momento della spedizione dei campioni, uno dopo 24 ore di parziale scongelamento e uno dopo il ricevimento degli ultimi risultati, per valutare la stabilità.

5. COMUNICAZIONI

Le comunicazioni fra ARPAE ed i partecipanti al PT avvengono con l'utilizzo dei seguenti Allegati:

Allegato 1: Programma dei PT anno 2021 – inviato da ARPAE via e-mail con la lettera di presentazione

Allegato 2: COSTI Proficiency Test 2021 - inviato da ARPAE via e-mail con la lettera di presentazione

Allegato 3: scheda di adesione PT anno 2021 - inviato da ARPAE via e-mail con la lettera di presentazione, deve essere restituito compilato nei tempi indicati

Allegato 4: elenco sostanze attive.

Foglio di Google: viene predisposto per ogni singolo partecipante, dal momento in cui viene aperta la condivisione fino alla dead line, specificata ad ogni sessione, devono essere immesse le informazioni relative al tempo impiegato per la consegna dei campioni e sullo stato all'arrivo ed inseriti i risultati ed ai metodi analitici adottati.

6. SUBAPPALTI

Non applicabile

7. VALORE ASSEGNATO, DEVIAZIONE STANDARD RELATIVA ROBUSTA E VALUTAZIONE DELLE PERFORMANCES

Allo scopo di minimizzare l'influenza dei risultati anomali sulla valutazione statistica, il valore assegnato, o valore vero, e' il valore della media calcolato utilizzando la statistica robusta, come descritto nell'ANNEX C della ISO13528:2015 attraverso l'algoritmo A.

Allo stesso modo si calcola la deviazione standard relativa robusta.

Per il calcolo dello z-score si utilizza il FFP pari al 25% del valore assegnato per i PT Fitofarmaci, e il FFP pari al 12% per il PT Nitrati.

Viene calcolata l'incertezza associata ad ogni parametro con la seguente equazione:

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

dove:

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

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

n : rappresenta il numero di misure.

a) Viene valutata la seguente relazione:

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

dove:

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

b) Viene valutata l'omogeneità degli oggetti prima della spedizione con la seguente relazione:

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

dove:

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

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

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

c) Viene valutata la stabilità degli oggetti con la seguente relazione:

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

dove:

x_i = il valore medio del primo test di stabilità.

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

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

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

Qual'ora una o più relazioni dei punti a); b); o c) non venissero rispettate, verrà calcolato lo z'-score con la seguente relazione:

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

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

8. PASSAGGI DA SEGUIRE

Per l'anno in corso la partecipazione ai proficiency tests prevede 4 passaggi essenziali:

1. Ogni laboratorio deve compilare ed inviare ad ARPAE l'Allegato 3, scheda di adesione, ricevuto via e-mail, entro la data indicata nella comunicazione; deve altresì indicare chiaramente le sessioni ed i tests di interesse. L'indirizzo e-mail che viene comunicato attraverso la scheda di adesione e' l'unico ad essere utilizzato per le comunicazioni. Eventuali variazioni devono essere formalizzate.
2. I laboratori partecipanti devono rispettare per ogni sessione i tempi indicati per l'invio dei risultati, utilizzando esclusivamente i Fogli di Google.
3. ARPAE valuta i risultati una volta superata la data finale per il ricevimento, ed invia ai partecipanti, in formato .pdf, un elaborato per il test fitofarmaci ed uno per il test nitrati; tale elaborato include informazioni sulla preparazione del test, sull'omogeneità e la stabilità, la valutazione statistica ed una rappresentazione grafica dei risultati dei laboratori partecipanti, ogni altra informazione rilevante.
4. I laboratori partecipanti ricevono entro il mese di agosto la fattura relativa ai costi per l'anno in corso, comprendente le spese per i campioni e le spese per le spedizioni; i laboratori partecipanti devono corrispondere quanto dovuto e riportato. I costi sono quelli riportati nell'Allegato 2, costi 2021.

9. QUANTITA' DI CAMPIONE

I laboratori partecipanti ricevono ad ogni sessione di interesse:

- approssimativamente 150 g di campione incrementato per la determinazione di fitofarmaci
- approssimativamente 150 g di campione "bianco" per la determinazione di fitofarmaci

- approssimativamente 50 g di campione per la determinazione di nitrati

10. SPEDIZIONE DEI CAMPIONI

Tutti i campioni del test sono congelati e vengono spediti in scatole di polistirolo contenenti ghiaccio secco, contenute poi in scatole di cartone.

Le date previste per la spedizione sono quelle indicate nell' Allegato 1, programma dei PT anno 2021.

In caso di danno o perdita degli oggetti il laboratorio partecipante potrà richiedere una seconda spedizione senza titolo oneroso.

11. AVVERTENZE SULLA MANIPOLAZIONE DEI CAMPIONI

Una volta ricevuti i campioni del test devono essere mantenuti in condizioni opportune fino all'analisi, per evitare ogni deterioramento; i campioni devono essere agitati prima di prelevare l'aliquota necessaria.

Tutti i partecipanti possono utilizzare le proprie procedure analitiche abituali ed i propri materiali di riferimento per l'identificazione e la quantizzazione.

Il campione va gestito come un normale campione di routine.

Occorre prestare attenzione alla manipolazione del ghiaccio secco eventualmente ancora presente nella confezione.

12. RISULTATI E CIFRE SIGNIFICATIVE

Non va riportato alcun risultato se una sostanza attiva non viene ricercata, non viene riscontrata all'analisi, o viene riscontrata al di sotto del LOQ del laboratorio. In questi casi nell'elaborato finale viene indicata come ND.

Non deve essere riportato alcun risultato se una sostanza attiva viene riscontrata anche nel campione "bianco".

Nella valutazione della performance non verrà considerato alcun risultato al di sotto di 0.010 mg/kg.

Il valore delle concentrazioni delle sostanze attive riscontrate all'analisi viene indicato con un unico dato in mg/kg ed il numero di cifre significative e' quello indicato nel documento SANTE 12682/2019, può essere aggiunta una cifra significativa per scopi statistici.

intervallo di conc. (mg/kg)	cifre significative	esempi
$LOQ \leq x < 10$	2	0.053; 0.53; 5.3
$x \geq 10$	3 o numero intero	35.2; 352

13. APPELLI e RECLAMI

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

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 mail ed eventualmente emendare il report finale.

14. 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 mail che viene inviata alla consegna dei campioni.

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

15. ARCHIVIAZIONE

Tutte le registrazioni relative agli schemi PT (es. risultati trasmessi dai partecipanti, elaborazioni statistiche, rapporti, documenti ed ogni comunicazione di rilievo) sono conservate su supporto informatico a cura del coordinatore, per almeno 10 anni. Il supporto informatico di archiviazione è gestito in conformità a I71301/FE e a specifiche istruzioni di nodo (backup).