

PT Nitrati:
PT Nitrati:
2a sessione test nitrati
2a sessione test nitrati
anno 2023
anno 2023

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	Ivan Scaroni	iscaroni@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.arpa.emr.it | www.arpae.it | P.IVA 04290860370

Sezione di Ferrara Via Bologna 534, 44124 Ferrara | tel 0532 234811 | PEC aoofe@cert.arpa.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	5
7. Conservazione dei campioni	5
8. Consegna dei test al corriere.....	5
9. Dati preliminari.....	6
10. Errori grossolani ovvi	6
11. Ricevimento risultati ed informazioni dai laboratori	6
12. Valore assegnato della concentrazione e std dev 12%.....	9
13. Verifica dell'omogeneità e stabilità	9
14. Valutazione adeguatezza del metodo.....	11
13. Commento ai risultati e confronto con gli altri test.....	15
14. Risultati e livello di concentrazione.....	17
15. Statistica.....	18
16. Appelli o Reclami	22
17. Oggetti residui.....	23
18. Riferimenti.....	23

Tabelle

<i>Tabella 1: tenori massimi di nitrati in prodotti vegetali freschi e trasformati – Reg. UE 2023/915.....</i>	<i>4</i>
<i>Tabella 2: alcuni aspetti del test</i>	<i>4</i>
<i>Tabella 3: dati preliminari.....</i>	<i>6</i>
<i>Tabella 4: riassunto informazioni dai laboratori.....</i>	<i>7</i>
<i>Tabella 5: valore assegnato della concentrazione e std dev 12%</i>	<i>9</i>
<i>Tabella 6: risultati delle analisi per la verifica dell'omogeneità.....</i>	<i>10</i>
<i>Tabella 7: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità</i>	<i>10</i>
<i>Tabella 8: verifica stabilità A.....</i>	<i>11</i>
<i>Tabella 9: verifica stabilità B.....</i>	<i>11</i>
<i>Tabella 10: valutazione adeguatezza del metodo</i>	<i>11</i>
<i>Tabella 11: risultati dai laboratori tal quali</i>	<i>12</i>
<i>Tabella 12: z-score</i>	<i>14</i>
<i>Tabella 13: valutazione complessiva del test.....</i>	<i>15</i>
<i>Tabella 14: Concentrazione, numero laboratori partecipanti e con z-score soddifacenti.....</i>	<i>16</i>

Grafici

<i>Grafico 1: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore</i>	<i>8</i>
<i>Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo</i>	<i>8</i>
<i>Grafico 3: metodi utilizzati.....</i>	<i>9</i>
<i>Grafico 4: nitrati</i>	<i>13</i>
<i>Grafico 5: Box plot nitrati</i>	<i>13</i>
<i>Grafico 6: z score.....</i>	<i>15</i>
<i>Grafico 7: % laboratori con risultati soddifacenti e livello di concentrazione</i>	<i>17</i>
<i>Grafico 8: risultati espressi attraverso la % dei laboratori con z-score soddifacenti</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 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.

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, e sono calcolate la media e la deviazione standard relativa robuste.

In base a tale trattamento viene espressa la valutazione delle performance in base al 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 11/9/152

IT

Gazzetta ufficiale dell'Unione europea

5.5.2023

Tabella 2: alcuni aspetti del test

Data di preparazione del test	28/04/2023
Data di consegna campioni al corriere	08/05/2023
Corriere utilizzato	Traser
Campioni (incrementati e bianco) confezionati con	ghiaccio secco
Numero campioni preparati	66
Numero campioni bianchi	--
Numero laboratori cui è stato inviato il test	39
Numero laboratori che hanno fornito i risultati	37 (pari a 92%)
Matrice utilizzata	lattughe

1. Introduzione

La sede di Ferrara del laboratorio multisito di ARPAE Emilia-Romagna ha preparato nel mese di aprile il secondo test sui nitrati dell'anno 2023. Il test è stato inviato a 39 laboratori.

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 NO_3 , riscontrata all'analisi (media di 20 campioni) è pari a: 1750 mg/kg di NO_3 .

6. Preparazione dei campioni incrementati

Le lattughe, disponendo di un contenuto di nitrati sufficiente per il test, non sono state addizionate di una soluzione salina di sodio nitrato.

La matrice, addizionata di borace, quale conservante, in ragione del 5% in peso, agitata meccanicamente per un tempo sufficiente a renderla omogenea, è stata successivamente suddivisa nei contenitori.

Su ognuno di questi è stata posta un'etichetta riportante la dicitura: PT NITRATI CAMPIONE TAL QUALE, matrice LATTUGHE, codice 2S23.

7. Conservazione dei campioni

Prima di effettuare la spedizione i campioni sono stati congelati e conservati in freezer, ad una temperatura di $-13 \pm 5^\circ\text{C}$, 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 test al corriere

La consegna dei campioni al corriere per la spedizione è avvenuta in data 08/05/2023. Durante il trasporto, i campioni test sono stati conservati con ghiaccio secco.

9. Dati preliminari

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

Tabella 3: 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	--	1729	1494	2107	1750	39	37	92

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 2S23 Nitrati è stata individuata come dead line il 05/06//2023. **Con comunicazione del 22 maggio 2023 è stata posticipata la deadline al giorno 12/06/2023.**

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.

Tale informazione è riassumibile nella Tabella 4: 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 per intervallo di tempo in ore e nel Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo il dettaglio di quanto indicato in tabella.

Tabella 4: riassunto informazioni dai laboratori

INVIO CAMPIONI E STATO ALL'ARRIVO	TEMPO PER IL TRASPORTO (IN ORE)				
	n°	%	ore	n°	%
campioni inviati	39				
			< 24	16	41
ottimo	38	97	24	20	51
buono	1	3	48	3	8
scarso	0	0	72	0	0
dato non fornito	0	0	> 72	0	0
			dato non fornito	0	0
Moduli	39	100	Risultati	39	100

METODI DI ANALISI		
	n°	%
campioni inviati	39	
metodo colorimetrico	3	7
metodo conduttimetrico	23	59
Altro	12	31
dato non fornito	1	3
moduli	39	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

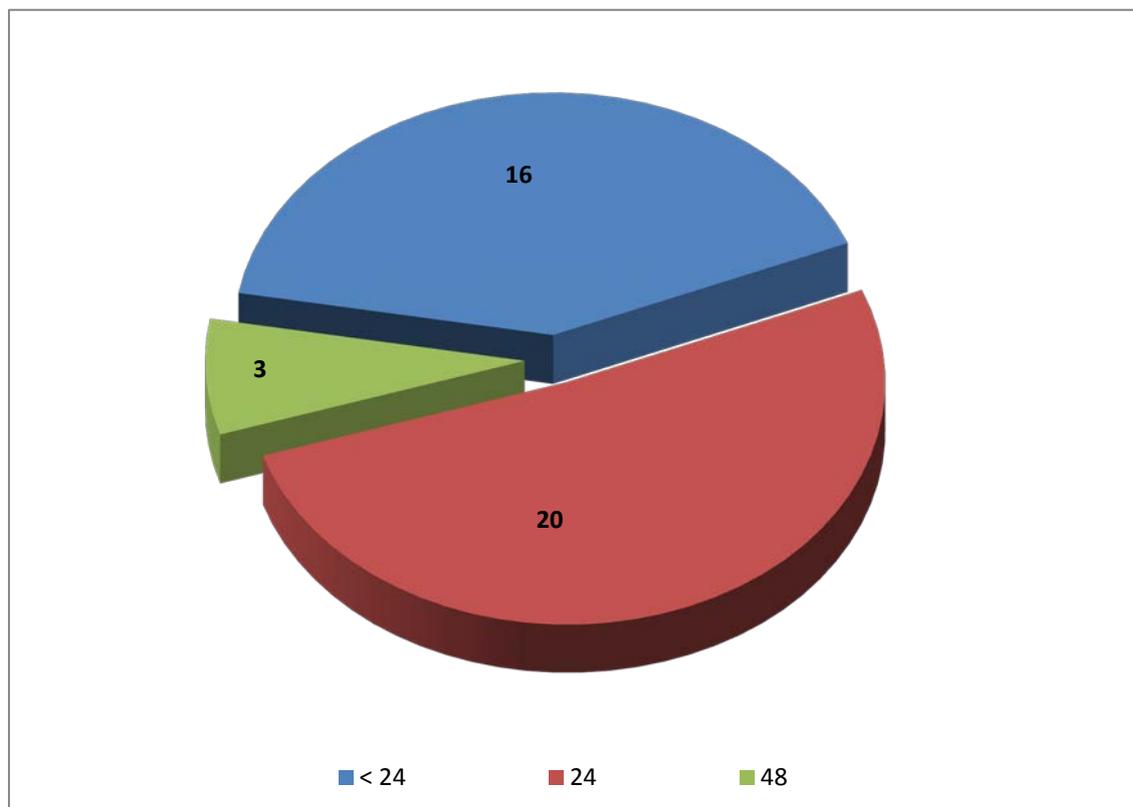


Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo

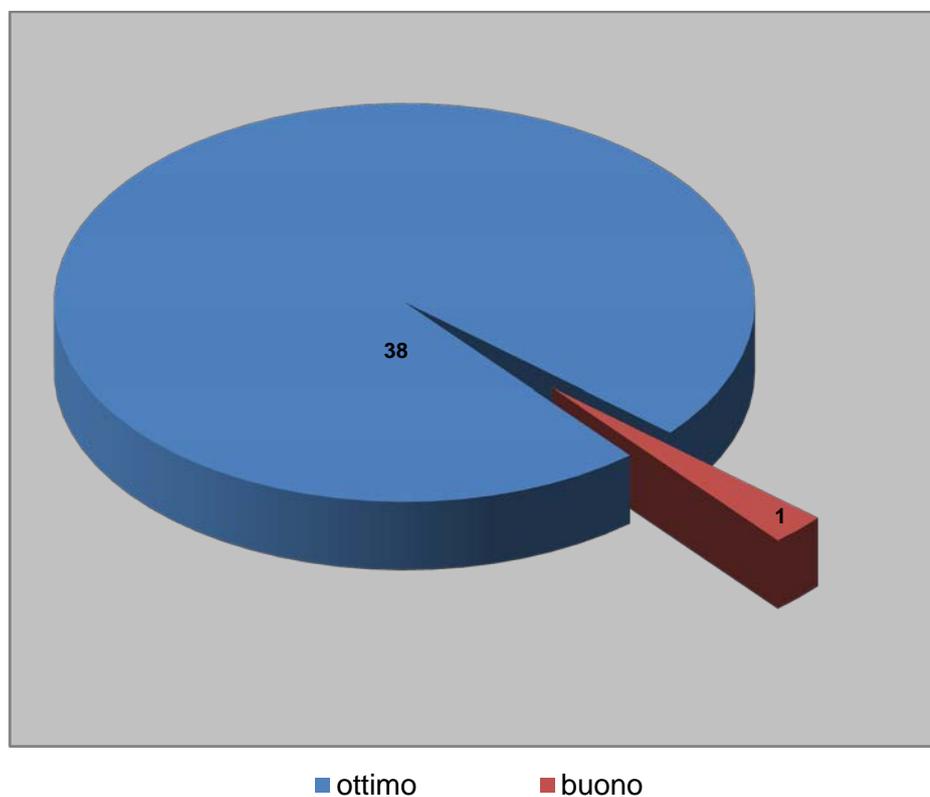
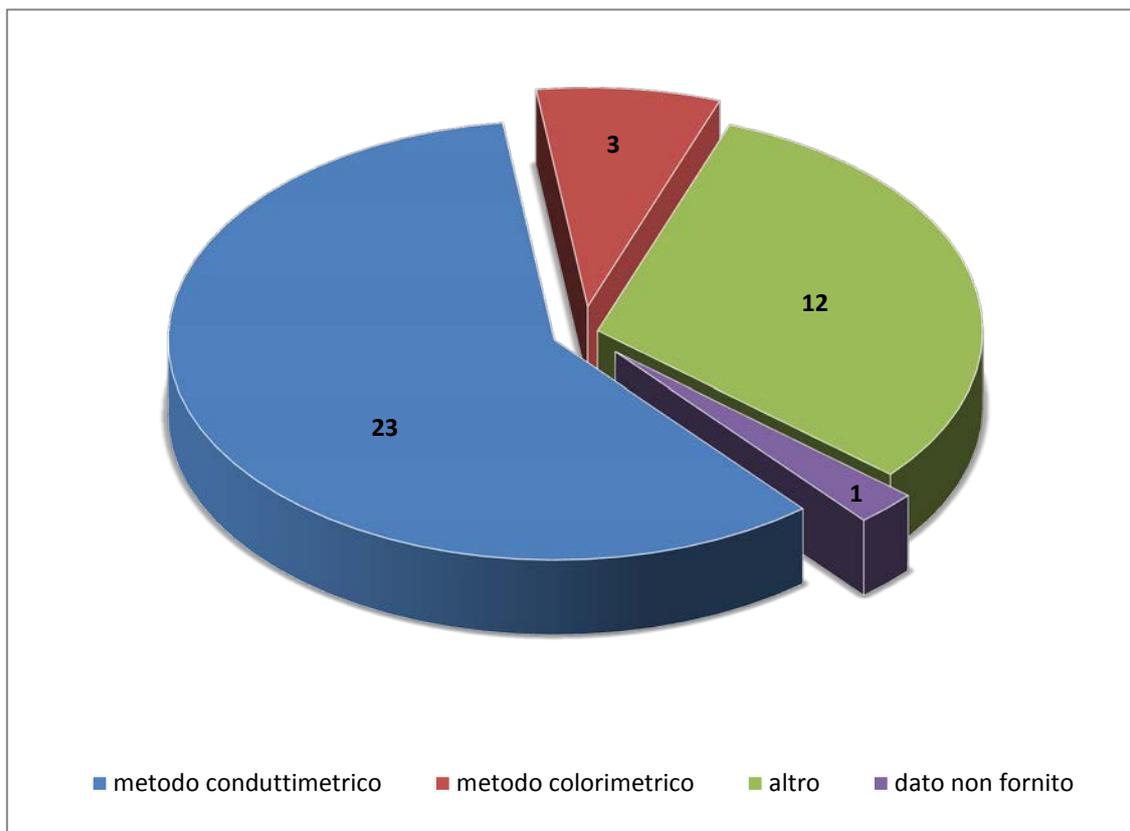


Grafico 3: metodi utilizzati



12. Valore assegnato della concentrazione e std dev 12%

La seguente tabella riassume le informazioni inerenti a:

- valore vero 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,
- 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.

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

Tabella 5: valore assegnato della concentrazione e std dev 12%

Parametro	Unità di misura	Valore assegnato	$\sigma_{PT} =$ dev std 12%	$u_{(xPT)}$	$u_{(xpt)} < 0.3\sigma_{PT}$
Nitrati	mg/kg NO ₃	1729	207.5	19.4	si

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 Tabella 6:

risultati delle analisi per la verifica dell'omogeneità e nella Tabella 7: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità.

Sono state altresì condotte prove riguardanti la verifica della stabilità dei campioni. Ai dati ottenuti vengono applicati i test statistici previsti dalla Norma ISO 13528:2022; i risultati, unitamente al giudizio, sono raccolti nelle successive Tabella 8: verifica stabilità A e Tabella 9: verifica stabilità B.

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

Descrizione parametro	Nitrati mg/kg NO ₃
Media (M _{arpae})	1750
Mediana (m _{arpae})	1759
num. misure (n)	20
gradi di libertà (gdl)	19
valore minimo (vm _{arpae})	1662
valore massimo (VM _{arpae})	1793
ds _{arpae}	37.06
dev. std. media (Sm _{arpae})	8.29
Varianza	1374

Tabella 7: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Descrizione s.a.	Nitrati
S_w	23.05
S_s	29.60
σ_{omo}	262.05
Valore di controllo 0.3 σ_{omo}	78.62
S_s ≤ 0.3 σ_{omo}	Pass

Legenda:

- Sw: scarto tipo fra le due prove dello stesso campione
- Ss: scarto tipo fra le prove delle ripetizioni dei campioni calcolato come descritto al p.to B3 della Norma ISO 13528:2022
- σ_{omo}: 0,15 x valore medio dell'omogeneità
- Valore di controllo: 0,3 x σ_{omo}.

Tabella 8: 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_{PT}	Giudizio
nitrati	1679	1705	1692	1665	1603	1634	58.0	207.5	Pass

Note: giorno 1 = giorno della spedizione
giorno 2 = 24 ore dopo il giorno 1, conservato a temperatura refrigerata 3°C ± 3°C

Tabella 9: verifica stabilità B

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 3 1a analisi campione 5	giorno 3 2a analisi campione 6	MEDIA 2	M2-M1	σ_{PT}	Giudizio
nitrati	1679	1705	1692	1749	1745	1747	55.0	207.5	Pass

Note: giorno 1 = giorno della spedizione
giorno 3 = dead line: ultimo giorno utile per la consegna dei risultati, campione conservato a temperatura di congelamento -15°C ± 5°C

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:

$$\frac{S_{r_{val\ ARPAE}}}{\sigma_{PT}} < 0.5$$

dove:

$S_{r_{val\ ARPAE}}$: rappresenta lo scarto tipo ottenuto in sede di validazione dal PTP

σ_{PT} : deviazione standard pari al 12% della media robusta.

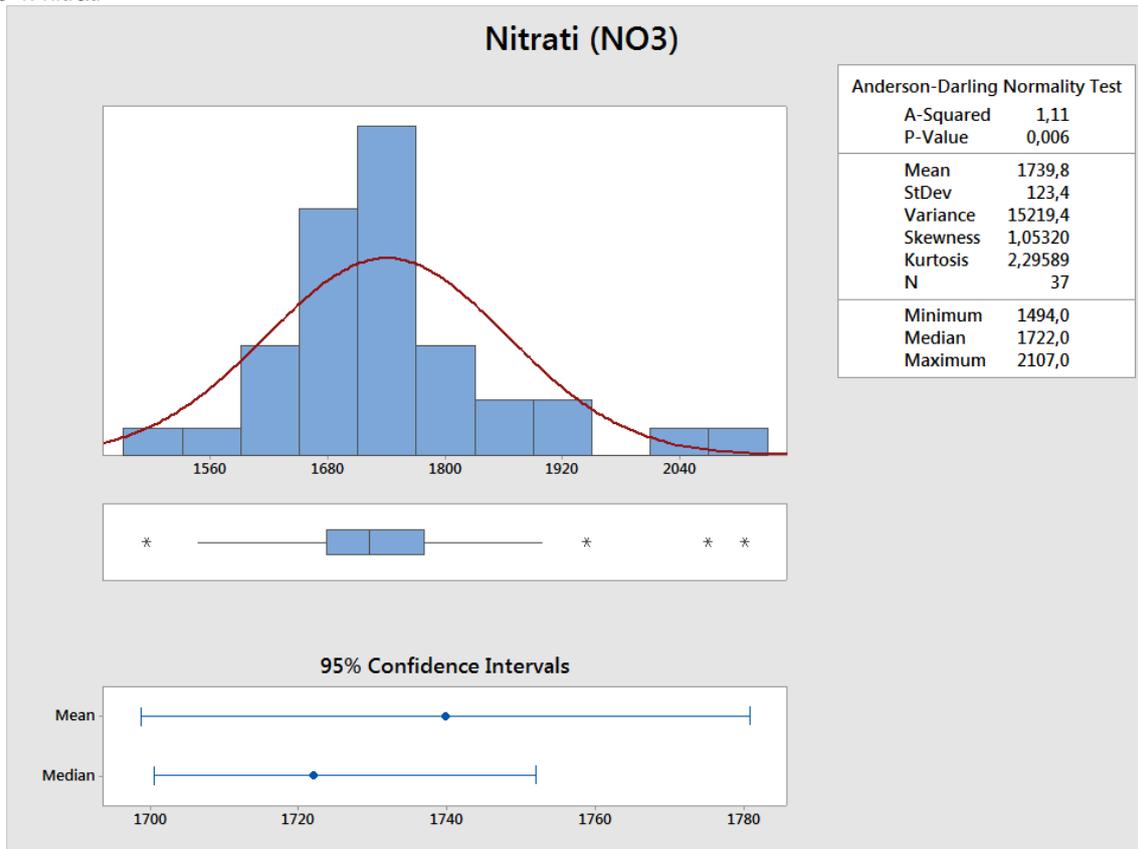
Tabella 10: valutazione adeguatezza del metodo

Sostanza attiva	media robusta (mg/kg)	$S_{r_{val\ ARPAE}}$	$\frac{S_{r_{val\ ARPAE}}}{\sigma_{PT}} < 0.5$	Valutazione
Nitrati	1729	27	0.130	sì

Tabella 11: risultati ricevuti dai laboratori

codice Laboratorio	Nitrati mg/kg NO3	Statistica		
		Parametri		Valori
23	1736	Media Robusta	X^*_{Lab}	1729
56	1738.83	mediana	m_{Lab}	1722
64	1600	num.misure	n	37
79	1780	gradi libertà (n-1)	gdl	36
125	1763	n° lab. con nr		1
139	1843	n° lab. con nd		0
140	1708	n° lab. con errori grossolani		0
183	1818	Valore minimo	vm	1494
190	1743	Valore massimo	VM	2107
199	1945	Dev. Standard robusta	S*	94.2
230	1697	σ_{PT} dev. Standard 12%	σ_{PT}	207.5
241	1850	Dev. standard media	Sm	20.3
271	1676	Varianza	V	15219
314	1710	Incertezza associata al PT	$u_{(XPT)}$	19.4
331	1710			
363	NR			
371	1735			
391	1795			
398	1642			
405	1740			
440	1494			
449	1776			
473	1721			
499	1769			
546	1900			
550	1705			
569	1545			
604	2069			
646				
699	1590			
726	1600			
733	2107			
790	1677			
796	1683			
878	1680			
926	1753			
946	1700			
968	1650			
995	1722			

Grafico 4: nitrati



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

Grafico 5: Box plot nitrati

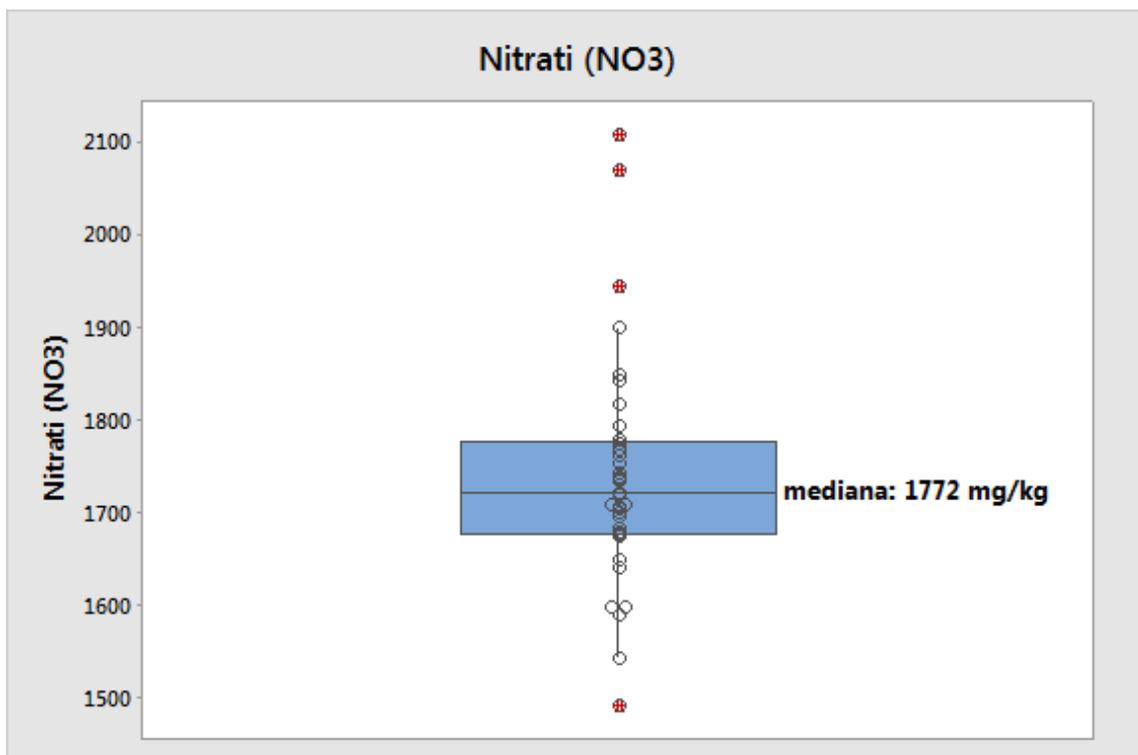


Tabella 12: z-score

laboratorio	tenore in nitrati (mg/kg)	z-score	Valutazione
23	1736	0.04	Soddisf
56	1738.83	0.05	Soddisf
64	1600	-0.62	Soddisf
79	1780	0.25	Soddisf
125	1763	0.17	Soddisf
139	1843	0.55	Soddisf
140	1708	-0.10	Soddisf
183	1818	0.43	Soddisf
190	1743	0.07	Soddisf
199	1945	1.04	Soddisf
230	1697	-0.15	Soddisf
241	1850	0.58	Soddisf
271	1676	-0.26	Soddisf
314	1710	-0.09	Soddisf
331	1710	-0.09	Soddisf
363	NR	5.00	Non Soddisf
371	1735	0.03	Soddisf
391	1795	0.32	Soddisf
398	1642	-0.42	Soddisf
405	1740	0.05	Soddisf
440	1494	-1.13	Soddisf
449	1776	0.23	Soddisf
473	1721	-0.04	Soddisf
499	1769	0.19	Soddisf
546	1900	0.83	Soddisf
550	1705	-0.12	Soddisf
569	1545	-0.89	Soddisf
604	2069	1.64	Soddisf
646			
699	1590	-0.67	Soddisf
726	1600	-0.62	Soddisf
733	2107	1.82	Soddisf
790	1677	-0.25	Soddisf
796	1683	-0.22	Soddisf
878	1680	-0.24	Soddisf
926	1753	0.12	Soddisf
946	1700	-0.14	Soddisf
968	1650	-0.38	Soddisf
995	1722	-0.03	Soddisf

Grafico 6: z score

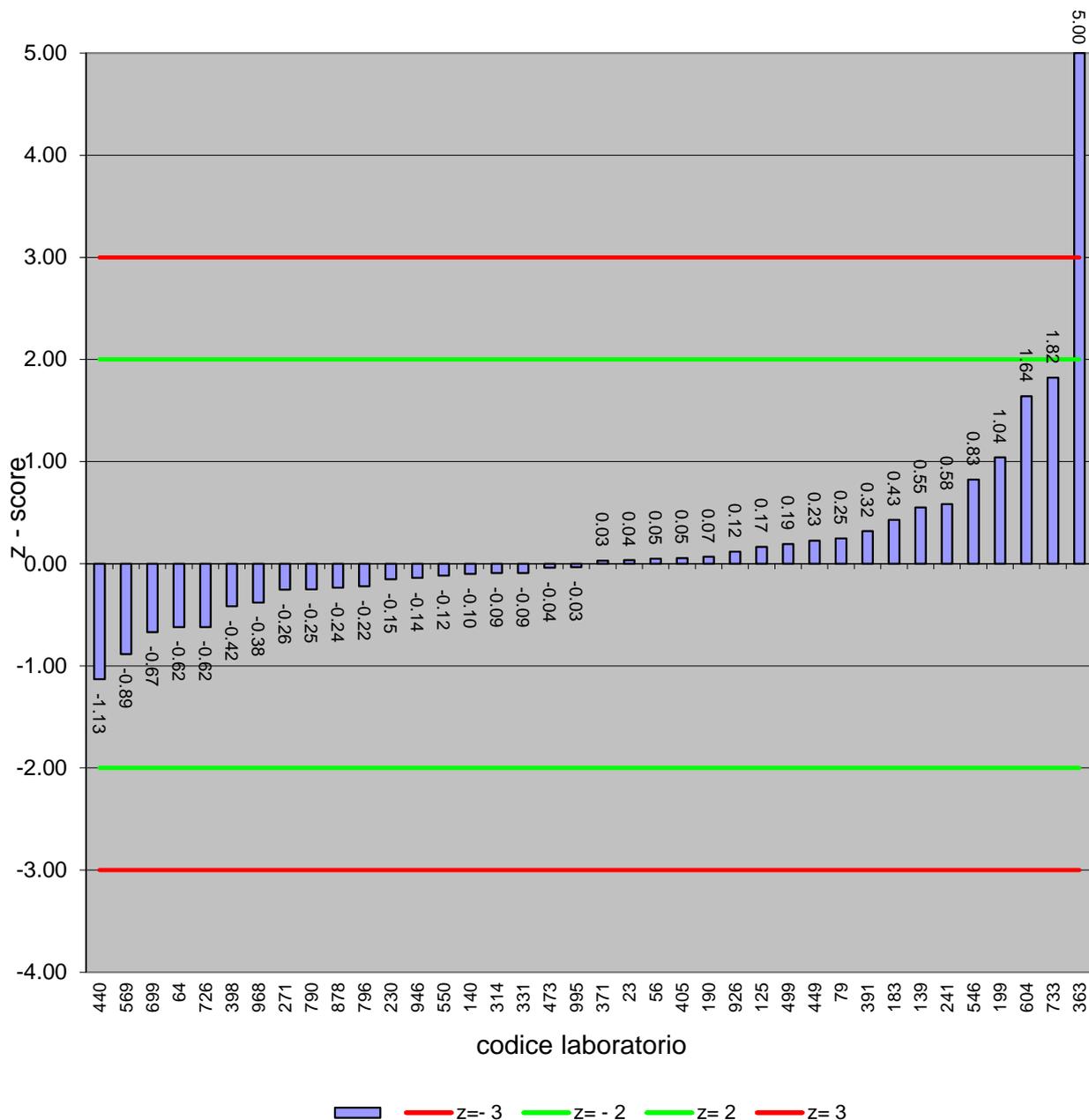


Tabella 13: valutazione complessiva del test

Riassunto dei giudizi	z-score	
	n° Laboratori	% lab
Soddisfacente	37	97.4
Non Soddisfacente	1	2.6
Totale laboratori	38	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

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

(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 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

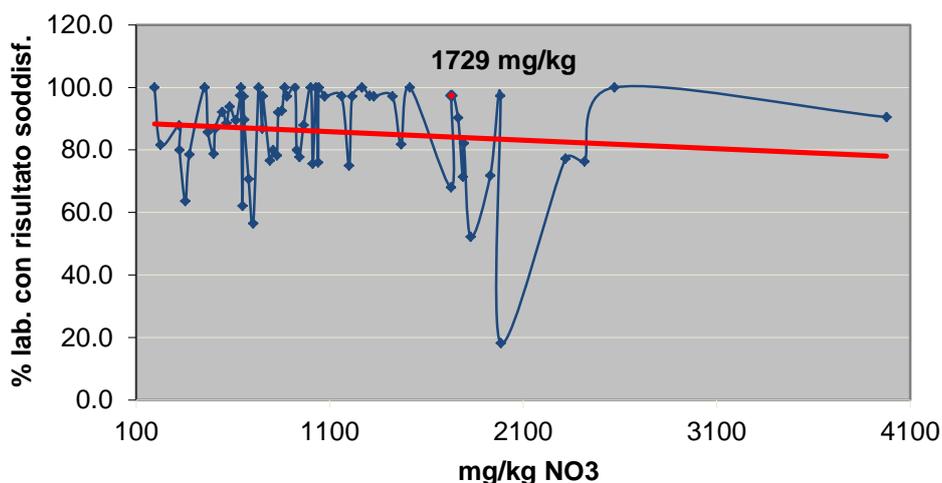
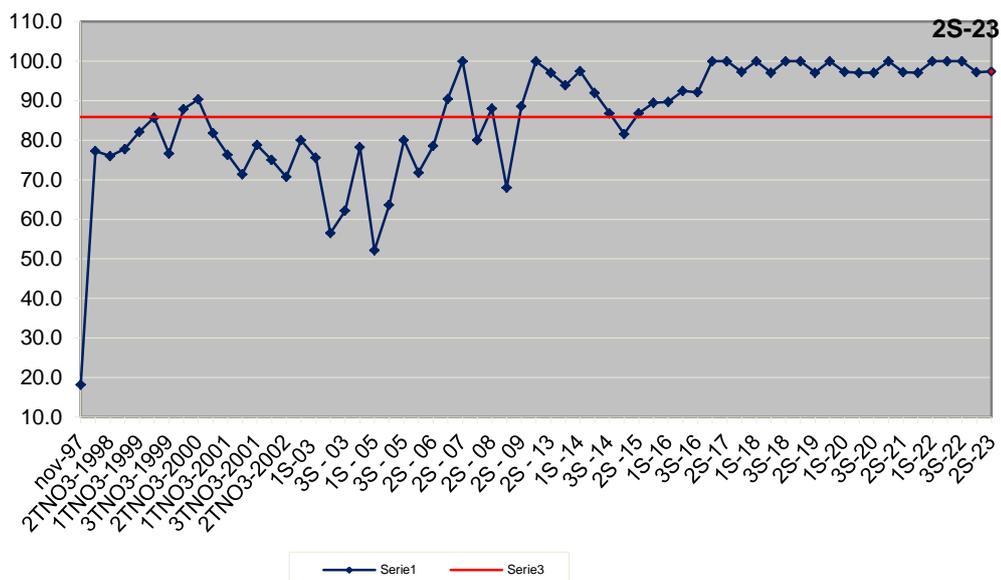


Grafico 8: risultati espressi attraverso la % dei laboratori con z-score soddisfacenti

z-score nel tempo



15. Statistica

Errori qualitativi - falsi negativi-falsi positivi

Una sostanza attiva presente nel test, analizzata e non rilevata, a cui corrisponde un Limite di Quantificazione del partecipante minore del valore assegnato, viene considerata NR (Non Rilevata) e corrisponde ad uno z-score pari a 5.

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

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

Una sostanza attiva non presente nel test, ma rilevata, comporta un errore per cui verrà attribuito al laboratorio uno z-score pari a 5.

Verifica omogeneità e stabilità

Il controllo dell'omogeneità e della stabilità dei campioni viene attuato in accordo alle indicazioni della norma ISO 13528:2022: "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:

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

con:

- S_s = scarto tipo fra i campioni, calcolato come descritto al p.to B.3 13528:2022
- σ_{om} = dove FFP-RSD = 0,15 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 = 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 12% del valore assegnato

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 7.7.3 della ISO 13528:2022.

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

dove:

$u_{(X_{PT})}$: 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:

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

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 $u_{(xpt)}$:

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

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 z'-score vengono interpretati come segue:

$$|z| \leq 2 \quad \text{soddisfacente}$$

$$2 < |z| < 3$$

$$|z| \geq 3$$

discutibile
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} , m_{Lab}): Mediana dei dati ottenuti dall'organizzatore o dai partecipanti, per ciascuna sostanza attiva. Serie di n dati ordinati x_1, x_2, \dots, x_n , il valore centrale, cioè il valore che occupa il posto $\frac{n+1}{2}$ della serie se n è dispari, $\frac{n}{2}$ ed $\frac{n}{2} + 1$ se n è pari.

Valore minimo (vm_{ARPAE} , vm_{Lab}): numero più piccolo ottenuto da SSLM in sede valutazione dell'omogeneità, o dai dati dei partecipanti.

Valore Massimo (VM_{ARPAE} , VM_{Lab}): numero più grande ottenuto da SSLM in sede valutazione dell'omogeneità, o dai dati dei partecipanti.

gdl: gradi di libertà

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

Deviazione standard (ds_{ARPAE} , ds_{Lab}): deviazione standard dei dati di omogeneità dell'organizzatore, o dei dati dei partecipanti, misura della dispersione di una serie di osservazioni. Si calcola dalla seguente relazione:

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

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 ($M_{\text{robusta}} - it$)

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 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.

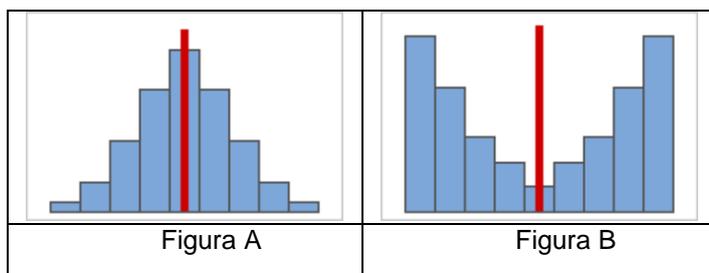
i rappresenta l'iesimo campione

<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.

Kurtosis: 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.

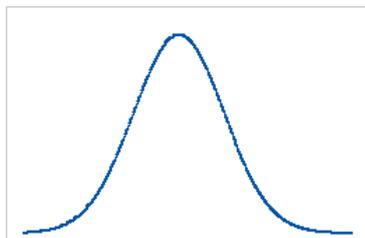


figura A
Linea di base: valore di Kurtosis pari a 0 (figura A)

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.

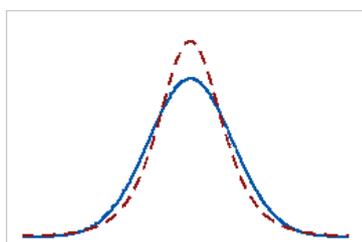


figura B
Kurtosis positiva (figura B)

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 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.

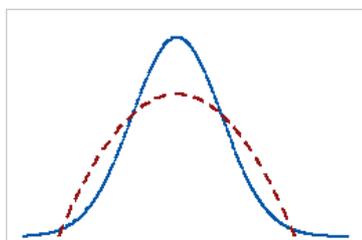


figura C
Kurtosis negativa (figura C)

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. 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.

17. Oggetti residui

A conclusione di ogni schema di PT gli oggetti eccedenti vengono conservati a temperatura di congelamento controllata secondo quanto riportato nel SGQ di Arpae, per un periodo di 30 giorni solari dalla data di emissione della revisione 0 del report finale. Gli oggetti rimangono a disposizione dei partecipanti che hanno facoltà di richiederne un'ulteriore aliquota qualora volessero utilizzare il materiale per proprie finalità.

Si specifica che la stabilità del materiale è garantita fino alla data della dead line della trasmissione dei risultati comunicata nella email che viene inviata alla consegna dei campioni.

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

18. Riferimenti

- UNI CEI ISO/IEC 17043:2010 requisiti generali per proficiency testing
- UNI CEI ISO/IEC 17025:2018
- 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: D. Verna (*firmato*), C. Zigola (*firmato*), Michela Comandini (*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)
