

I risultati dei PT2015

Gabriella Monaco

**Laboratori Nazionali di Riferimento per Metalli Pesanti negli Alimenti e nei Mangimi e Additivi nei Mangimi
V Workshop - Roma, 19-20 Novembre 2015**



PT2015: ADDITIVES IN FEED

Introduzione

- Nel corso del 2015, il NRLFA ha organizzato un Proficiency test (PT) al fine di monitorare i laboratori adibiti ai controlli ufficiali appartenenti alla rete degli Istituti Zooprofilattici Sperimentali, dell'Ispettorato Centrale della Tutela della Qualità e Repressione Frodi dei prodotti agroalimentari ed altri laboratori.
- Il PT ha riguardato la determinazione di manganese (**Mn**), rame (**Cu**), cromo (**Cr**) e zinco (**Zn**) in **materia prima per mangimi di origine vegetale**.



PT2015: ADDITIVES IN FEED

Introduzione

- 10 laboratori hanno ricevuto il campione di origine vegetale contenente gli oligoelementi in esame.
- Sono state richieste **due/tre misurazioni della concentrazione** per ciascun oligoelemento analizzato.
- Tali valori ed altre informazioni aggiuntive (incertezza di misura, LOQ, tecnica utilizzata, ecc.) sono stati riportati dai laboratori partecipanti sul modulo predisposto e restituiti via e-mail.

PT2015: ADDITIVES IN FEED

Materiale utilizzato

- Materiale di Riferimento Certificato (ERM – CD281 RYE GRASS) prodotto dal Joint Research Centre - Institute for Reference Materials and Measurements (JRC-IRMM).


Institute for Reference
Materials and Measurements


European Reference Materials

CERTIFICATE OF ANALYSIS
ERM® - CD281

RYE GRASS		
	Mass Fraction	
	Certified value ¹⁾ [mg/kg]	Uncertainty ²⁾ [mg/kg]
As	0.042	0.010
B	5.5	0.5
Cd	0.120	0.007
Cr	24.8	1.3
Cu	10.2	0.5
Hg	0.0164	0.0022
Mn	82	4
Mo	2.22	0.12
Ni	15.2	0.6
Pb	1.67	0.11
Sb	0.042	0.007
Se	0.023	0.004
Sn	0.062	0.011
Zn	30.5	1.1

¹⁾ The value is the unweighted mean of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method. The certified values are reported on dry mass basis and are traceable to the SI.
²⁾ Expanded uncertainty with a coverage factor $k = 2$ according to the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), corresponding to a level of confidence of about 95 %.

This certificate is valid for one year after purchase.
 Sales date:
 The minimum amount of sample to be used is 200 mg.
 Accepted as an ERM®, Geel, May 2010

Signed: 



PT2015: HEAVY METALS IN FEED

Introduzione

- Nel corso del 2015, il NRLHM ha organizzato **due** Proficiency test (PT) con lo scopo di verificare le performance dei laboratori adibiti ai controlli ufficiali appartenenti alla rete degli Istituti Zooprofilattici Sperimentali ed altri laboratori.
- ✓ Il PT2015/1 ha interessato la determinazione di mercurio (**Hg**) e metilmercurio (**MeHg**) in **materia prima per mangimi di origine animale**.
- ✓ Il PT2015/2 ha interessato la determinazione di cadmio (**Cd**) e piombo (**Pb**) in **materia prima per mangimi di origine vegetale**.



PT2015: HEAVY METALS IN FEED

Introduzione

- **PT2015/1** —————> 6 laboratori hanno ricevuto il campione di origine animale contenente mercurio e metilmercurio.
- **PT2015/2** —————> 8 laboratori hanno ricevuto il campione di origine vegetale contenente Cd e Pb.
- Sono state richieste **due/tre misurazioni della concentrazione** per ciascun elemento analizzato.
- Tali valori ed altre informazioni richieste sono stati inseriti dai laboratori partecipanti sul modulo predisposto e restituiti via e-mail.



PT2015/1: HEAVY METALS IN FEED

Materiale utilizzato

- Materiale di Riferimento Certificato (BCR-463 TUNA FISH) prodotto dal Joint Research Centre - Institute for Reference Materials and Measurements (JRC-IRMM).



EUROPEAN COMMISSION
JOINT RESEARCH CENTRE

Institute for Reference Materials and Measurements (Geel)

CERTIFIED REFERENCE MATERIAL BCR[®] – 463

CERTIFICATE OF ANALYSIS

TUNA FISH			
	Mass fraction based on dry mass		Number of accepted sets of data p
	Certified value ¹⁾ [µg/g]	Uncertainty ²⁾ [µg/g]	
Total Hg	2.85	0.16	8
CH ₃ Hg ⁺	3.04	0.16	11

1) Unweighted mean value of the means of p accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The value is traceable to the International System of Units (SI).
2) Half-width of the 95 % confidence interval of the mean defined in ¹⁾.

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date:

The minimum amount of sample to be used is 0.2 g.

DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The material consists of a freeze-dried fish powder in a glass bottle. The bottle contains about 15 g of powder. Additional information on the preparation and the certified values is given in the certification report.

NOTE

This material has been certified by BCR (Community Bureau of Reference, the former reference materials programme of the European Commission). The certificate has been revised under the responsibility of IRMM.

Brussels, June 1994
Latest revision: September 2013

Signed: 

Prof. Dr. Hendrik Emons
European Commission
Joint Research Centre
Institute for Reference Materials and Measurements
Releiseweg 111
B-2440 Geel, Belgium



PT2015/2: HEAVY METALS IN FEED

Materiale utilizzato

- Materiale di Riferimento Certificato (ERM – CD281 RYE GRASS) prodotto dal Joint Research Centre - Institute for Reference Materials and Measurements (JRC-IRMM).



CERTIFICATE OF ANALYSIS

ERM® - CD281

RYE GRASS		
	Mass Fraction	
	Certified value ¹⁾ [mg/kg]	Uncertainty ²⁾ [mg/kg]
As	0.042	0.010
B	5.5	0.5
Cd	0.120	0.007
Cr	24.8	1.3
Cu	10.2	0.5
Hg	0.0164	0.0022
Mn	82	4
Mo	2.22	0.12
Ni	15.2	0.6
Pb	1.67	0.11
Sb	0.042	0.007
Se	0.023	0.004
Sn	0.062	0.011
Zn	30.5	1.1

1) The value is the unweighted mean of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method. The certified values are reported on dry mass basis and are traceable to the SI.

2) Expanded uncertainty with a coverage factor $k = 2$ according to the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), corresponding to a level of confidence of about 95 %.

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date:

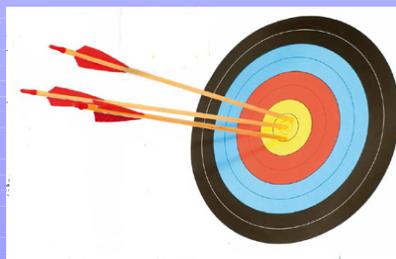
The minimum amount of sample to be used is 200 mg.

Accepted as an ERM®, Geel, May 2010

Signed: 



Valutazione dell'accuratezza: *scores*



- Le performance dei partecipanti ai PT in esame sono state valutate mediante il calcolo dei seguenti indici per ciascun analita in esame:

$${}_m z_{lab} = \frac{{}_m \bar{x}_{lab} - {}_m X_{ref}}{\widehat{\sigma}_m}$$

$${}_m zeta_{lab} = \frac{{}_m \bar{x}_{lab} - {}_m X_{ref}}{\sqrt{{}_m u_{lab}^2 + {}_m u_{ref}^2}}$$

|score| ≤ 2 Risultato SODDISFACENTE
 2 < |score| ≤ 3 Risultato DISCUTIBILE
 |score| > 3 Risultato NON SODDISFACENTE

- Per ciascun PT, l'elaborazione statistica dei risultati è stata effettuata considerando il valore della concentrazione di ciascun analita m assegnato al MRC.



Calcolo della deviazione standard ${}_m \hat{\sigma}$

${}_m \hat{\sigma}$, la deviazione standard di mX_{ref} , è stata calcolata per mezzo dell'equazione di Horwitz modificata, come indicato nel Reg. CE 836/2011. Pertanto:

$$RSD_R = 2xC^{(-0,15)} \text{ (in \%)} \text{ per } 1,2 \times 10^{-7} \leq C \leq 0,138$$

$$\text{Quindi } {}_m \hat{\sigma} = \frac{RSD_R \times (C \times 100000)}{100}$$

- **C** è il tasso di concentrazione (ovvero un tasso di conc.=1 corrisponde ad una concentrazione di 100g/100g; un tasso di conc.=0,001 corrisponde ad una concentrazione di 1000 mg/kg)
- **RSD_R** è la deviazione standard relativa, calcolata in base a risultati ottenuti in condizioni di riproducibilità $[(s_R / X_{medio}) \times 100]$

Concentrazioni di riferimento degli analiti negli MRC

PT2015 – Additives in Feed

Analita <i>m</i>	mX_{ref} mg/kg	mU_{ref} mg/kg	$m\hat{\sigma}$ mg/kg	RSD% (v.[Eur01])
C u	10,2	0,25	1,15	11,3 %
C r	24,8	0,65	2,45	9,9 %
M n	82	2	6,8	8,2 %
Z n	30,5	0,55	2,9	9,6 %

PT2015/1 – Heavy Metals in Feed

Analita <i>m</i>	mX_{ref} mg/kg	mU_{ref} mg/kg	$m\hat{\sigma}$ mg/kg	RSD% (v.[Eur01])
H g	2,85	0,08	0,3894	13,7 %
M e H g	3,04	0,08	0,4114	13,5 %

PT2015/2 – Heavy Metals in Feed

Analita <i>m</i>	mX_{ref} mg/kg	mU_{ref} mg/kg	$m\hat{\sigma}$ mg/kg	RSD% (v.[Eur01])
C d	0,120	0,004	0,0264	2,2 %
P b	1,67	0,055	0,2473	14,8 %

Calcolo degli scores (1)

PT2015 – Additives in Feed - Materia prima per mangimi di origine vegetale.

Lab ↓ Indice ⇒	Cu			Cr			Mn			Zn		
	$Cu\bar{x}_{lab}$	$Cu z_{lab}$	$Cu zeta_{lab}$	$Cr\bar{x}_{lab}$	$Cr z_{lab}$	$Cr zeta_{lab}$	$Mn\bar{x}_{lab}$	$Mn z_{lab}$	$Mn zeta_{lab}$	$Zn\bar{x}_{lab}$	$Zn z_{lab}$	$Zn zeta_{lab}$
1	12,000	1,56	1,17				84,500	0,37	0,78	33,000	0,86	0,87
3	10,567	0,32	0,29				79,233	-0,41	-0,39	33,000	0,86	0,77
4	6,850	-2,91	-7,17	0,780	-9,82	-36,91	75,633	-0,94	-3,18*	28,280	-0,76	-4,04*
5	10,689	0,43	0,41	24,059	-0,30	-0,30	81,166	-0,12	-0,10	30,623	0,04	0,04
6	9,607	-0,52	-0,41	23,790	-0,41	-0,27	79,607	-0,35	-0,20	32,277	0,61	0,36
7	10,133	-0,06	-0,06	23,733	-0,44	-0,74	84,033	0,30	0,24	31,667	0,40	0,36
8	10,267	0,06	0,07	24,293	-0,21	-0,21	83,813	0,27	0,22	28,040	-0,84	-0,89
9	10,461	0,23	0,26	26,638	0,75	0,80	82,913	0,14	0,15	27,836	-0,91	-1,14
10	6,640	-3,09	-10,92	13,910	-4,45	-14,75	65,100	-2,50	-6,50	36,515	2,06	3,04

- ♦ I numeri in grassetto nero indicano $2 < |\text{score}| \leq 3$, i numeri in grassetto bianco su sfondo scuro indicano $|\text{score}| > 3$

Calcolo degli scores (2)

PT2015/1 – Heavy Metals in Feed – Materia prima per mangimi di origine animale

Lab ↓ Indice ⇒	Hg			MeHg		
	$Hg\bar{x}_{lab}$	Hgz_{lab}	$Hgzeta_{lab}$	$MeHg\bar{x}_{lab}$	$MeHgz_{lab}$	$MeHgzeta_{lab}$
2	2,907	0,15	0,27			
4	3,100	0,64	3,13*			
5	2,986	0,35	0,37			
6	2,687	-0,42	-0,42	2,880	-0,39	-0,43
7	3,187	0,86	2,02			
9	3,080	0,59	0,78			

Calcolo degli scores (3)

PT2015/2 – Heavy Metals in Feed - Materia prima per mangimi di origine vegetale.

Lab ↓ Indice ⇒	Cd			Pb		
	$Cd\bar{x}_{lab}$	CdZ_{lab}	$CdZeta_{lab}$	$Pb\bar{x}_{lab}$	PbZ_{lab}	$PbZeta_{lab}$
2	0,095	-0,93	-3,83	1,400	-1,09	-2,25
4	1,071	36,02	16,80	0,200	-5,94	-26,28
5	0,114	-0,22	-0,22	1,638	-0,13	-0,16
6	0,107	-0,49	-0,79	1,730	0,24	0,23
7				1,697	0,11	0,11
8	0,152	1,21	2,22	1,970	1,21	1,67
9	0,125	0,19	0,22	1,749	0,32	0,35
10	0,111	-0,36	-1,81	1,446	-0,90	-2,83



Criticità PT 2015

- Invio dei risultati: tutti i partecipanti hanno comunicato i risultati entro la data stabilita, 1 partecipante ha segnalato un malfunzionamento nella procedura di invio della mail.
- Correzione del risultato per il recupero: rilevanti differenze tra i partecipanti; c'è chi corregge, chi non corregge e chi non comunica nulla a riguardo.
- Determinazione del fattore di correzione per l'espressione delle concentrazioni dei metalli su sostanza secca: si osserva una certa variabilità tra i fattori indicati dai vari laboratori, soprattutto nel PT2015/2. In quest'ultimo, la diversità può essere spiegata dall'esigua quantità di campione utilizzato (100 mg) (come indicato peraltro nel report di certificazione del materiale di riferimento utilizzato).

Conclusioni



- **Hg**: i risultati ottenuti ricalcano il PT2011/12, con ancora qualche problema di zeta-scores.
- **Additives in feed (Mn, Cu, Cr, Zn)**: per lo z-score, 28 risultano soddisfacenti (82%), 3 risultano discutibili (9%) e 3 non soddisfacenti (9%).
Per lo *zeta-score*, 26 risultano soddisfacenti (76%), 8 risultano non soddisfacenti (24%). **Nel PT precedente le prestazioni dei partecipanti risultavano migliori.**
- **Heavy metals in feed (Cd e Pb)**: per lo z-score, 13 risultano soddisfacenti (87%), e 2 risultano non soddisfacenti (13%).
Per lo *zeta-score*, 9 risultano soddisfacenti (60%), 3 risultano discutibili (20%) e 3 risultano non soddisfacenti (20%). **Rispetto al PT precedente si osservano degli *zeta-scores* lievemente meno soddisfacenti.**

Si invitano i partecipanti ad una rivalutazione globale dei metodi di prova, con particolare attenzione all'incertezza di misura.





Grazie per l'attenzione!!!