

**IZSTO**

Istituto Zooprofilattico  
Sperimentale del Piemonte,  
Liguria e Valle d'Aosta



*I risultati del PT2017:  
metalli pesanti e additivi nei  
mangimi di origine vegetale  
(alghe)*

**Cinzia Cocco**



Laboratori Nazionali di Riferimento per Metalli Pesanti negli Alimenti e nei Mangimi e Additivi nei Mangimi  
VIII Workshop – Torino, 13-14 Dicembre 2018





# Introduzione

➤ Il PT ha riguardato la determinazione di:

|                         |   |
|-------------------------|---|
| <b>Proficiency Test</b> | <b>Matrice di origine vegetale per mangimi<br/>(Alga)</b> |
|-------------------------|---|

|                       |                                     |
|-----------------------|-------------------------------------|
| <b>Food Additives</b> | Co, Cu, Fe,<br>Mn, Mo, Ni<br>Se, Zn |
|-----------------------|-------------------------------------|

|                     |                                     |
|---------------------|-------------------------------------|
| <b>Heavy Metals</b> | Ag, Al, As,<br>Cd, Cr, Hg,<br>Pb, U |
|---------------------|-------------------------------------|



→ Hanno partecipato, fornendo 2 o 3 misurazioni della concentrazione per ciascun oligoelemento/metallo:

## Metalli pesanti

| PARTECIPANTE  | Ag       | Al       | As       | Cd       | Cr       | Hg       | Pb       | U        |
|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1             | SI       | SI       |          | SI       |          | SI       | SI       | SI       |
| 2             | SI       |          | SI       | SI       | SI       | SI       | SI       |          |
| 3             |          |          | SI       | SI       | SI       | SI       | SI       |          |
| 4             |          |          | SI       | SI       |          | SI       | SI       |          |
| 5             |          |          | SI       | SI       | SI       | SI       | SI       |          |
| 6             |          |          |          | SI       |          | SI       | SI       |          |
| 9             | SI       | SI       | SI       | SI       | SI       | SI       | SI       | SI       |
| 10            |          |          | SI       | SI       | SI       | SI       | SI       |          |
| <b>TOTALE</b> | <b>3</b> | <b>2</b> | <b>6</b> | <b>8</b> | <b>5</b> | <b>8</b> | <b>8</b> | <b>2</b> |

## Additivi

| PARTECIPANTE  | Co       | Cu       | Fe       | Mn       | Mo       | Ni       | Se       | Zn       |
|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1             | SI       |          |          | SI       | SI       | SI       |          | SI       |
| 2             | SI       | SI       | SI       | SI       |          | SI       | SI       | SI       |
| 3             | SI       | SI       | SI       | SI       | SI       | SI       | SI       | SI       |
| 4             |          | SI       | SI       | SI       |          |          |          | SI       |
| 5             | SI       | SI       |          | SI       |          | SI       | SI       | SI       |
| 6             |          | SI       | SI       | SI       |          |          | SI       | SI       |
| 9             | SI       | SI       | SI       | SI       | SI       | SI       | SI       | SI       |
| 10            |          | SI       | SI       | SI       |          |          |          | SI       |
| <b>TOTALE</b> | <b>5</b> | <b>7</b> | <b>6</b> | <b>8</b> | <b>3</b> | <b>5</b> | <b>5</b> | <b>8</b> |



## Metalli pesanti

| Analita | x <sub>pt</sub><br>mg/kg | u(x <sub>pt</sub> )<br>mg/kg | σ <sub>pt</sub><br>mg/kg |
|---------|--------------------------|------------------------------|--------------------------|
| Ag      | 0,02                     | 0,0008                       | 0,00461                  |
| Al      | 90,19                    | 3,0230                       | 7,3270                   |
| As      | 56,12                    | 0,9750                       | 4,8960                   |
| Cd      | 2,14                     | 0,0280                       | 0,3050                   |
| Cr      | 0,36                     | 0,0134                       | 0,0676                   |
| Hg      | 0,03                     | 0,0012                       | 0,0073                   |
| Pb      | 0,93                     | 0,0216                       | 0,1499                   |
| U       | 0,40                     | 0,0074                       | 0,0742                   |

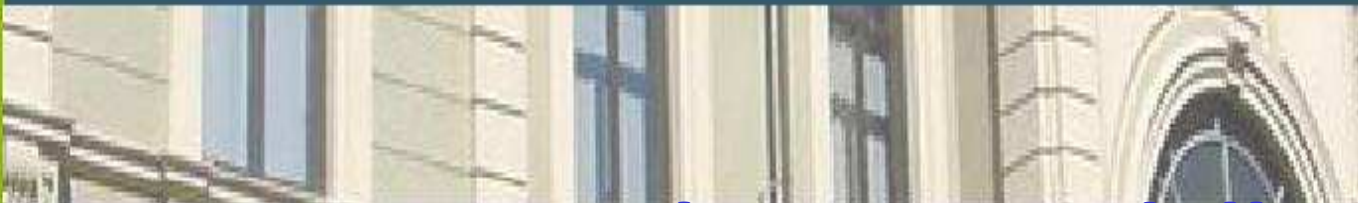
## Additivi

| Analita | x <sub>pt</sub><br>mg/kg | u(x <sub>pt</sub> )<br>mg/kg | σ <sub>pt</sub><br>mg/kg |
|---------|--------------------------|------------------------------|--------------------------|
| Co      | 0,14                     | 0,0050                       | 0,0307                   |
| Cu      | 1,94                     | 0,0559                       | 0,2813                   |
| Fe      | 150,31                   | 2,3600                       | 11,3100                  |
| Mn      | 12,39                    | 0,2210                       | 1,3570                   |
| Mo      | 0,13                     | 0,0045                       | 0,0283                   |
| Ni      | 1,03                     | 0,0378                       | 0,1643                   |
| Se      | 0,16                     | 0,0075                       | 0,0328                   |
| Zn      | 53,01                    | 0,8300                       | 4,6650                   |

## ISO 13528:2015

I valori di riferimento (x<sub>pt</sub> , u(x<sub>pt</sub>) e σ<sub>pt</sub> ) di alluminio, argento, arsenico (totale), cadmio, cromo, ferro, mercurio, piombo, uranio per i **METALLI PESANTI** e quelli per il cobalto, rame, ferro, manganese, molibdeno, nichel, selenio, e zinco per gli **ADDITIVI** nella materia prima di origine vegetale per mangimi sono stati ricavati considerando la globalità dei risultati dei proficiency test di ogni laboratorio di riferimento nazionale (**NRLHM, LNR-MPA e BVL**) e calcolati secondo la **ISO 13528:2015**, Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons. Technical report, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland, 2015 [ISO01]; si puntualizza che **σ<sub>pt</sub>** è stata determinata mediante l'equazione di **HORWITZ** modificata da Thompson.

I valori di riferimento sono espressi in mg/kg su sostanza secca.



# Valutazione della accuratezza: *scores*

$$Z_i = \frac{\bar{x}_i - x_{pt}}{\sigma_{pt}} \text{--->rispetto al MR}$$

$$\zeta_i = \frac{\bar{x}_i - x_{pt}}{\sqrt{u^2(x_i) + u^2(x_{pt})}} \text{--->rispetto all'incertezza di: lab + MR}$$

- $\bar{x}_i$  = media delle determinazioni ottenute dal laboratorio  $i$
- $x_{pt}$  = valore di riferimento
- $u(x_{pt})$  = incertezza standard del valore di riferimento
- $u(x_i)$  = incertezza standard del laboratorio  $i$
- $\sigma_{pt}$  = deviazione standard di  $x_{pt}$

- Soddisfacente:  $|score| \leq 2$
- Discutibile:  $2 < |score| \leq 3$
- Insoddisfacente:  $|score| > 3$

# Risultati scores

## Metalli +Additivi

| Analita       | Soddisfacente<br>$ z\text{-score}  \leq 2$ |                        | Discutibile<br>$2 <  z\text{-score}  \leq 3$ |                        | non soddisfacente<br>$ z\text{-score}  > 3$ |                        |
|---------------|--|------------------------|--|------------------------|---|------------------------|
|               | $Z_i\text{-score}$                         | $\zeta_i\text{-score}$ | $Z_i\text{-score}$                           | $\zeta_i\text{-score}$ | $Z_i\text{-score}$                          | $\zeta_i\text{-score}$ |
|               | Ag   | 2                      | 2  |                        |   | 1                      |
| Al            | 1  | 1                      |  |                        | 1   | 1                      |
| As            | 5  | 4                      | 1  |                        | 1   | 1                      |
| Cd            | 8  | 7                      |  |                        |   | 1                      |
| Co            | 5  | 4                      |  |                        |   |                        |
| Cr            | 4  | 3                      | 1  |                        | 1   | 1                      |
| Cu            | 5  | 5                      |  |                        | 2   | 2                      |
| Fe            | 5  | 5                      | 1  |                        |   |                        |
| Hg            | 6  | 4                      |  | 2                      | 2   | 2                      |
| Mn            | 6  | 5                      | 2  |                        |   | 2                      |
| Mo            | 3  |                        |  |                        |   |                        |
| Ni            | 3  | 3                      | 1  |                        | 1   | 1                      |
| Pb            | 7  | 5                      | 1  | 1                      |   | 2                      |
| Se            | 5  | 4                      |  |                        |   | 1                      |
| U             | 2  | 2                      |  |                        |   |                        |
| Zn            | 7  | 6                      | 1  |                        |   | 1                      |
| <b>Totale</b> | <b>74</b>                                  | <b>60</b>              | <b>6</b>                                     | <b>5</b>               | <b>9</b>                                    | <b>15</b>              |
|               | <b>83,1%</b>                               | <b>75%</b>             | <b>6,7%</b>                                  | <b>6,3%</b>            | <b>10,1%</b>                                | <b>18,8%</b>           |

## Metalli

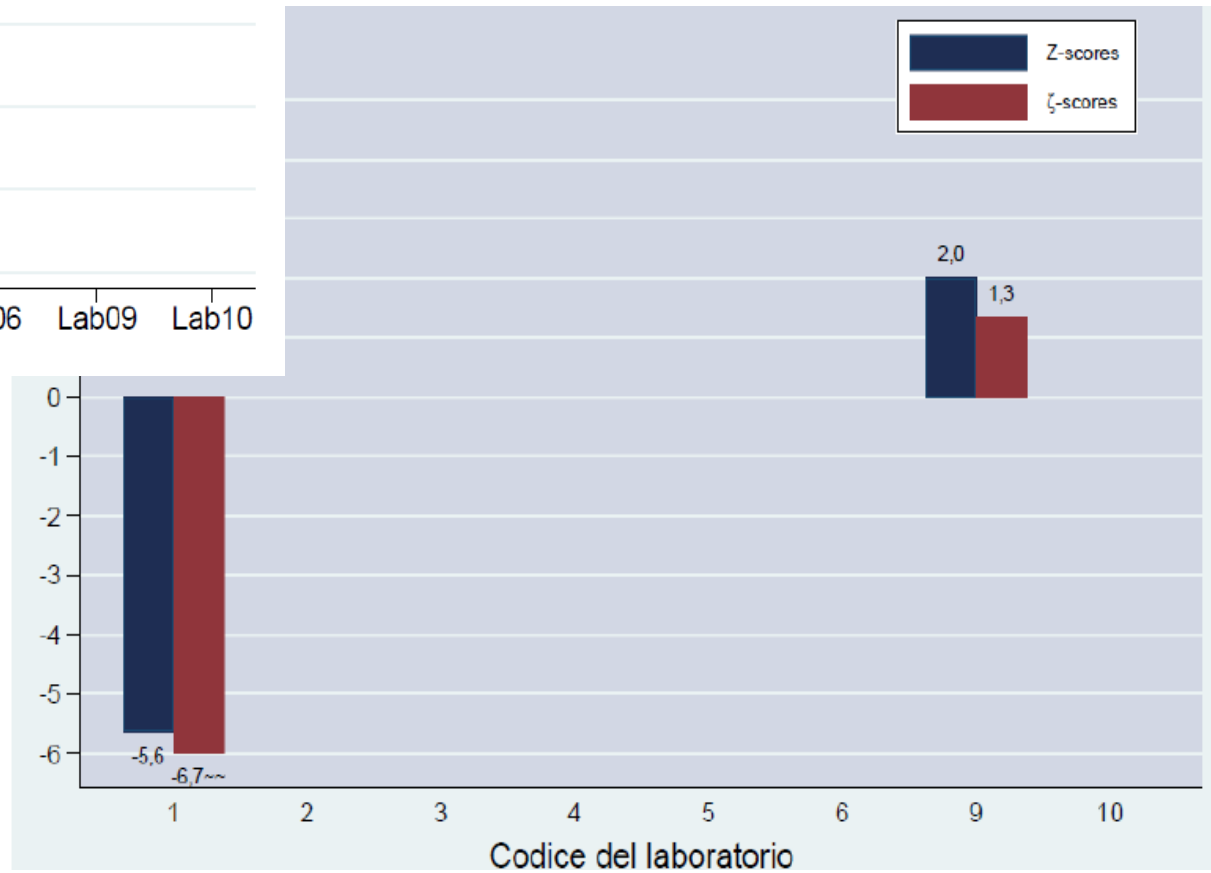
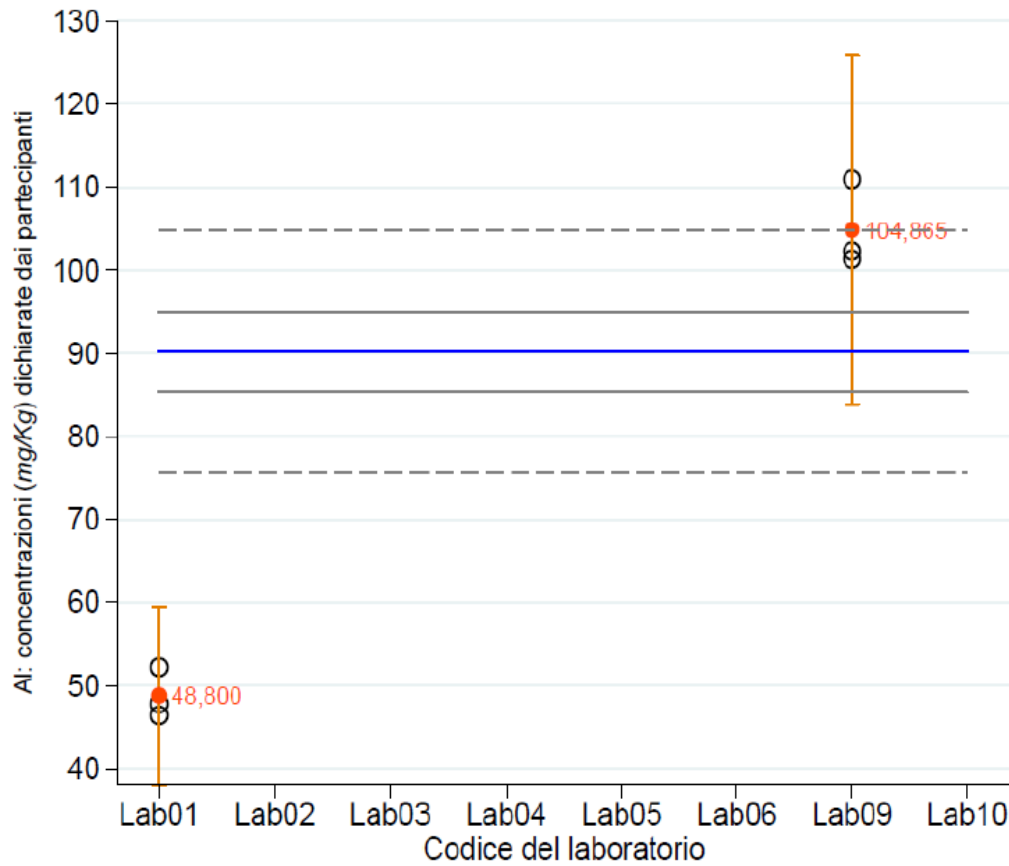
| Analita       | Soddisfacente<br>$ z\text{-score}  \leq 2$ |                        | Discutibile<br>$2 <  z\text{-score}  \leq 3$ |                        | non soddisfacente<br>$ z\text{-score}  > 3$ |                        |
|---------------|--|------------------------|--|------------------------|---|------------------------|
|               | $Z_i\text{-score}$                         | $\zeta_i\text{-score}$ | $Z_i\text{-score}$                           | $\zeta_i\text{-score}$ | $Z_i\text{-score}$                          | $\zeta_i\text{-score}$ |
|               | Al   | 1                      | 1  |                        |   | 1                      |
| Ag            | 2  | 2                      |  |                        | 1   |                        |
| As            | 5  | 4                      |  | 1                      | 1   | 1                      |
| Cd            | 8  | 7                      |  |                        |   | 1                      |
| Cr            | 4  | 3                      |  | 1                      | 1   | 1                      |
| Hg            | 6  | 4                      |  | 2                      | 2   | 2                      |
| Pb            | 7  | 5                      | 1  | 1                      |   | 2                      |
| U             | 2  | 2                      |  |                        |   |                        |
| <b>Totale</b> | <b>35</b>                                  | <b>28</b>              | <b>1</b>                                     | <b>5</b>               | <b>6</b>                                    | <b>8</b>               |
|               | <b>83,3%</b>                               | <b>68,3%</b>           | <b>2,4%</b>                                  | <b>12,2%</b>           | <b>14,3%</b>                                | <b>19,5%</b>           |

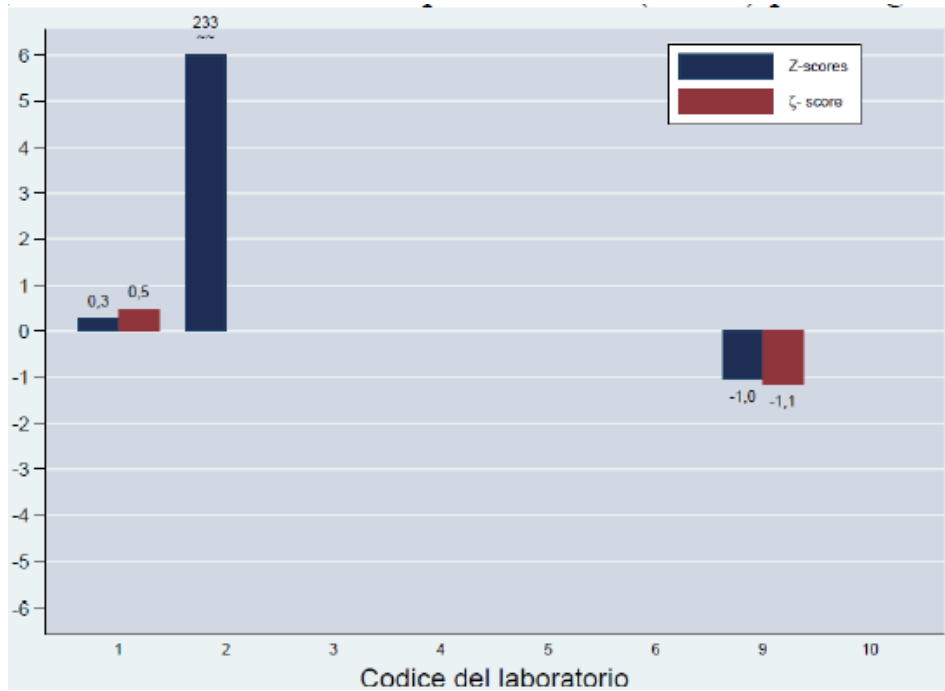
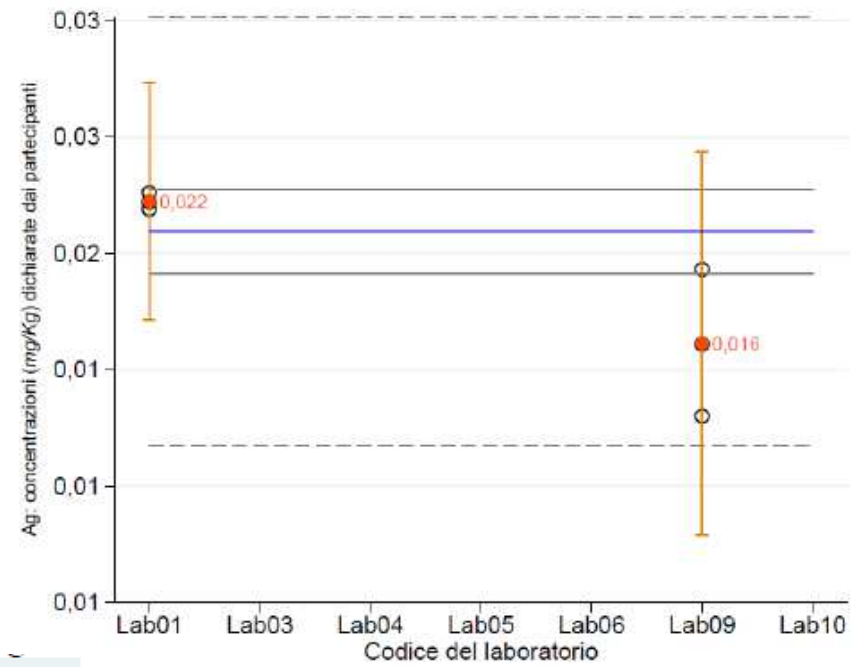
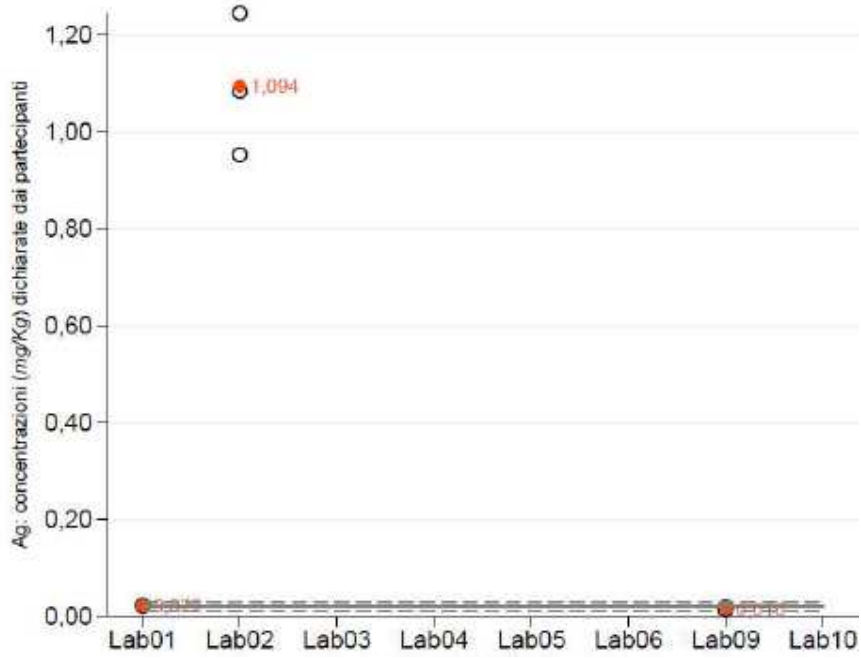
## Additivi

| Analita       | Soddisfacente<br>$ z\text{-score}  \leq 2$ |                        | Discutibile<br>$2 <  z\text{-score}  \leq 3$ |                        | non soddisfacente<br>$ z\text{-score}  > 3$ |                        |
|---------------|--|------------------------|--|------------------------|---|------------------------|
|               | $Z_i\text{-score}$                         | $\zeta_i\text{-score}$ | $Z_i\text{-score}$                           | $\zeta_i\text{-score}$ | $Z_i\text{-score}$                          | $\zeta_i\text{-score}$ |
|               | Co   | 5                      | 4  |                        |   |                        |
| Fe            | 5  | 5                      | 1  |                        |   |                        |
| Mn            | 6  | 5                      | 2  |                        |   | 2                      |
| Mo            | 3  | 3                      |  |                        |   |                        |
| Ni            | 3  | 3                      | 1  |                        | 1   | 1                      |
| Cu            | 5  | 5                      |  |                        | 2   | 2                      |
| Se            | 5  | 4                      |  |                        |   | 1                      |
| Zn            | 7  | 6                      | 1  |                        |   | 1                      |
| <b>Totale</b> | <b>39</b>                                  | <b>35</b>              | <b>5</b>                                     | <b>0</b>               | <b>3</b>                                    | <b>7</b>               |
|               | <b>83,0%</b>                               | <b>83,3%</b>           | <b>10,6%</b>                                 | <b>0,0%</b>            | <b>6,4%</b>                                 | <b>16,7%</b>           |

# -Metallo

## Alluminio





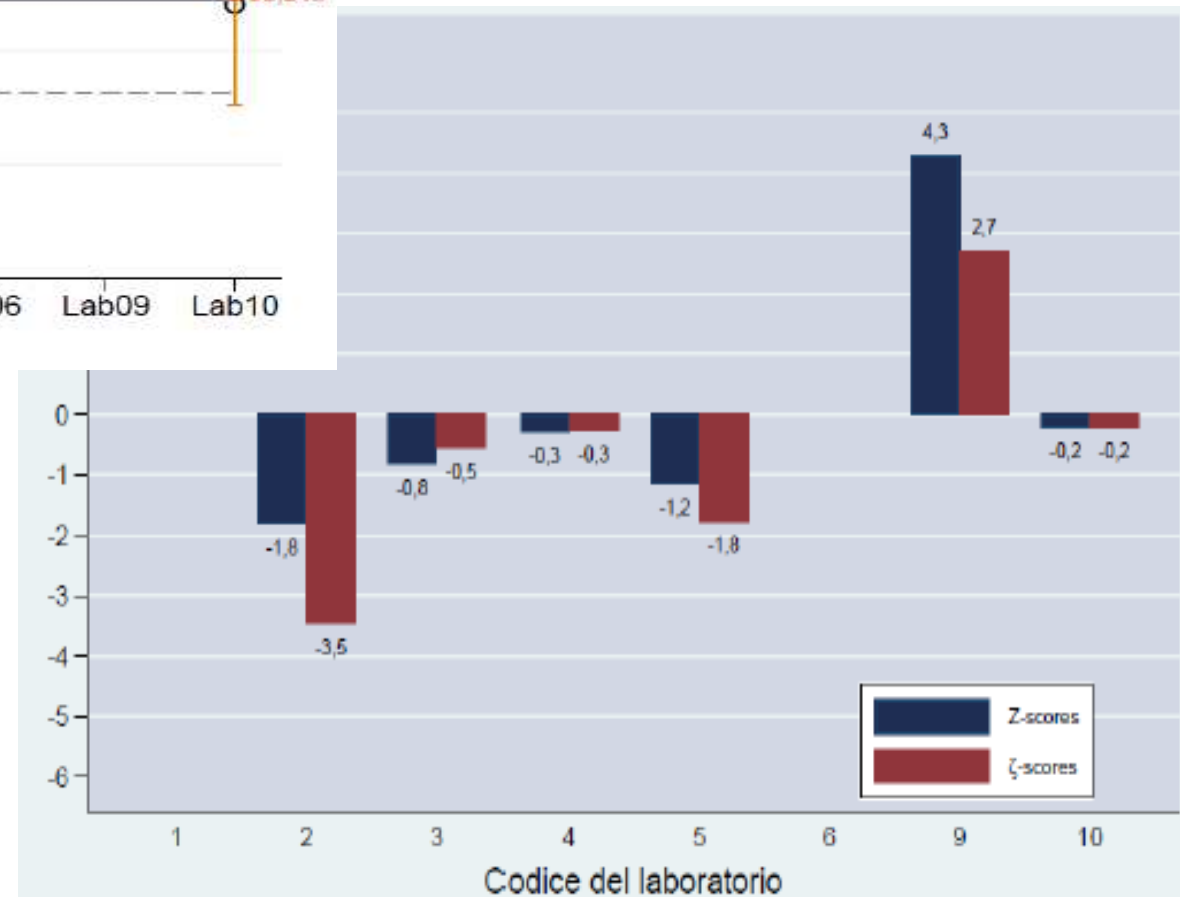
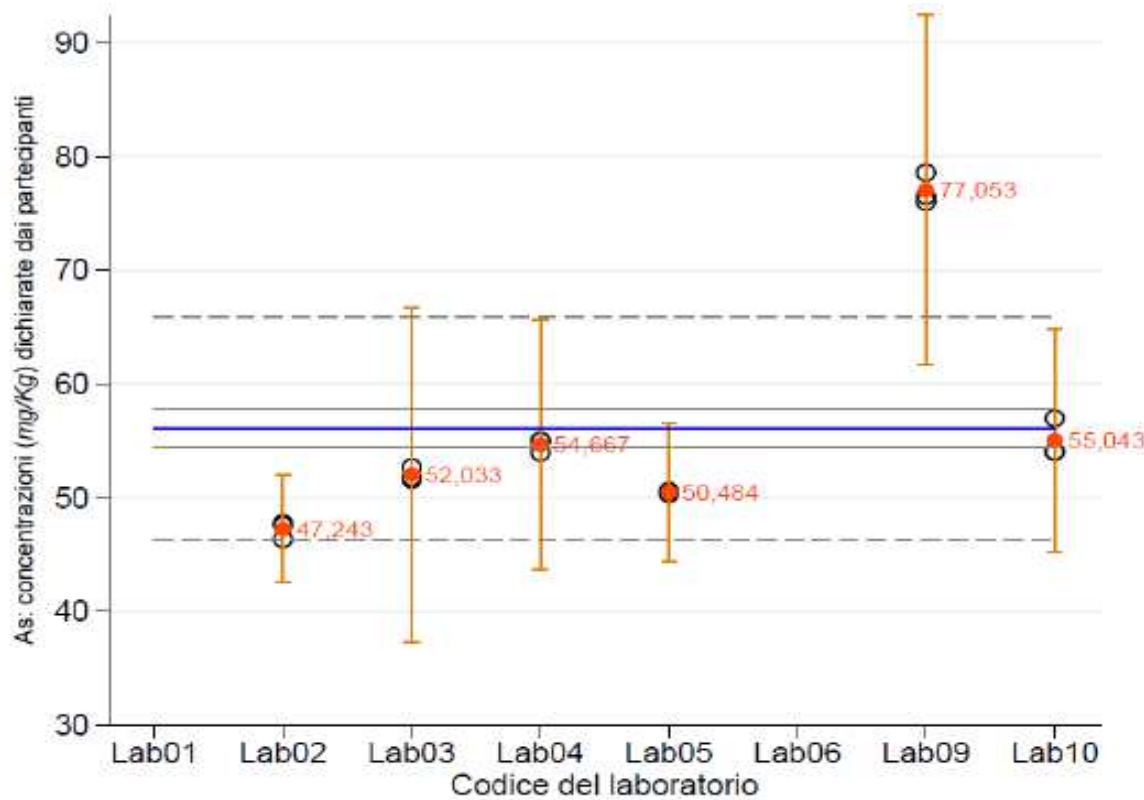
Argento

-Metallo



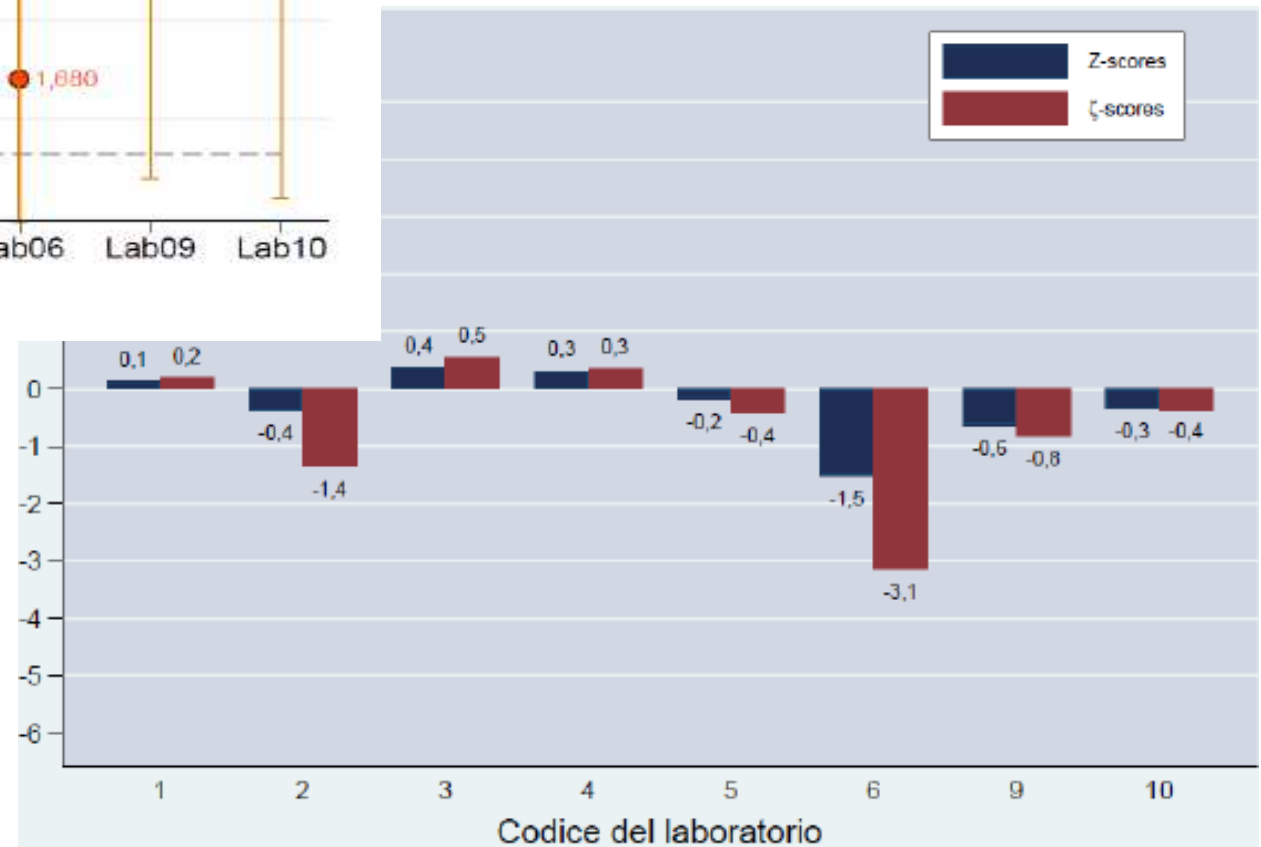
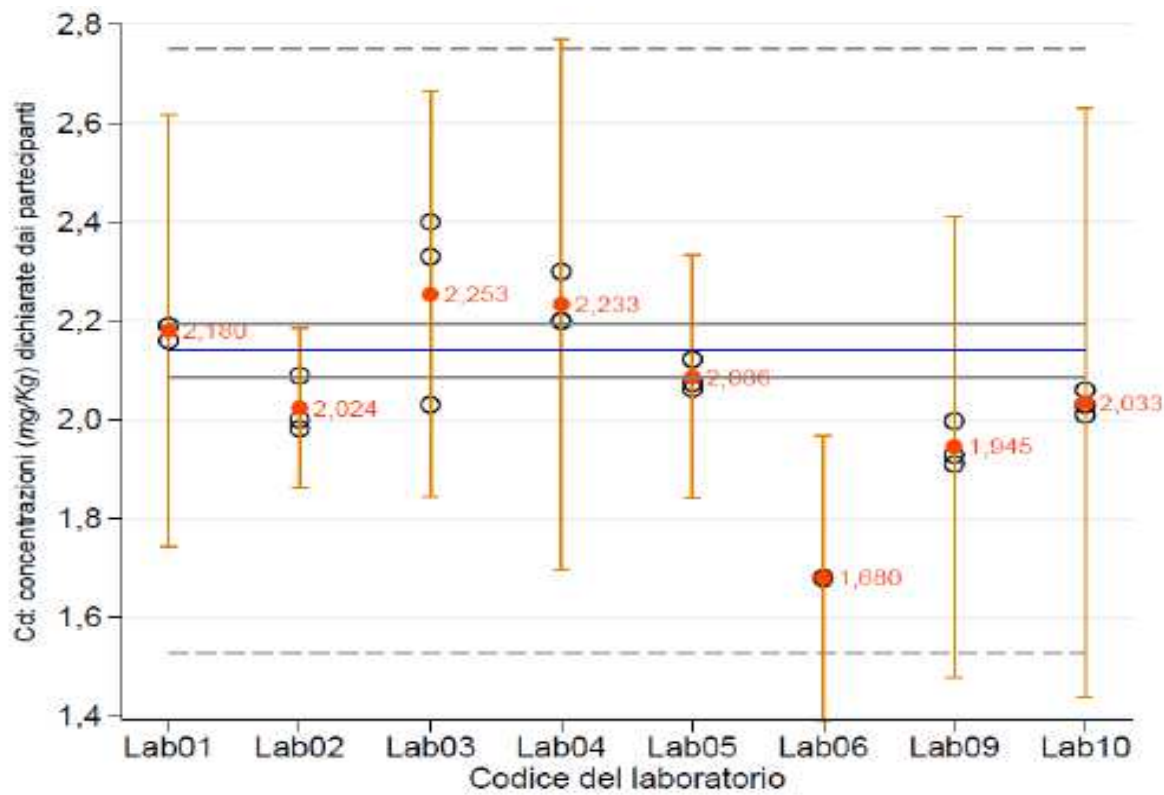
# Metallo

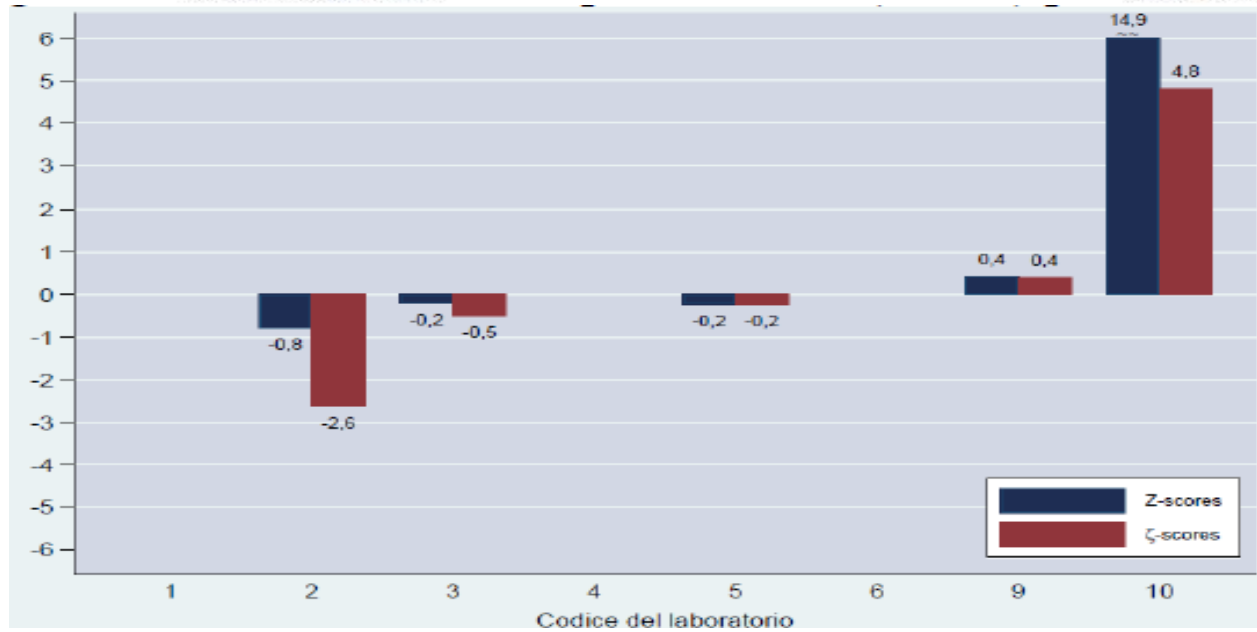
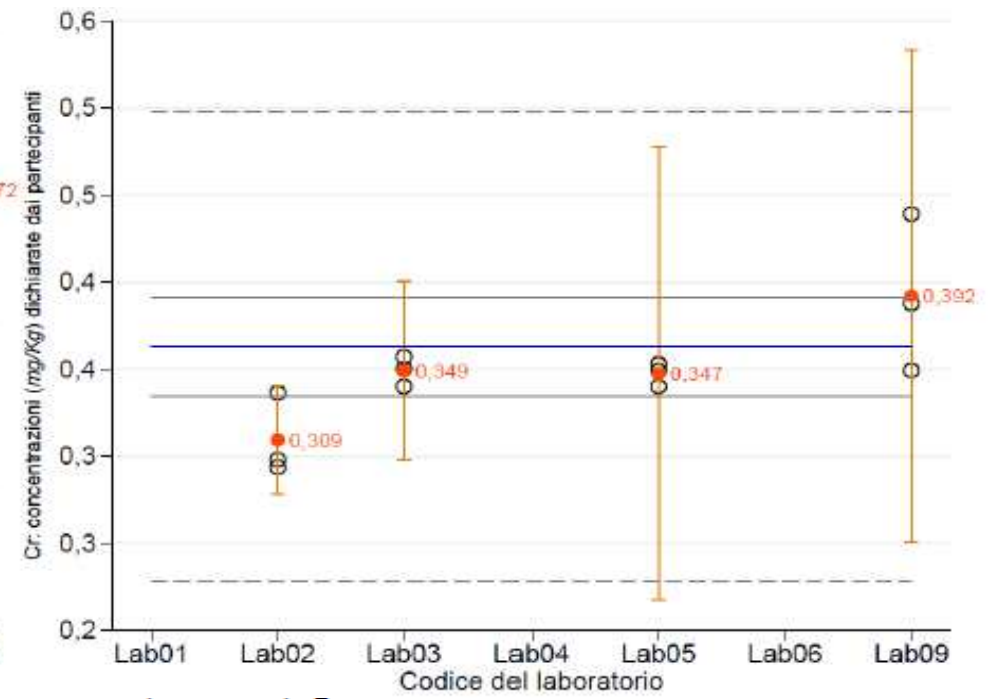
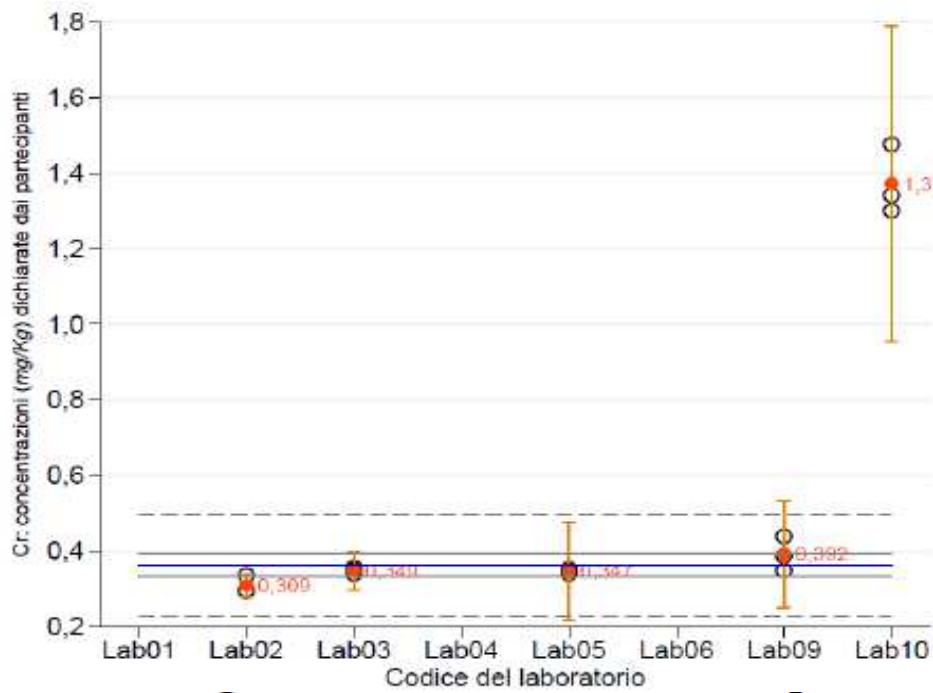
## Arsenico totale



# Metallo

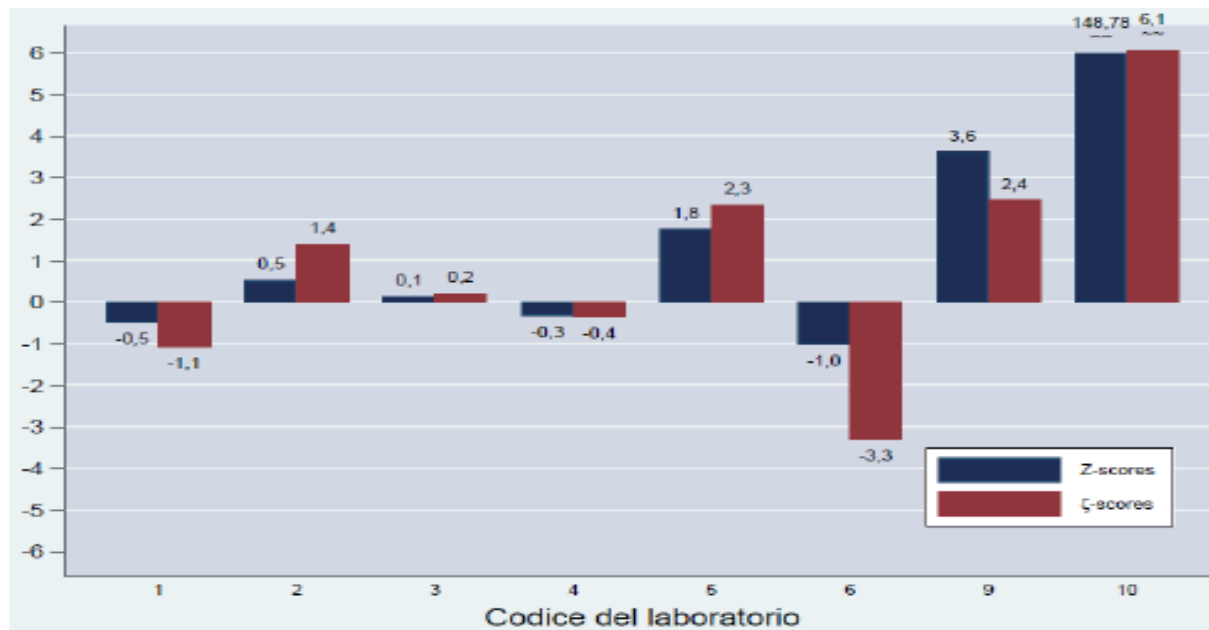
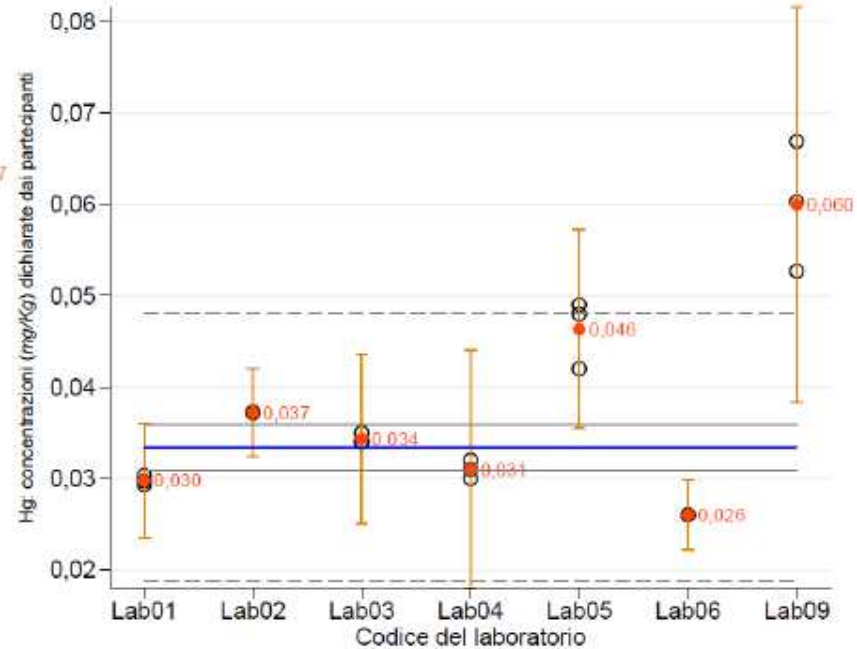
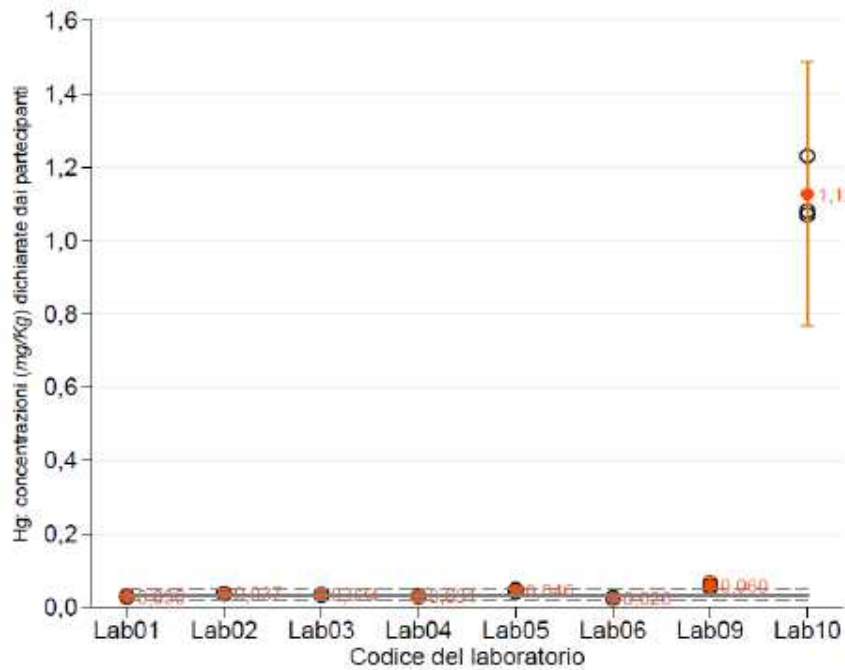
## -Cadmio





**Cromo**

**Metallo**

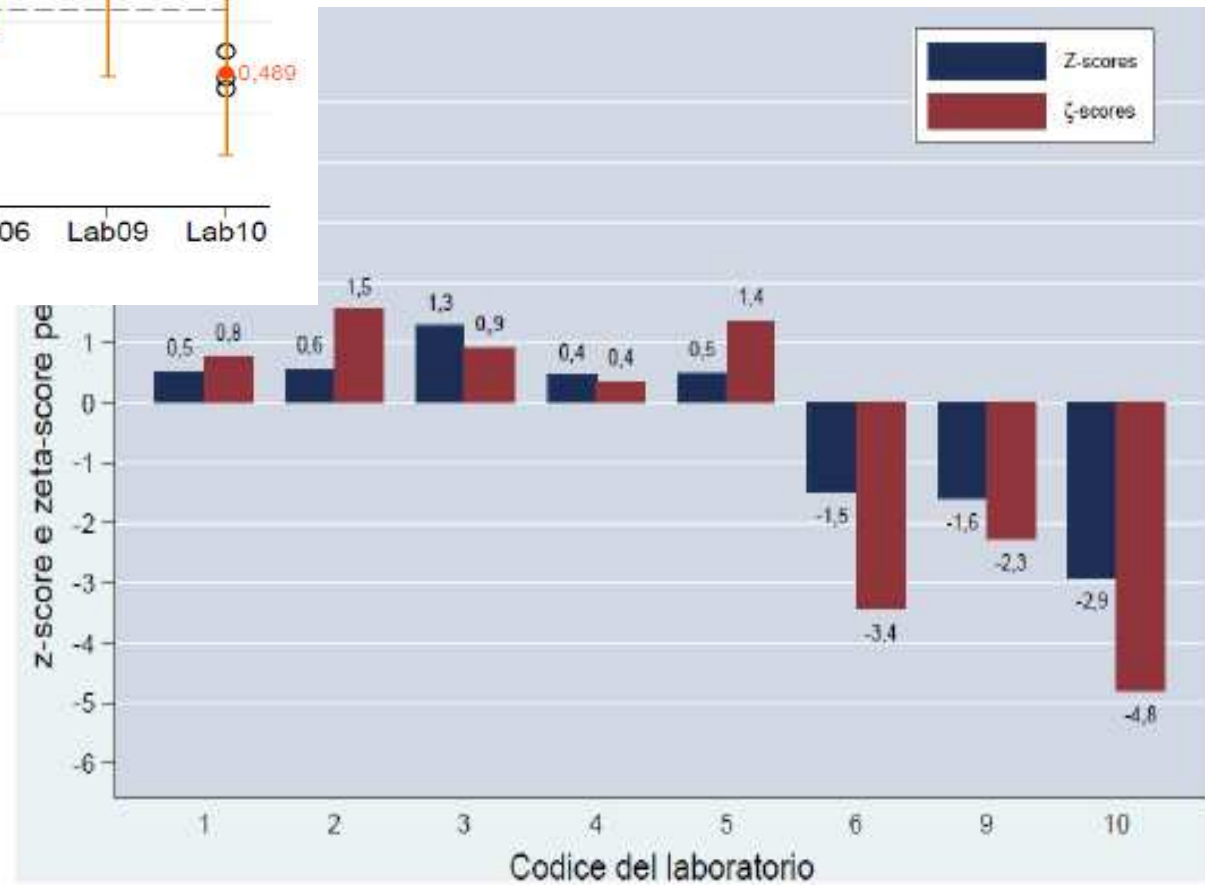
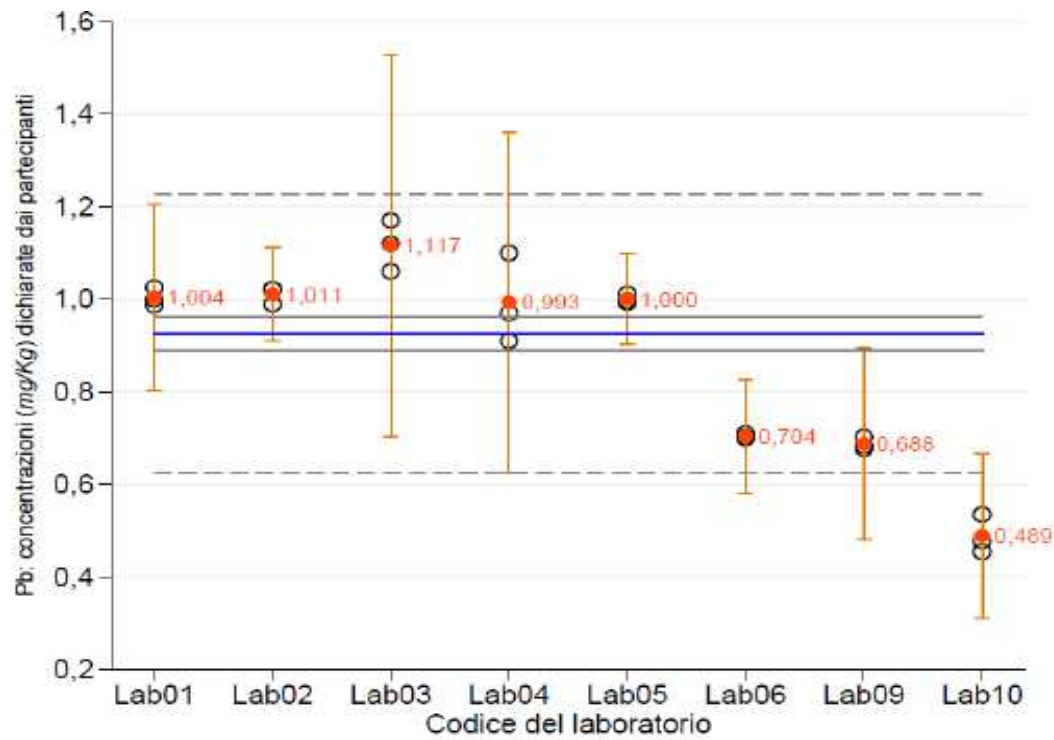


Mercurio

Metallo

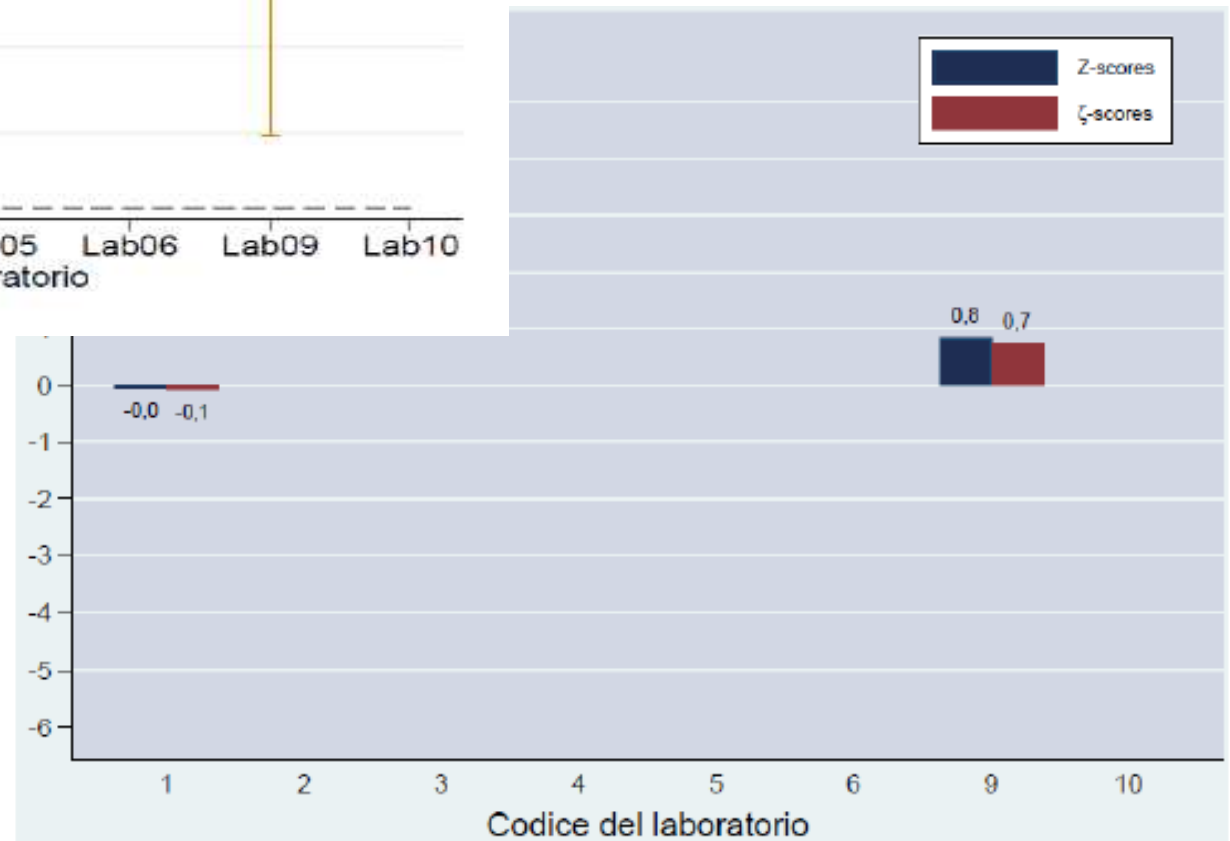
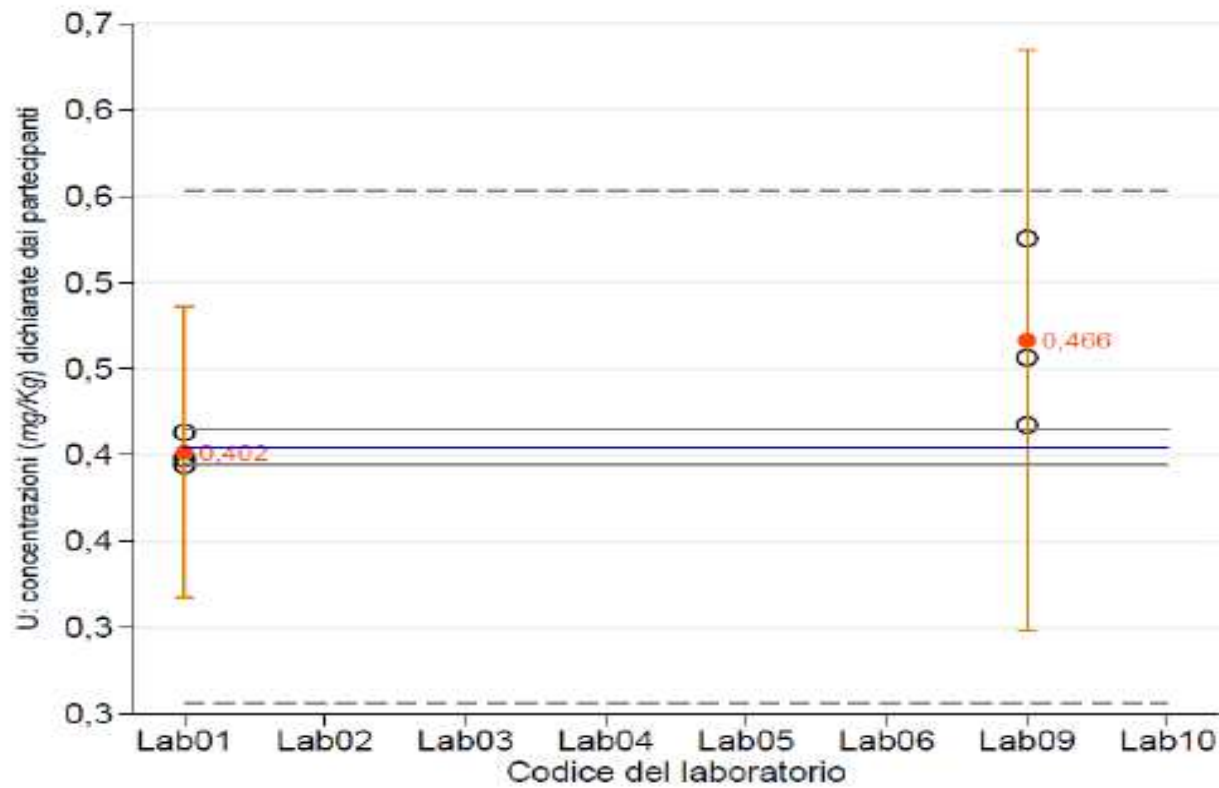
# Metallo

## -Piombo



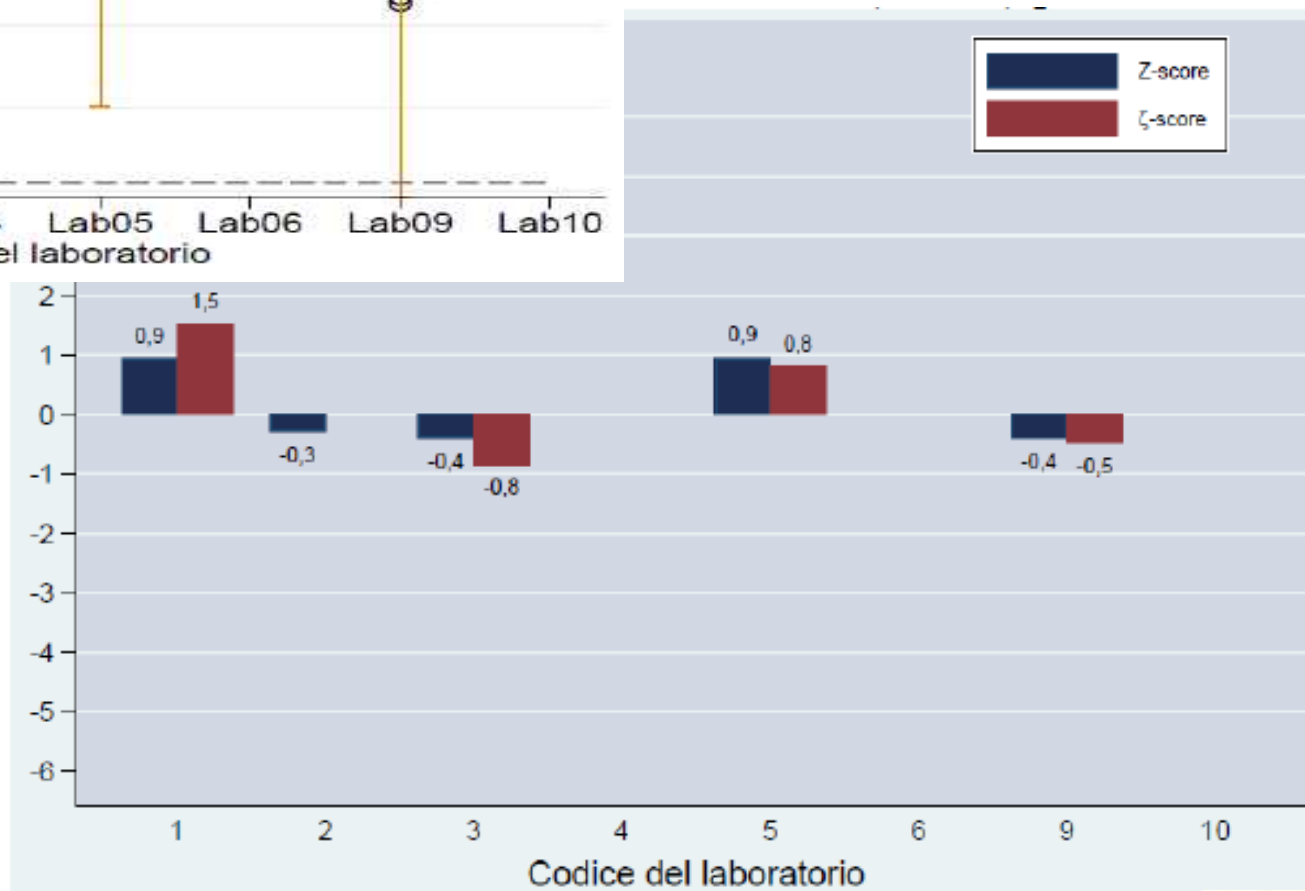
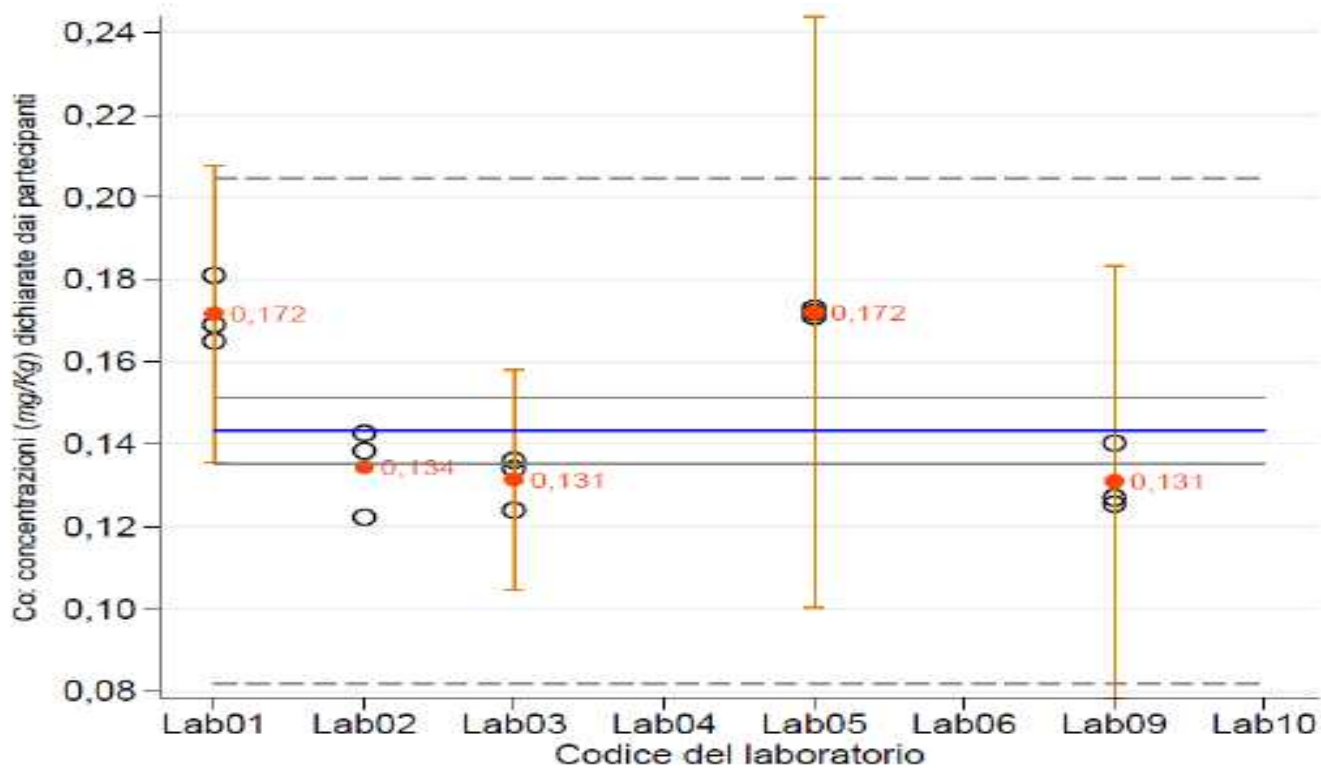
# Metallo

## Uranio



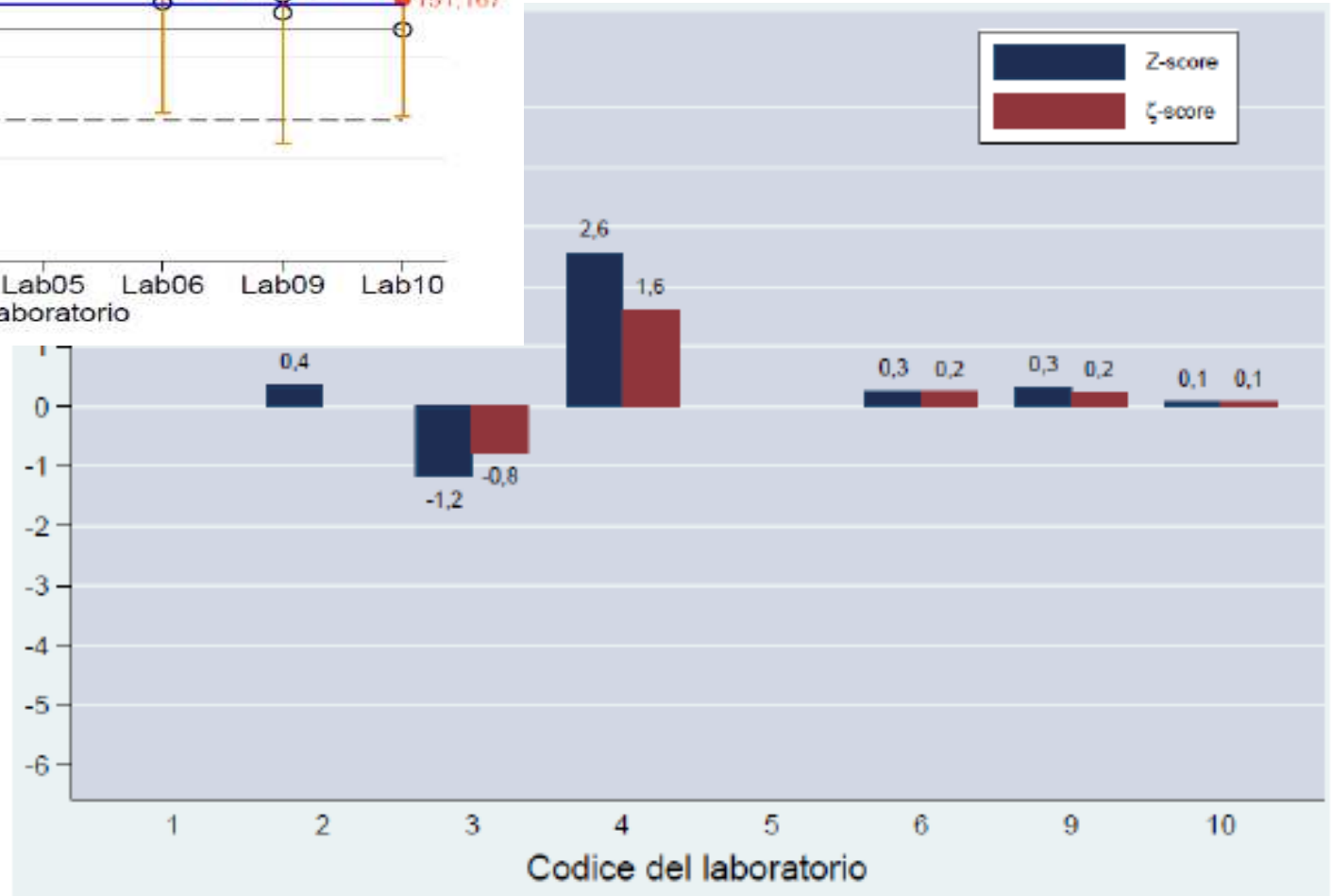
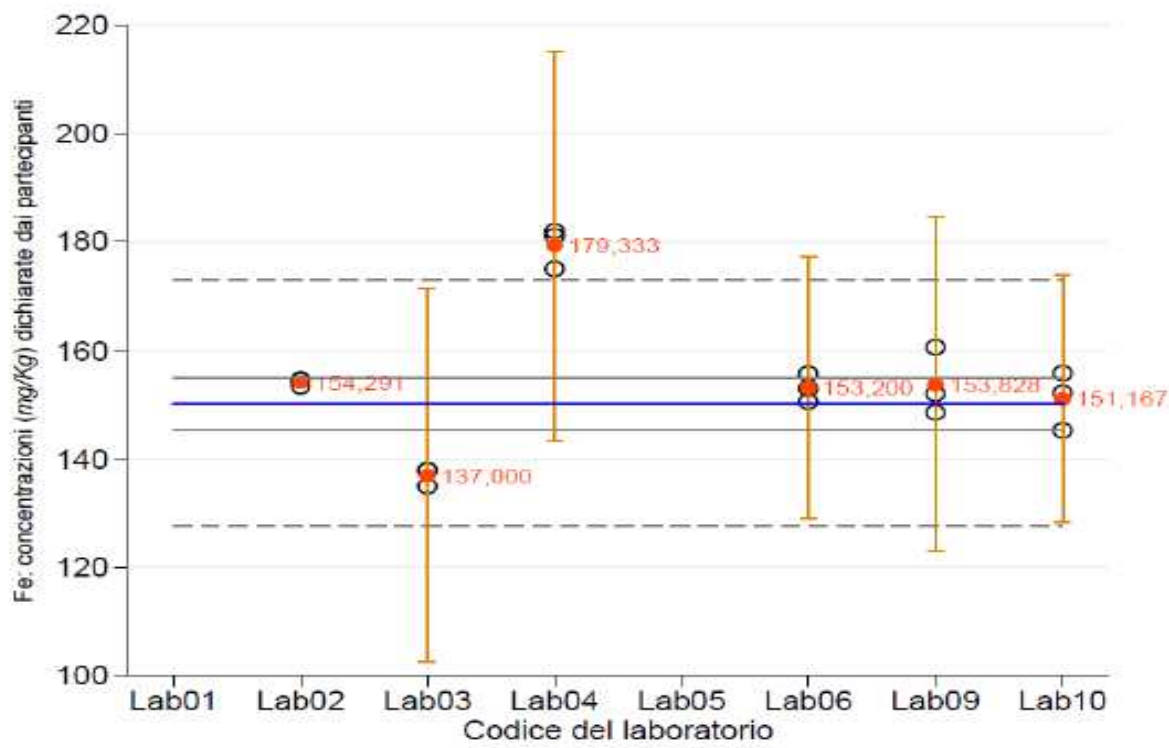
# Additivo

## Cobalto



# Additivo

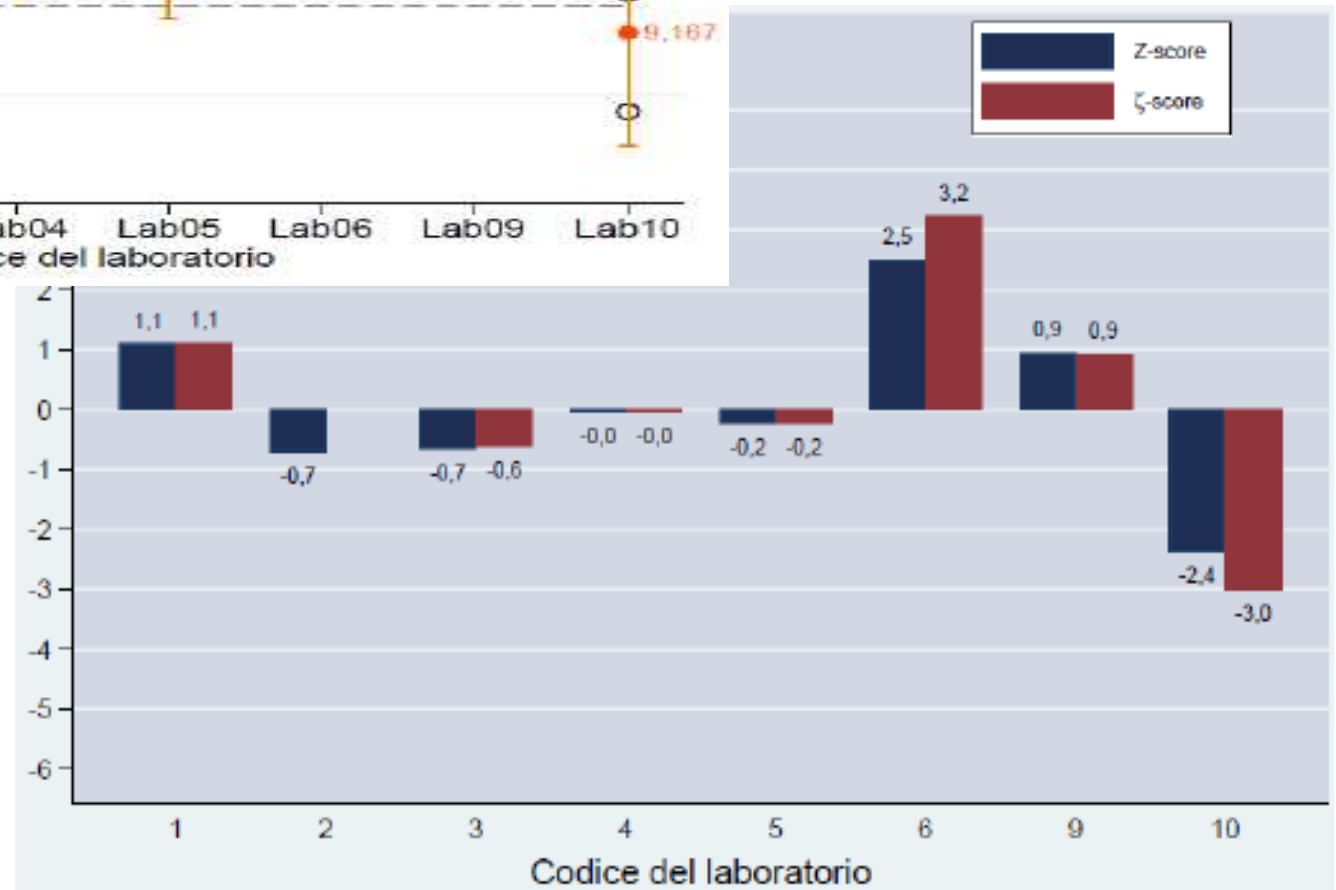
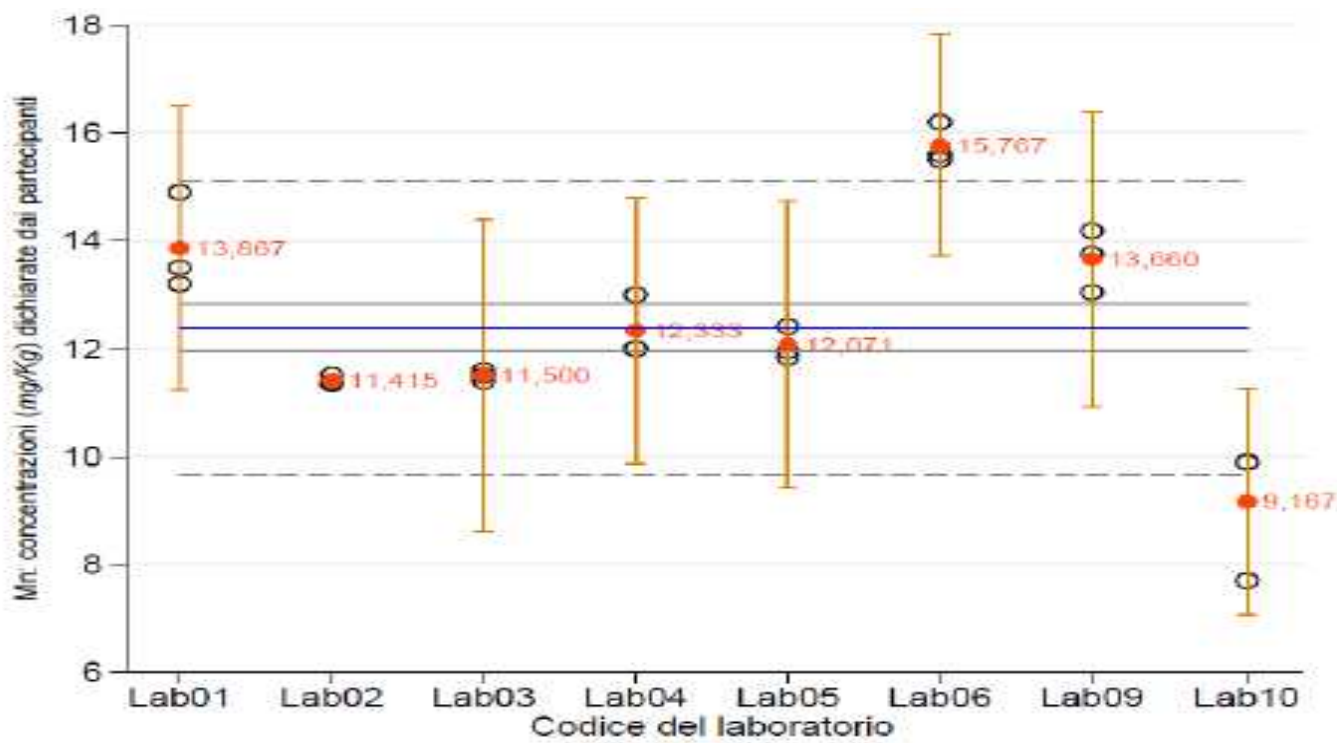
## Ferro





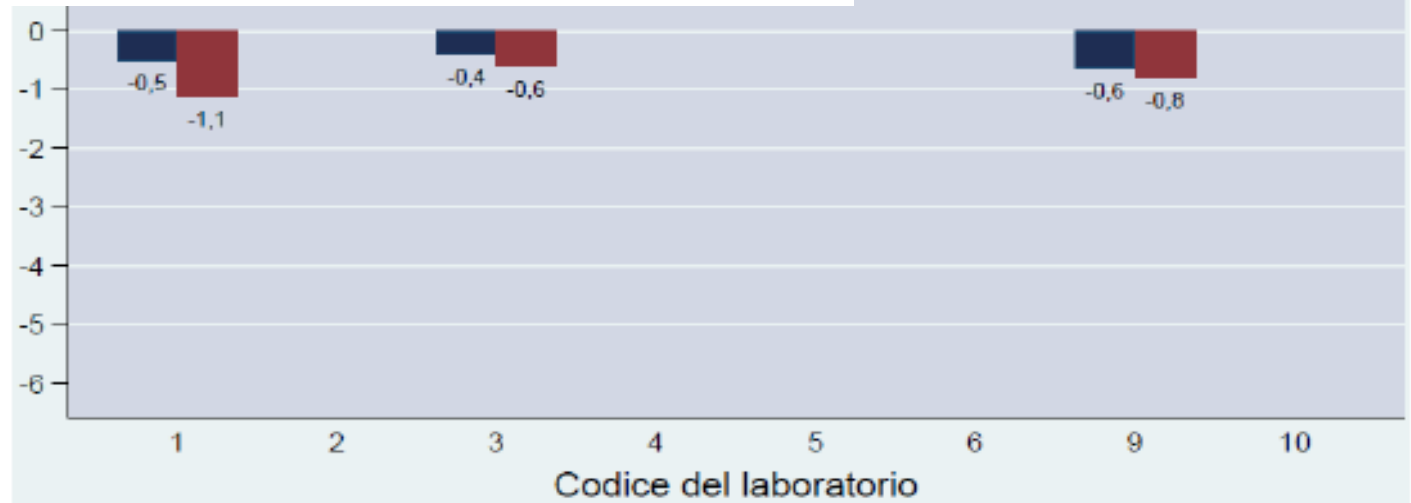
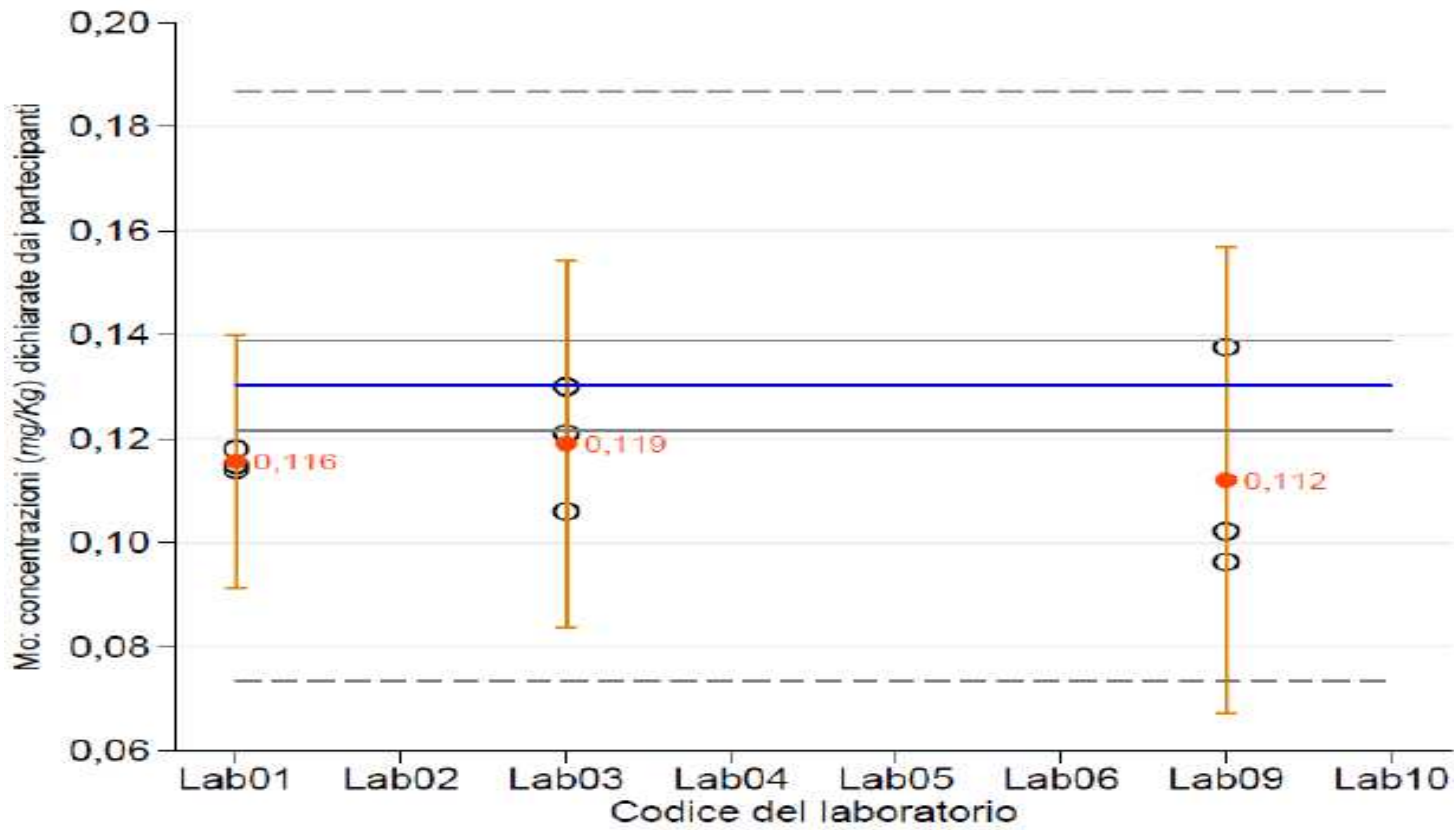
# Additivo

## -Manganese



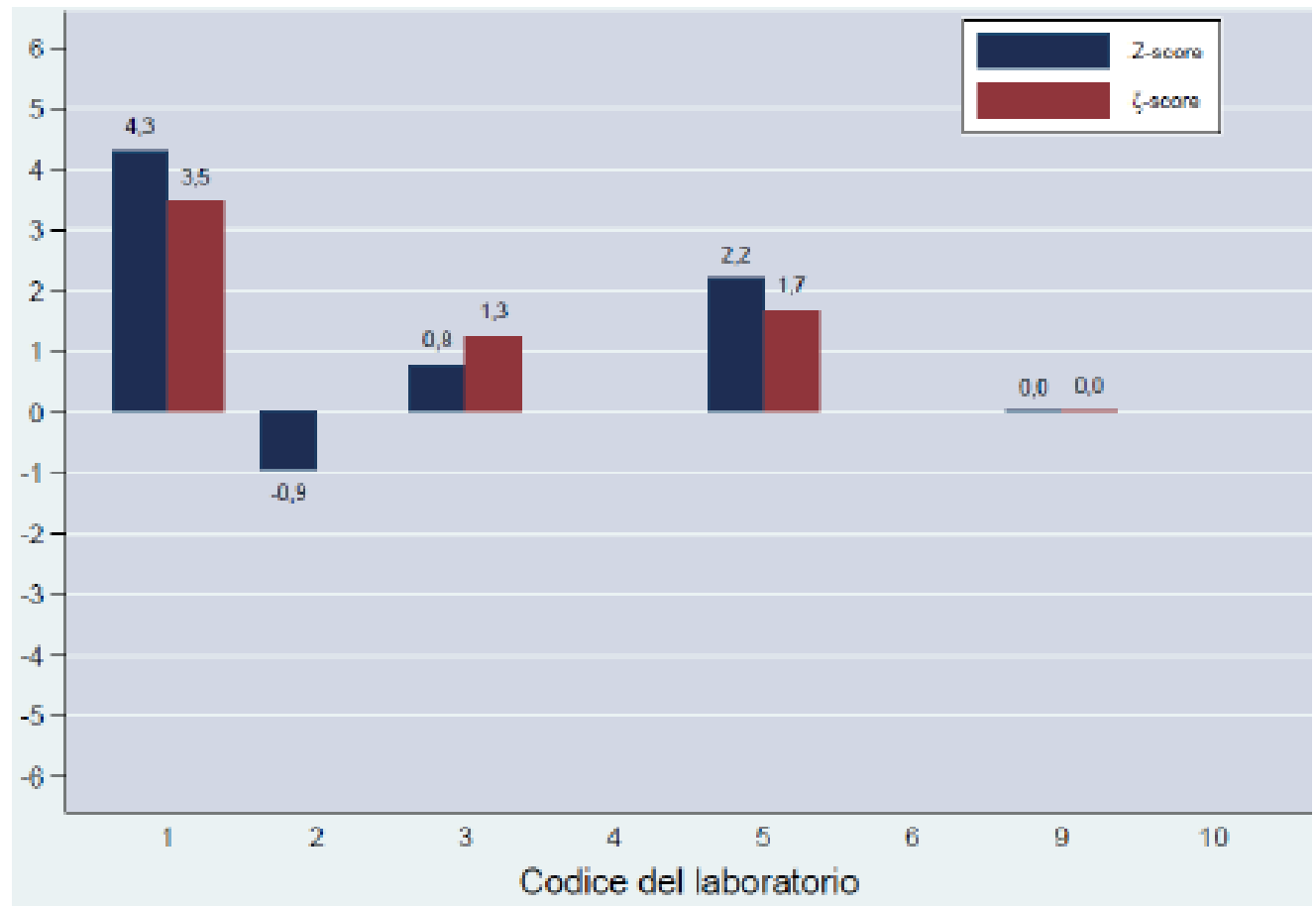
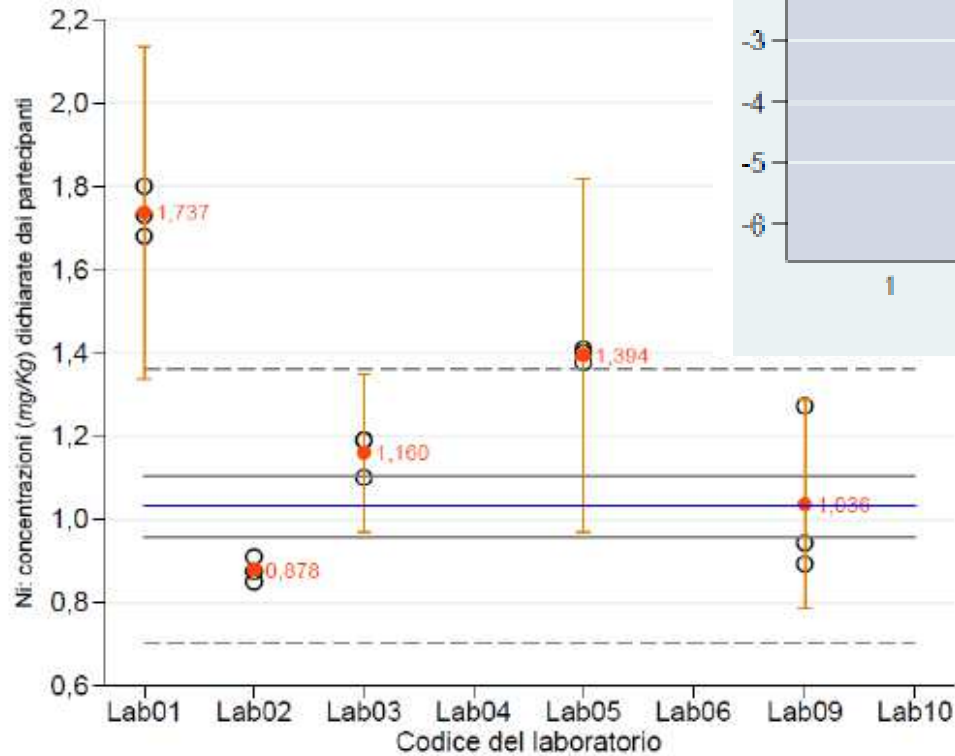
# Additivo

## Molibdeno



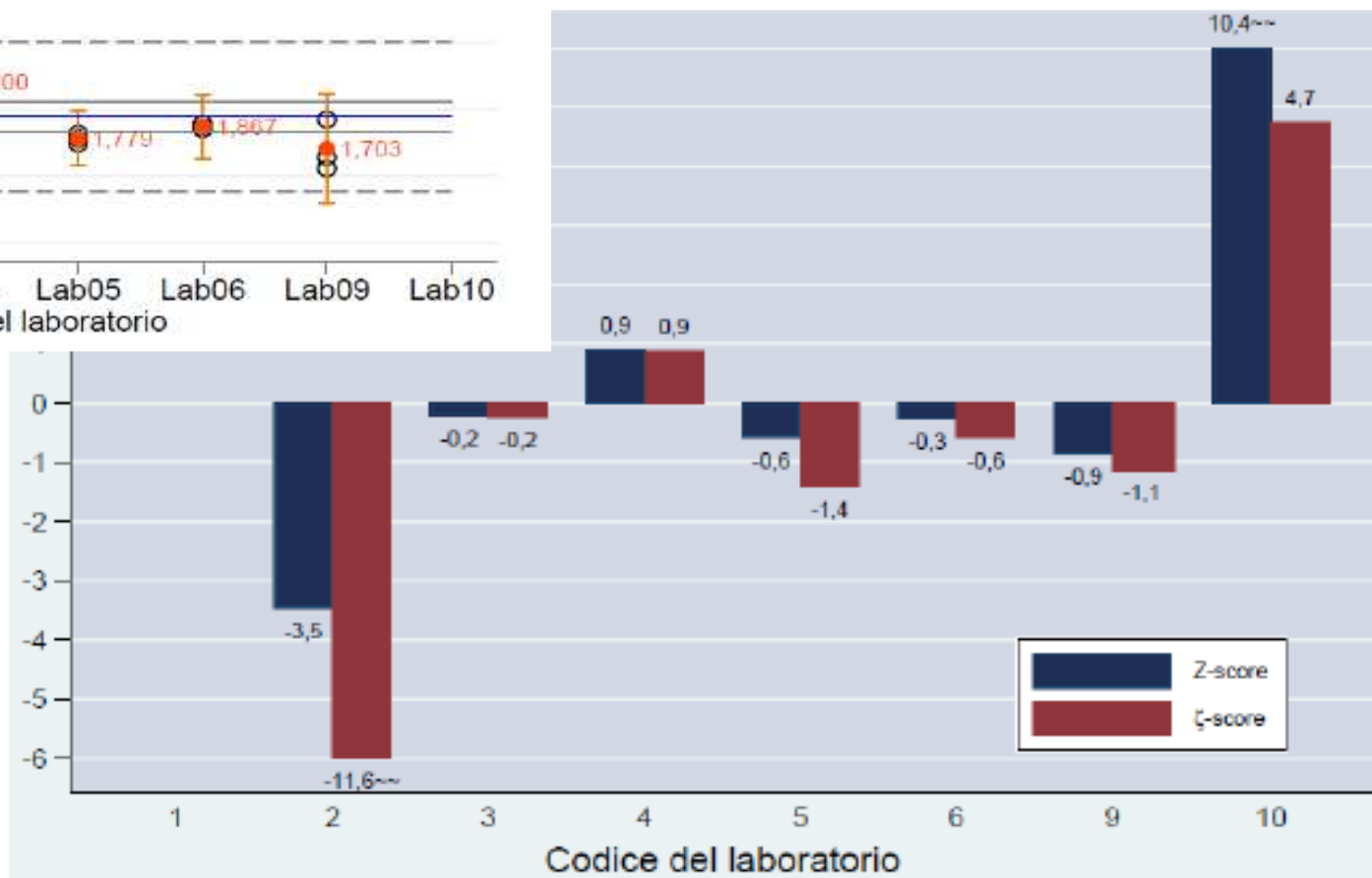
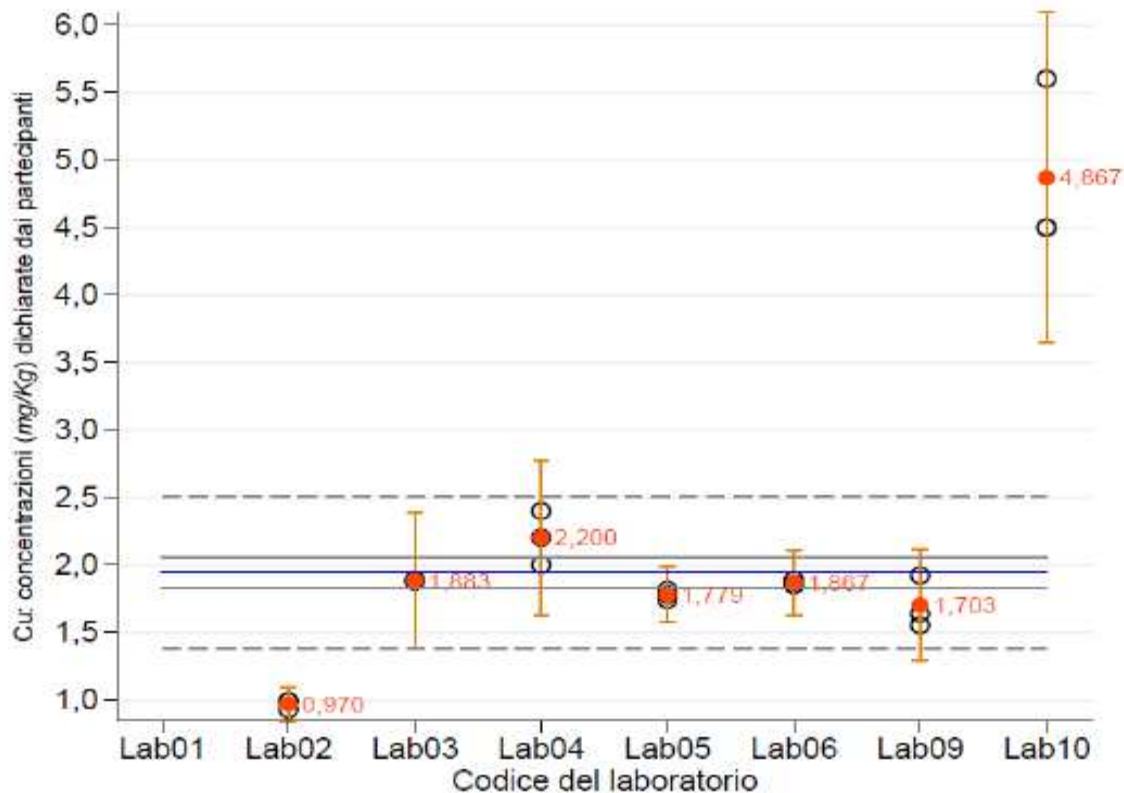
# Additivo

## -Nichel



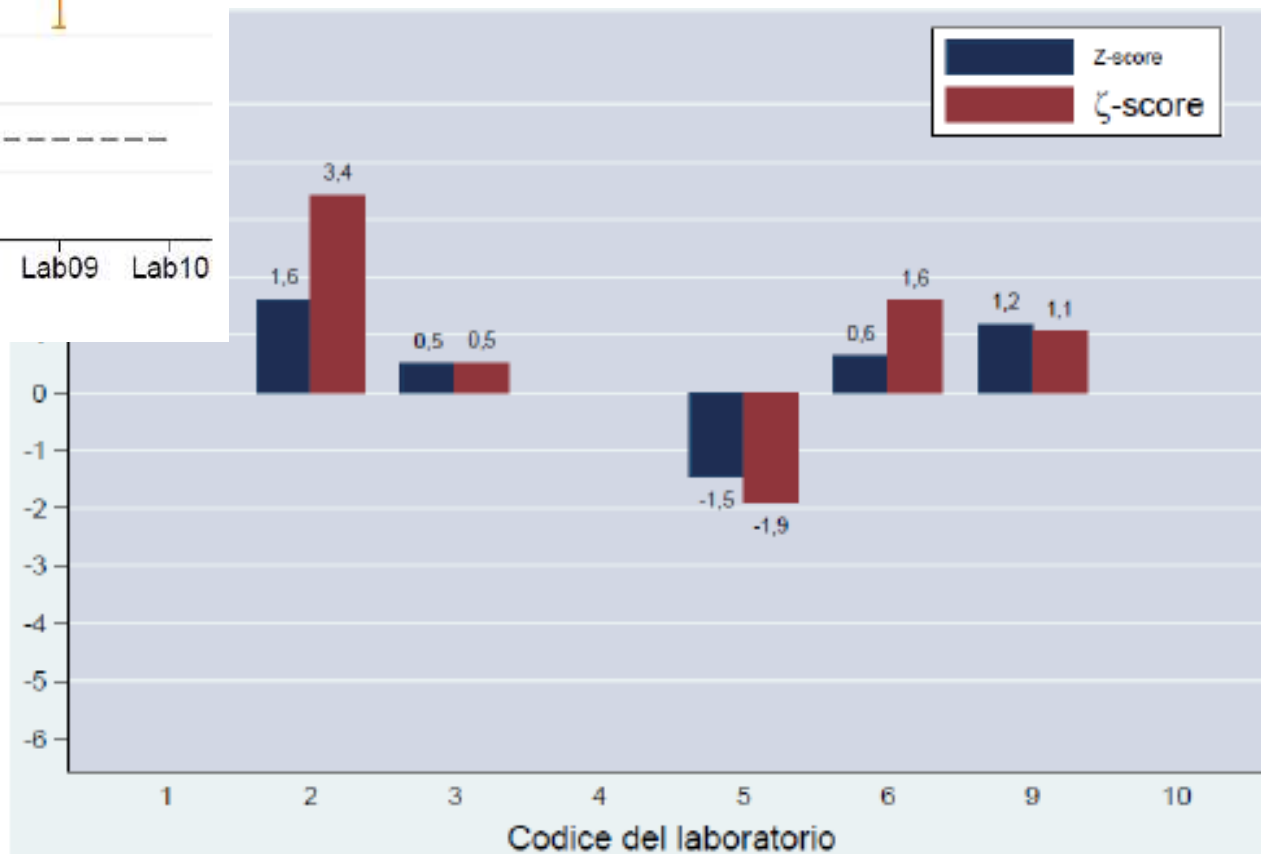
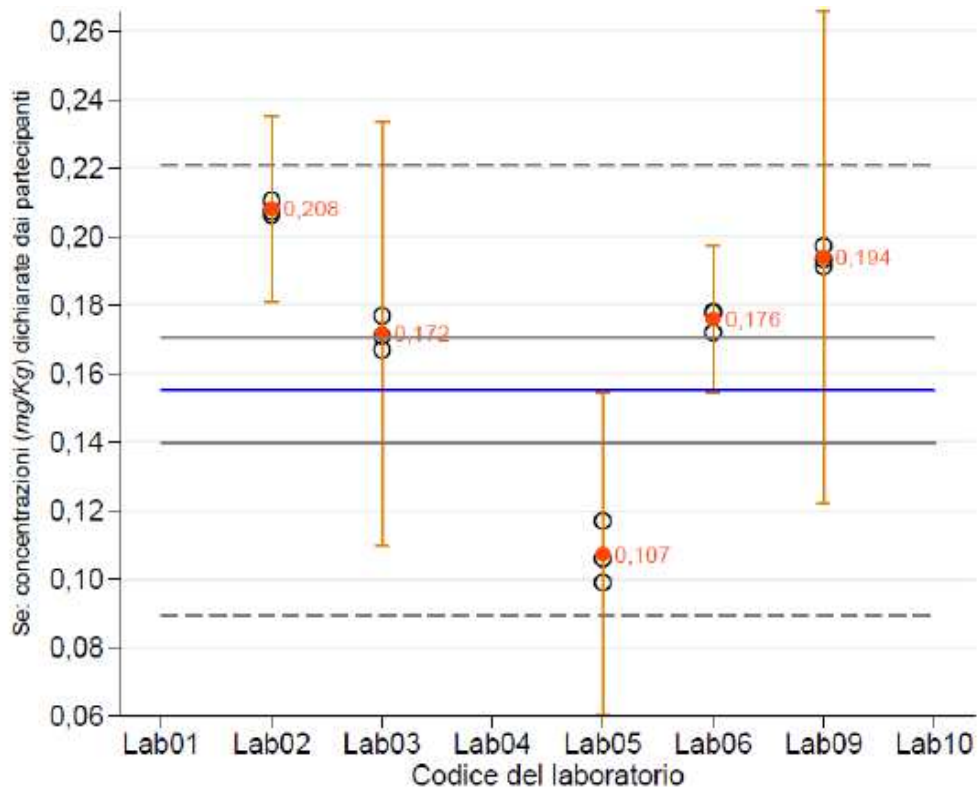
# Additivo

## -Rame



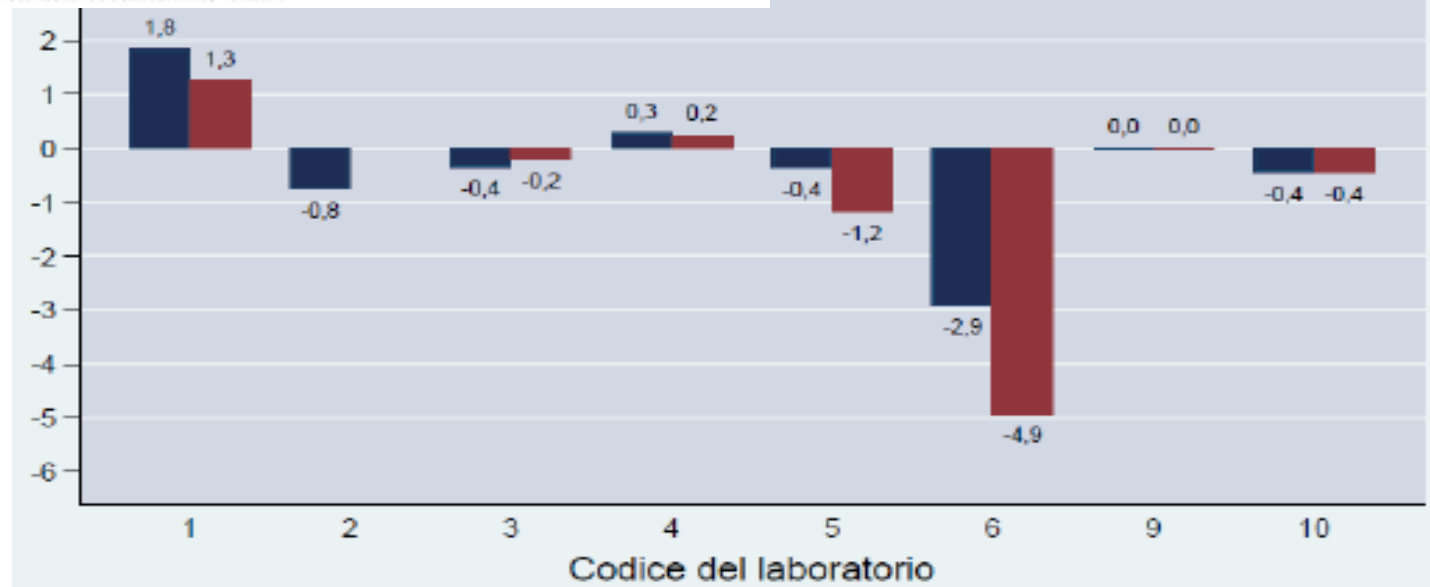
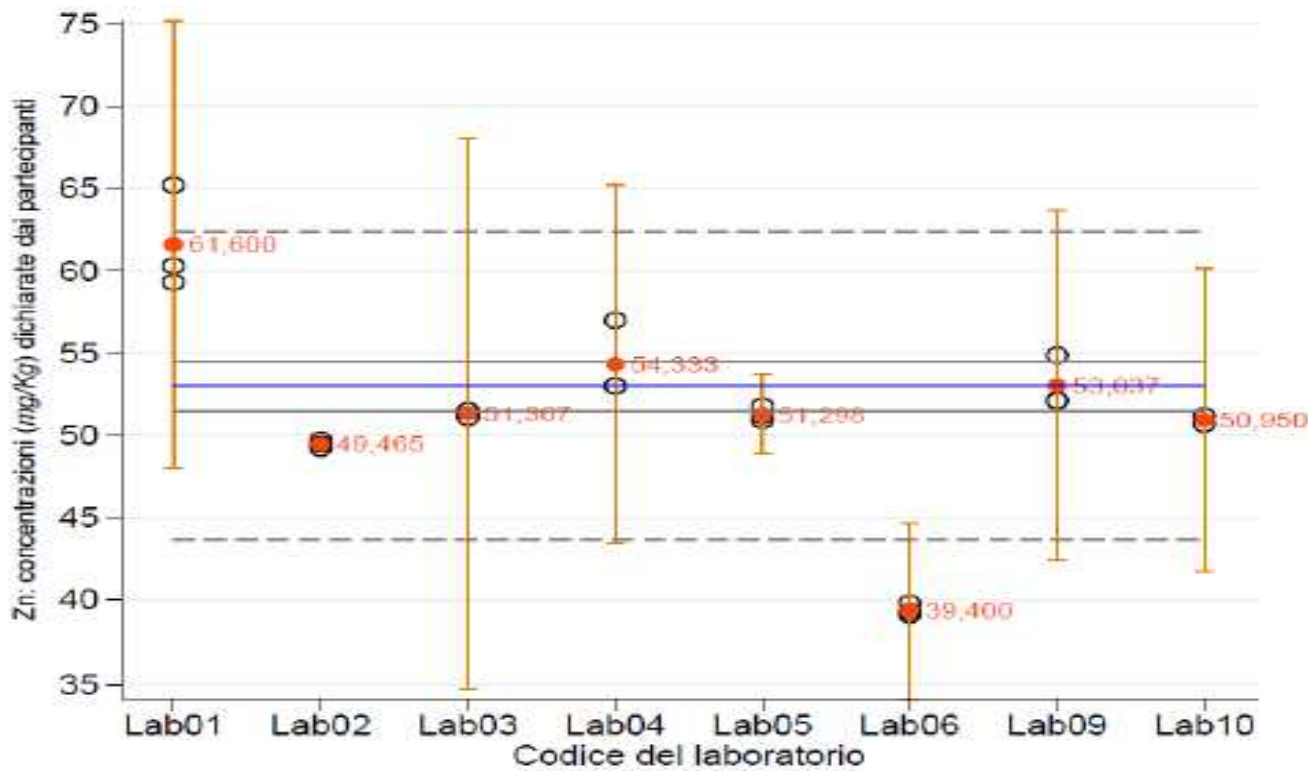
# Additivo

## Selenio



# Additivo

## -Zinco





# ADDITIVI

Non tutti i partecipanti hanno fornito le informazioni loro richieste.

Per quanto riguarda le criticità emerse durante il PT, si segnala:

- **RECUPERO**: UN LABORATORIO HA CORRETTO IL RISULTATO PER IL RECUPERO E UN LABORATORIO NO PER TUTTI GLI ANALITI; ALCUNI INDICANO UN RECUPERO DEL 100% PER TUTTI O PER ALCUNI ANALITI;
- **INVIO DEI RISULTATI**, 3 partecipanti hanno richiesto di poter inviare i risultati oltre il termine **(25/07/2017)**;
- **CONFORMITA' ALLA NORMATIVA**: tutti i partecipanti hanno correttamente valutato la conformità del campione alla normativa

# Conclusioni e criticità

| Analita       | Soddisfacente<br>$ z\text{-score}  \leq 2$ |                        | Discutibile<br>$2 <  z\text{-score}  \leq 3$ |                        | non soddisfacente<br>$ z\text{-score}  > 3$ |                        |
|---------------|--|------------------------|--|------------------------|---|------------------------|
|               | $Z_i\text{-score}$                         | $\zeta_i\text{-score}$ | $Z_i\text{-score}$                           | $\zeta_i\text{-score}$ | $Z_i\text{-score}$                          | $\zeta_i\text{-score}$ |
| Co            | 5  | 4                      |  |                        |   |                        |
| Fe            | 5  | 5                      | 1  |                        |   |                        |
| Mn            | 6  | 5                      | 2  |                        |   | 2                      |
| Mo            | 3  | 3                      |  |                        |   |                        |
| Ni            | 3  | 3                      | 1  |                        | 1   | 1                      |
| Cu            | 5  | 5                      |  |                        | 2   | 2                      |
| Se            | 5  | 4                      |  |                        |   | 1                      |
| Zn            | 7  | 6                      | 1  |                        |   | 1                      |
| <b>Totale</b> | <b>39</b>                                  | <b>35</b>              | <b>5</b>                                     | <b>0</b>               | <b>3</b>                                    | <b>7</b>               |
|               | <b>83,0%</b>                               | <b>83,3%</b>           | <b>10,6%</b>                                 | <b>0,0%</b>            | <b>6,4%</b>                                 | <b>16,7%</b>           |

**Globalmente, per quanto riguarda il calcolo degli scores:**

• per lo  $Z_i\text{-score}$ , 39 risultano soddisfacenti (83,0%), 5 risultano discutibile (10,6%), 3 risultano non soddisfacente (6,4%).

• per lo  $\zeta_i\text{-score}$ , 35 risultano soddisfacenti (83,3%), 7 risultano non soddisfacenti (16,7%).

# Conclusioni e criticità

## METALLI

Tutti i partecipanti hanno fornito le informazioni loro richieste: in alcuni casi manca il dato relativo al metodo non accreditato o in corso di accreditamento. Per quanto riguarda le criticità emerse durante il PT, si segnala:

**CONFORMITA' ALLA NORMATIVA:** per quanto riguarda arsenico totale, mercurio e piombo, tenuto conto del valore dichiarato e dell'incertezza di misura, tutti i partecipanti esprimono correttamente il giudizio di conformità, anche se per l'arsenico totale e il mercurio due partecipanti dichiarano un valore sovrastimato; per quanto riguarda il cadmio invece un partecipante non ha espresso correttamente il giudizio di conformità in quanto il valore trovato, tenuto conto del valore dichiarato e dell'incertezza di misura, risulta superiore al limite massimo consentito.

| Analita       | Soddisfacente<br>$ \mathbf{z-score}  \leq 2$ |                        | Discutibile<br>$2 <  \mathbf{z-score}  \leq 3$ |                        | non soddisfacente<br>$ \mathbf{z-score}  > 3$ |                        |
|---------------|--|------------------------|--|------------------------|---|------------------------|
|               | $Z_i\text{-score}$                           | $\zeta_i\text{-score}$ | $Z_i\text{-score}$                             | $\zeta_i\text{-score}$ | $Z_i\text{-score}$                            | $\zeta_i\text{-score}$ |
| Al            | 1  | 1                      |  |                        | 1   | 1                      |
| Ag            | 2  | 2                      |  |                        | 1   |                        |
| As            | 5  | 4                      |  | 1                      | 1   | 1                      |
| Cd            | 8  | 7                      |  |                        |   | 1                      |
| Cr            | 4  | 3                      |  | 1                      | 1   | 1                      |
| Hg            | 6  | 4                      |  | 2                      | 2   | 2                      |
| Pb            | 7  | 5                      | 1  | 1                      |   | 2                      |
| U             | 2  | 2                      |  |                        |   |                        |
| <b>Totale</b> | <b>35</b>                                    | <b>28</b>              | <b>1</b>                                       | <b>5</b>               | <b>6</b>                                      | <b>8</b>               |
|               | <b>83,3%</b>                                 | <b>68,3%</b>           | <b>2,4%</b>                                    | <b>12,2%</b>           | <b>14,3%</b>                                  | <b>19,5%</b>           |

**Globalmente, per quanto riguarda il calcolo degli scores:**

- per lo  $Z_i\text{-score}$ , 35 risultano soddisfacenti (83,3%), 1 risulta discutibile (2,4%), 6 risultano non soddisfacenti (14,3%).
- per lo  $\zeta_i\text{-score}$ , 28 risultano soddisfacenti (68,3%), 5 risulta discutibili (12,2%), 8 risultano non soddisfacenti (19,5%).





***GRAZIE PER L'ATTENZIONE.....E  
SOPRATTUTTO UN  
RINGRAZIAMENTO  
PARTICOLARE A TUTTI COLORO  
CHE  
HANNO PRESO PARTE ALLA PROVA  
E HANNO RESO POSSIBILE LO  
SVOLGIMENTO  
DEI PTHM E PTFA***

