

RAPPORTO DI VALUTAZIONE DELL'ANALIZZATORE
CDR FoodLab®



Figura 1: CDR FoodLab®

A. Oudotte, Ph. Trossat
Luglio – Agosto 2019

1.	INTRODUZIONE.....	3
1.1-	OBIETTIVI	3
1.2-	L'APPARECCHIO	3
1.3-	MATERIALI DI CONSUMO.....	3
1.4-	I TEST.....	3
2.	DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI LATTOSIO NEL LATTE	4
2.1-	Valutazione della stabilità dell'apparecchio	4
2.2-	Valutazione della ripetibilità dell'apparecchio	5
2.3-	Valutazione dell'accuratezza dell'apparecchio	5
3.	DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI UREA NEL LATTE	7
3.1-	Valutazione della stabilità dell'apparecchio	7
3.2-	Valutazione della ripetibilità dell'apparecchio	7
3.3-	Valutazione dell'accuratezza dell'apparecchio	8
4.	DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI AMMONIACA NEL SIERO DI LATTE	10
4.1-	Valutazione della stabilità dell'apparecchio	10
4.2-	Valutazione della ripetibilità dell'apparecchio	10
4.3-	Valutazione dell'accuratezza dell'apparecchio	11
5.	CONCLUSIONE GENERALE.....	13
6.	FIGURE	14
7.	TABELLE	14

1. INTRODUZIONE

1.1- OBIETTIVI

La società CDR ha chiesto ad ACTALIA Cecalait di valutare le prestazioni dell'apparecchio CDR FoodLab® per il latte ed i prodotti lattiero-caseari.

Sono stati valutati i seguenti parametri e matrici:

- Contenuto di urea nel latte
- Contenuto di Lattosio nel latte senza lattosio (intervallo di misurazione da 0,01 a 2 g/100g)
- Ammoniaca nel siero di latte

1.2- L'APPARECCHIO

CDR FoodLab® è un analizzatore fotometrico versatile che consente di determinare un'ampia gamma di criteri chimici dei prodotti alimentari. L'apparecchio è dotato di sorgenti LED, di celle di incubazione termostate a 37°C che consentono di effettuare 16 analisi in parallelo.

L'apparecchio utilizzato per questo studio ha le seguenti caratteristiche:

CDR FoodLab®
Tipo : SLB 222
Numero de serie : B-222003/1112
Anno di produzione : 2019

L'apparecchio è stato installato in un locale a temperatura controllata (20-23°C – aria condizionata) senza la luce diretta del sole. La procedura di installazione è stata eseguita da CDR.

1.3- MATERIALI DI CONSUMO

Per lo studio sono stati utilizzati i seguenti reagenti:

- Kit reagente 300010 per il lattosio
- Kit reagente 300054 per l'ammoniaca
- Kit reagente 300004 per l'urea

I reagenti sono pronti all'uso e confezionati in sacchetti da 10 test.

Hanno una durata di conservazione di un anno.

1.4- I TEST

I test di valutazione sono stati effettuati presso il laboratorio chimico-fisico di ACTALIA Cecalait nel mese di luglio 2019: determinazioni sull'analizzatore CRD FoodLab®, determinazioni secondo il metodo di riferimento NF EN ISO 14637 per l'urea e secondo il metodo NF V 04-217 per l'ammoniaca.

Le analisi di riferimento con il metodo HPLC per il lattosio sono state effettuate presso il sito di Controllo e Qualità di ACTALIA di Villers Bocage.

I test di valutazione hanno tenuto conto di quanto segue:

- Stabilità dell'apparecchio per ogni parametro

- Ripetibilità e accuratezza del metodo

Per questa valutazione sono stati usati i dati grezzi di assorbenza del CDR FoodLab®.

Le assorbenze sono state poi convertite in percentuali tramite i valori di riferimento ottenuti nell'ambito dello studio di precisione per ciascun parametro.

La valutazione dell'accuratezza di ogni parametro può essere eseguita esclusivamente sulla base della deviazione standard di regressione residua $S_{y,x}$ e della precisione di stima $\pm 2.S_{y,x}$. In effetti, grazie a questo approccio, l'equazione di regressione di accuratezza ottenuta in base alle percentuali genera una curva di regressione a 1,00 e ad un'ordinata all'origine pari a 0.

2. DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI LATTOSIO NEL LATTE

2.1- Valutazione della stabilità dell'apparecchio

La stabilità è stata raggiunta analizzando 2 campioni di latte con diverso contenuto di lattosio (tabella 1). I due campioni di latte sono composti da una miscela di 2 latti UHT di consumo: un latte con un contenuto ridotto di lattosio di 2,7 % ed un latte senza lattosio < 0,1 g/100ml, con l'aggiunta di un conservante (bronopol 0,02%). Le analisi sono state duplicate ogni 15 minuti per ottenere almeno 10 cicli di misura.

Tabella 1: livello di lattosio dei campioni utilizzati per la valutazione della stabilità

	Livello 1	Livello 2
Lattosio (g/100g)	0,80	1,50

Per valutare la stabilità dell'apparecchio sono state calcolate la ripetibilità e la riproducibilità per ciascun livello.

La tabella seguente riporta i risultati ottenuti:

Tabella 2: CRD FoodLab® stabilità lattosio¹

	Lattosio (Abs)		Lattosio (g/100g)	
	Livello 1	Livello 2	Livello 1	Livello 2
M	0,6180	1,0712	0,825	1,533
Sr	0,020	0,022	0,032	0,035
Sr (%)	3,29	2,07	3,85	2,27
SR	0,020	0,028	0,031	0,043
SR (%)	3,19	2,60	3,73	2,83
r	0,056	0,062	0,088	0,096
R	0,055	0,077	0,085	0,120

A seconda delle percentuali dei campioni si possono osservare deviazioni standard di ripetibilità nell'intervallo da 2,3 a 3,9 % e deviazioni standard di riproducibilità da circa 2,8 fino a 3,7 %.

Per quanto riguarda la deviazione standard di riproducibilità osservata, in assenza di requisiti, si può notare che questi ultimi sono molto vicini alle deviazioni di ripetibilità osservate traducendo un errore di « stabilità strumentale » globalmente basso.

¹ M: media ; Sr e SR (Sr% e SR%): deviazione standard di ripetibilità e riproducibilità assoluta (e relativa); r e R: deviazione massima di ripetibilità e di riproducibilità nel 95 % dei casi.

2.2- Valutazione della ripetibilità dell'apparecchio

La ripetibilità dell'apparecchio è stata ottenuta mediante la doppia analisi di 26 campioni di latte risultanti dalla miscelazione di 2 lattini UHT (vedi 2.1) con aggiunta di conservante (bronopol 0,02%). I campioni avevano un contenuto di lattosio compreso fra 0,01 e 2 g/100g.

La tabella seguente riporta i risultati ottenuti:

Tabella 3: CDR FoodLab® ripetibilità lattosio²

	n	min	max	M	Sx	Sr	Sr (%)	r
Lattosio (Abs)	26	0,1985	1,1332	0,5354	0,254	0,011	2,03	0,030
Lattosio (g/100g)		0,169	1,630	0,696	0,024	0,017	2,44	0,047

Nel campo di misura da 0,16 a 1,63 g/100 si può osservare una deviazione standard di ripetibilità di 0,017 g/100g.

Non esiste un metodo standard specifico per il latte senza lattosio ma si può tuttavia paragonare ai metodi standard esistenti per la determinazione del lattosio nel latte e cioè $Sr = 0,022$ g/100g ($Sr\% = 0,44$) per il metodo HPLC secondo la norma ISO 22662 e $Sr = 0,037$ g/100g ($Sr\% = 0,74$) per il metodo tramite pH-metria differenziale secondo la norma ISO 26462.

2.3- Valutazione dell'accuratezza dell'apparecchio

La valutazione dell'accuratezza rispetto al metodo HPLC è stata effettuata con gli stessi campioni di latte utilizzati per la valutazione della ripetibilità (vedi 2.2).

L'accuratezza è stata valutata su 26 campioni dopo l'eliminazione dei campioni che presentavano valori di riferimento anomali (eliminazione dei campioni in base ai residui ad una regressione superiori a 2 x deviazione standard dei residui alla regressione: soglia del 5%).

La tabella seguente riporta i risultati ottenuti:

Tabella 4: Criterio di precisione CDR FoodLab® lattosio³

	CDR FoodLab® Lattosio (g/100g)
n	26
min	0,179
max	1,621
Y	0,692
X	0,692
Sy	0,405
Sx	0,408
Sd	0,044
Sy,x	0,045

² N: numero di risultati; min e max: valori minimi e massimi; M: media dei risultati; Sr (Sr%): deviazione standard assoluta (e relativa) di ripetibilità ; r: deviazione massima di ripetibilità nel 95 % dei casi.

³ n, min, max: numero di risultati, valore minimo e massimo; Y,X: media dei risultati con il metodo di riferimento strumentale; Sy, Sx: deviazione standard dei risultati tramite il metodo di riferimento strumentale; Sd: deviazione standard delle deviazioni; Sy,x: deviazione standard residua.

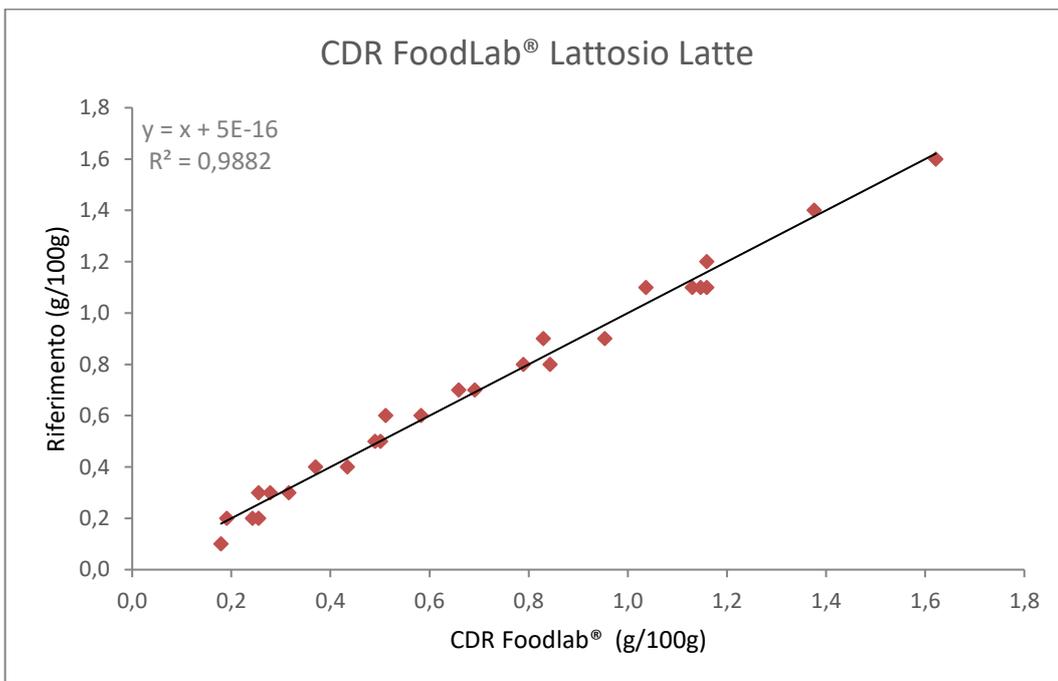


Figura 2: Relazione fra i risultati strumentali ed i riferimenti in g/100g di lattosio

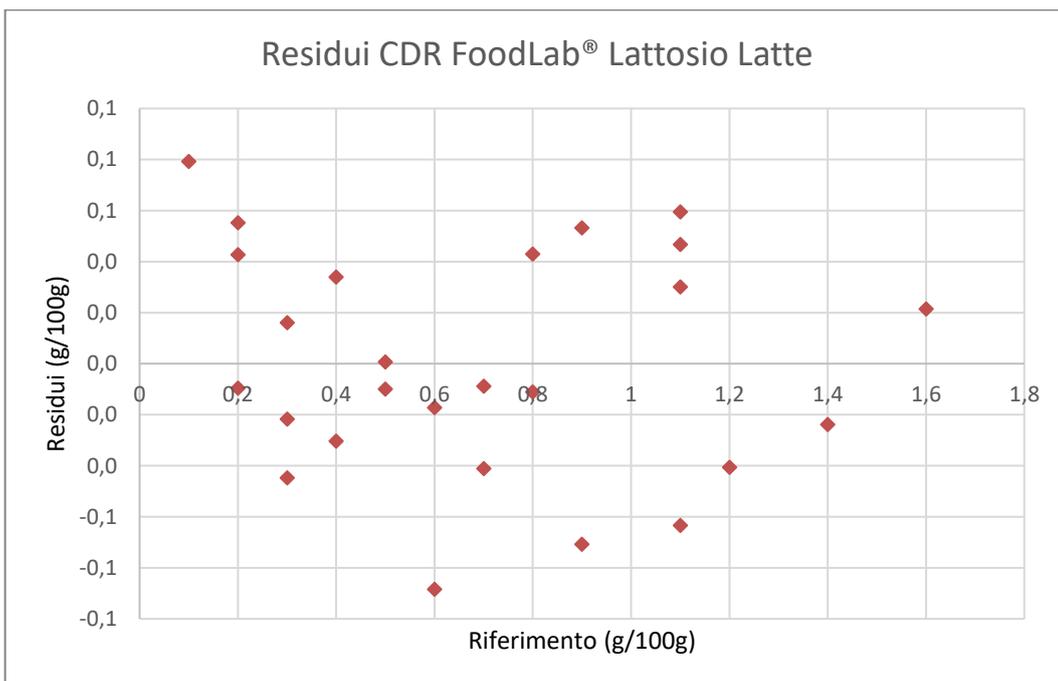


Figura 3: Residui alla regressione in funzione dei lavori di riferimento in mg/100g di lattosio

Per quanto riguarda la relazione fra i risultati del metodo CDR FoodLab® (calcolati a partire dall'equazione di regressione) ed il metodo di riferimento HPLC si osserva quanto segue:

- Si osserva una deviazione standard residua di regressione di $S_{y,x}$ dello 0,045 g/100g ottenendo così una precisione di stima di $\pm 0,09$ g/100g.

3. DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI UREA NEL LATTE

3.1- Valutazione della stabilità dell'apparecchio

La stabilità è stata ottenuta tramite l'analisi di 3 campioni di latte intero con l'aggiunta di un conservante (bronopol 0,02%), con contenuti diversi di urea, duplicato ogni 15 minuti al fine di ottenere almeno 10 cicli di misura. Campioni utilizzati: ETG Urea ACTALIA Cecalait.

Tabella 5: Livello di urea nei campioni utilizzati per la valutazione della stabilità

	Livello 1	Livello 2	Livello 3
Urea (mg/l)	180	500	800

Per valutare la stabilità dell'apparecchio sono state calcolate la ripetibilità e la riproducibilità per ciascun livello.

La tabella seguente riporta i risultati ottenuti:

Tabella 6: CRD FoodLab® stabilità urea⁴

	Urea (Abs)			Urea (mg/l)		
	Livello 1	Livello 2	Livello 3	Livello 1	Livello 2	Livello 3
M	0,3979	0,9472	1,4942	181,69	500,95	818,80
Sr	0,011	0,016	0,036	6,204	9,163	20,74
Sr (%)	2,68	1,66	2,39	3,41	1,83	2,53
SR	0,012	0,016	0,033	7,028	9,561	19,057
SR (%)	3,04	1,74	2,19	3,87	1,91	2,33
r	0,030	0,044	0,099	17,186	25,382	57,439
R	0,034	0,046	0,091	19,468	26,485	52,787

A seconda delle percentuali dei campioni si osservano deviazioni standard di ripetibilità da 1,8 a 3,4 % e deviazioni standard di riproducibilità da 1,9 a 3,9 %.

Per quanto riguarda la deviazione standard di riproducibilità osservata, in assenza di requisiti, si nota che questi ultimi sono vicini alle deviazioni di ripetibilità osservate che riflettono un errore di «stabilità strumentale» generalmente basso.

3.2- Valutazione della ripetibilità dell'apparecchio

La ripetibilità dell'apparecchio è stata ottenuta mediante una doppia analisi di 34 campioni di latte con un contenuto di urea compreso fra 170 e 800 mg/l. I campioni erano dei latti crudi con aggiunta di conservante (bronopol 0,02%): 5 campioni ETG urea ACTALIA Cecalait e 29 latti di cisterna provenienti dalla regione Franche-Comté.

La tabella seguente riporta i risultati ottenuti:

⁴ M: media; Sr e SR (Sr% e SR%): deviazione standard di ripetibilità e riproducibilità assoluta (e relativa); r e R: deviazione massima di ripetibilità e riproducibilità nel 95 % dei casi.

Tabella 7: CRD FoodLab® ripetibilità urea⁵

	n	Min	Max	M	Sx	Sr	Sr (%)	r
Urea (Abs)	34	0,3711	1,5231	0,6251	0,223	0,012	1,95	0,034
Urea (mg/l)		166,15	835,58	313,78	129,29	7,072	2,25	19,59

La ripetibilità r ottenuta da 19,6 mg/l è leggermente superiore a quella del metodo di riferimento NF EN ISO 14637 ($r \leq 15$ mg/l cioè Sr 5,42 mg/l).

3.3- Valutazione dell'accuratezza dell'apparecchio

La valutazione dell'accuratezza rispetto al metodo tramite pH-metria differenziale NF EN ISO 14637 è stata realizzata con gli stessi campioni di latte utilizzati per la valutazione della ripetibilità (vedi 3.2).

L'accuratezza è stata valutata su 34 campioni dopo l'eliminazione dei campioni che presentavano valori di riferimento anomali (eliminazione dei campioni in base ai residui alla regressione superiori a 2 x deviazione standard delle deviazioni dei residui alla regressione: soglia del 5%).

La tabella seguente riporta i risultati ottenuti:

Tabella 8: Criterio di correttezza CDR FoodLab® urea⁶

	CDR FoodLab® Urea (mg/l)
n	34
min	173,79
max	834,04
Y	313,78
X	313,78
Sy	130,52
Sx	131,26
Sd	13,944
Sy,x	14,160

⁵ n: numero di risultati; min e max: valori minimi e massimi; M: media dei risultati; Sr (Sr%): deviazione standard assoluta (e relativa) di ripetibilità; r: deviazione massima di ripetibilità nel 95 % dei casi.

⁶ n, min, max: numero dei risultati, valore minimo e massimo; Y,X: media dei risultati con il metodo di riferimento e strumentale; Sy, Sx: deviazione standard dei risultati tramite metodo di riferimento e strumentale; Sd: deviazione standard delle deviazioni; Sy,x: deviazione standard residua.

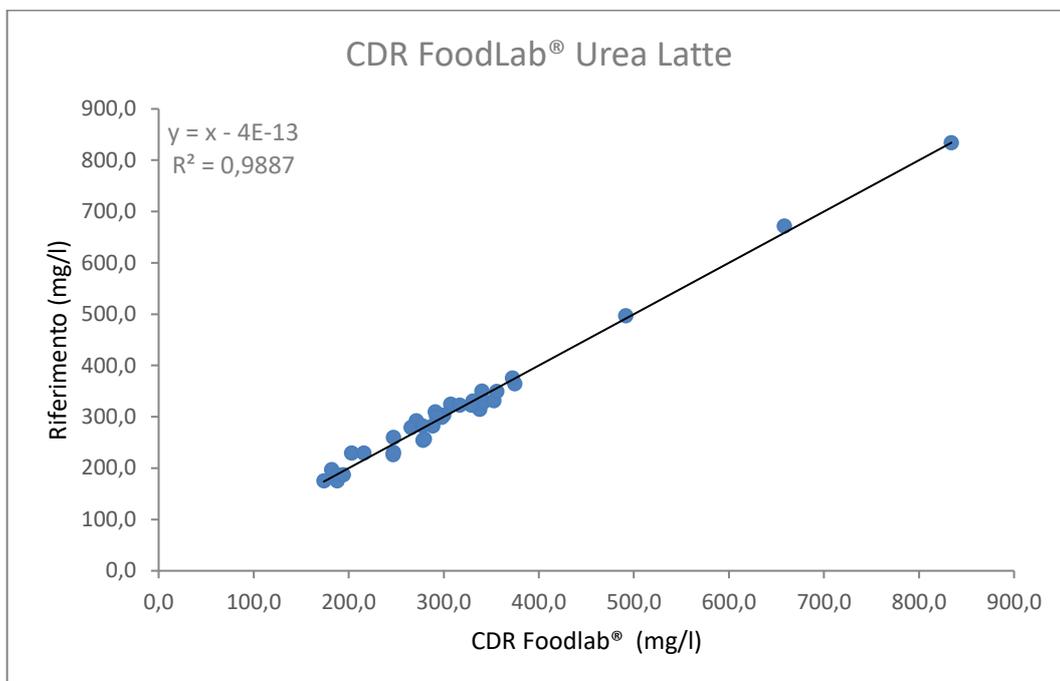


Figura 4: Relazione fra i risultati strumentali ed i riferimenti in mg/l d'urea

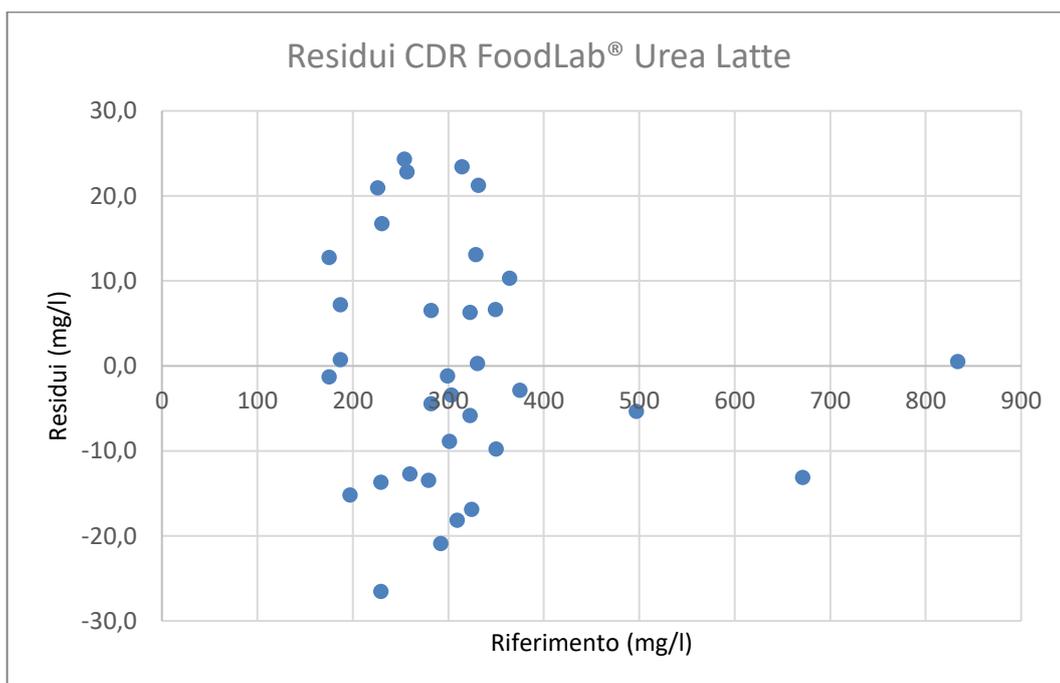


Figura 5: Residui alla regressione in funzione dei valori di riferimento in mg/l d'urea

Per quanto riguarda la relazione fra i risultati del metodo CDR FoodLab® (calcolati a partire dall'equazione di regressione) e il metodo di riferimento tramite pH-metria differenziale NF EN ISO 14637 si osserva quanto segue:

- Si osserva una deviazione standard residua di regressione $S_{y,x}$ di 14,2 mg/l che porta così ad una previsione di stima di ± 28 mg/l.

4. DETERMINAZIONE DEL CONTENUTO DI AMMONIACA NEL SIERO DI LATTE

4.1- Valutazione della stabilità dell'apparecchio

La stabilità è stata ottenuta analizzando 3 campioni di siero di latte con aggiunta di conservante (bronopol 0,02%), con due diversi contenuti di ammoniaca, duplicato ogni 15 minuti al fine di ottenere almeno 10 cicli di misura. I campioni utilizzati sono dei campioni di siero di latte provenienti dalla regione della Franche-Comté.

Tabella 9: Livello di ammoniaca utilizzato per la valutazione della stabilità

	Livello 1	Livello 2	Livello 3
Ammoniaca (ppm)	20	30	50

Per valutare la stabilità dell'apparecchio sono state calcolate la ripetibilità e la riproducibilità per ciascun livello.

La tabella seguente riporta i risultati ottenuti:

Tabella 10: CDR FoodLab® stabilità ammoniaca⁷

	Ammoniaca (Abs)			Ammoniaca (ppm)		
	Livello 1	Livello 2	Livello 3	Livello 1	Livello 2	Livello 3
M	0,3752	0,8086	1,8050	21,83	31,48	53,67
Sr	0,037	0,026	0,033	0,826	0,569	0,735
Sr (%)	9,88	3,16	1,83	3,78	1,81	1,37
SR	0,035	0,025	0,033	0,778	0,564	0,726
SR (%)	9,31	3,13	1,81	3,56	1,79	1,35
r	0,103	0,071	0,091	2,287	1,576	2,035
R	0,097	0,070	0,090	2,154	1,562	2,011

A seconda delle percentuali dei campioni si osservano deviazioni standard di ripetibilità da 1,4 a 3,8 % e deviazioni standard di riproducibilità da 1,4 a 3,6 %.

Si nota che la deviazione standard di riproducibilità osservata è dello stesso ordine della deviazione standard di ripetibilità. Ciò indica una buona stabilità strumentale.

4.2- Valutazione della ripetibilità dell'apparecchio

La ripetibilità dell'apparecchio è stata ottenuta mediante la doppia analisi di 33 campioni di siero di latte con un contenuto compreso fra 12 e 113 ppm d'ammoniaca. I campioni sono stati prelevati da siero di latte proveniente dalla regione della Franche-Comté con aggiunta di conservante (bronopol 0,02%).

La tabella seguente riporta i risultati ottenuti:

Tabella 11: CDR FoodLab® ripetibilità ammoniaca⁸

	n	Min	Max	M	Sx	Sr	Sr (%)	r
--	---	-----	-----	---	----	----	--------	---

⁷ M: media; Sr e SR (Sr% e SR%): deviazione standard di ripetibilità e riproducibilità assoluta (e relativa); r e R: deviazione massima di ripetibilità e riproducibilità nel 95 % dei casi.

⁸ n: numero di risultati; min e max: valori minimo e massimo; M: media dei risultati; Sr (Sr%): deviazione standard assoluta (e relativa) di ripetibilità; r: deviazione massima di ripetibilità nel 95 % dei casi.

Ammoniaca (Abs)	33	0,2368	3,1301	0,8649	0,614	0,017	1,92	0,046
Ammoniaca (ppm)		12,93	112,66	34,58	0,808	0,572	1,66	1,585

La ripetibilità r ottenuta tramite CDR FoodLab® è di 1,59 ppm contro un valore medio di 2,46 ppm della norma NF V 04 217 nell'intervallo delle percentuali considerato.

4.3- Valutazione dell'accuratezza dell'apparecchio

La valutazione dell'accuratezza rispetto al metodo enzimatico NF V 04-217 è stata effettuata con gli stessi campioni di siero di latte utilizzati per la valutazione della ripetibilità (vedi 4.2).

L'accuratezza è stata valutata su 33 campioni dopo l'eliminazione dei campioni che presentavano valori di riferimento anomali (eliminazione dei campioni in base ai residui alla regressione superiori a 2 x deviazione standard delle deviazioni dei residui alla regressione: soglia del 5%).

La tabella seguente riporta i risultati ottenuti:

Tabella 12: Criterio di precisione CDR FoodLab® ammoniaca⁹

	CDR FoodLab® Ammoniaca (ppm)
n	33
min	13,03
max	111,12
Y	34,58
X	34,58
Sy	21,38
Sx	22,21
Sd	6,020
Sy,x	6,116

⁹ n, min, max: numero di risultati, valore minimo e massimo; Y,X: media dei risultati con il metodo di riferimento e strumentale; Sy, Sx: deviazione standard dei risultati tramite il metodo di riferimento e strumentale; Sd: deviazione standard delle deviazioni; Sy,x: deviazione standard residua.

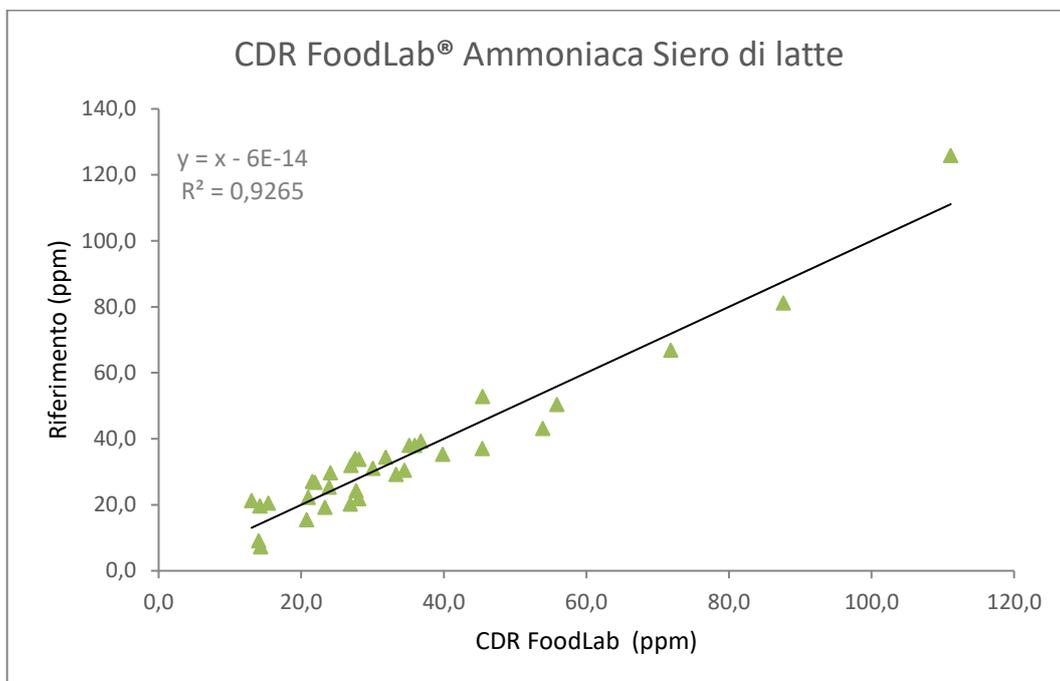


Figure 6: Relazione fra i risultati strumentali ed i riferimenti in ppm di ammoniaca

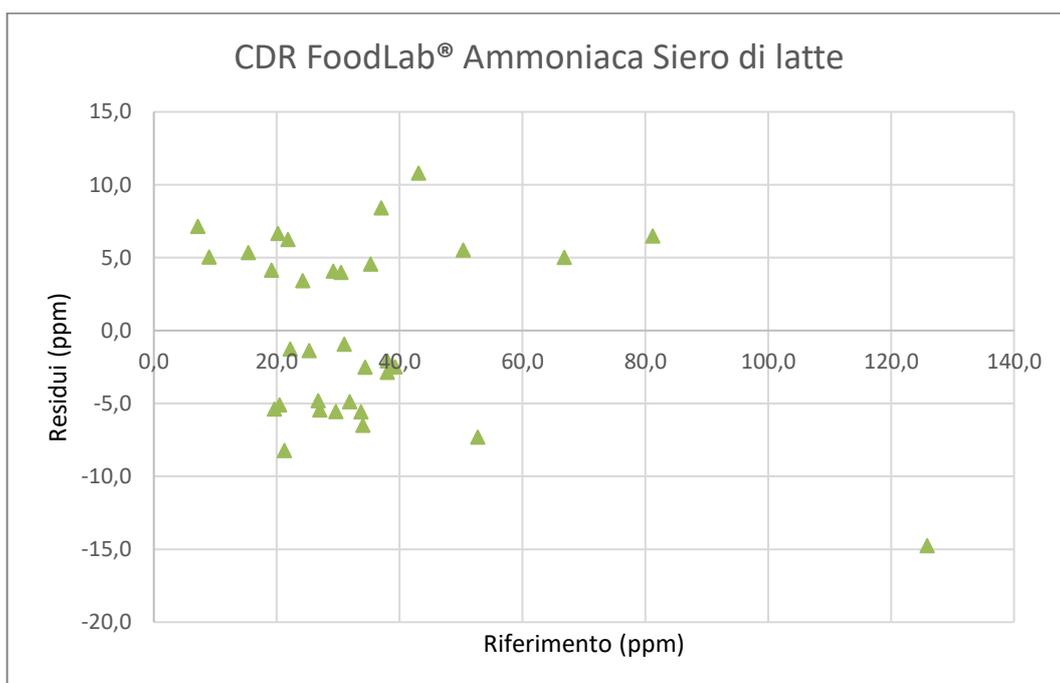


Figura 7: Residui alla regressione in funzione dei valori di riferimento in ppm d'ammoniaca

Per quanto riguarda la relazione fra i risultati del metodo CDR FoodLab® (calcolati a partire dall'equazione di regressione) e il metodo di riferimento enzimatico NF V 04-217 si osserva quanto segue:

- Si osserva una deviazione standard residua di regressione $S_{y,x}$ di 4,2 ppm che porta così ad una previsione di stima di circa ± 8 ppm.

5. CONCLUSIONE GENERALE

Al termine della valutazione dei modelli di lattosio del latte (intervallo di misura 0,01 – 2 g/100g), urea del latte ed ammoniaca del siero di latte, possiamo concludere che:

- L'apparecchio CDR FoodLab® è facile da usare grazie alle procedure operative integrate nei metodi.
- Durante i test con l'apparecchio CDR FoodLab® non sono stati riscontrati problemi ricorrenti. Tuttavia, è da notare l'importanza del prelievo del campione così come l'aggiunta dei reagenti che vengono realizzati con una pipetta. La pipetta deve essere utilizzata con precisione per non generare problemi di prestazioni.
- In termini di prestazioni dello strumento possiamo notare quanto segue:
 - o Per la determinazione del lattosio nei lattini senza lattosio una ripetibilità superiore ai metodi standard ($Sr\% = 2,44$ vs $0,44$ per il metodo ISO 22662 e $0,74$ per il metodo ISO 26462) e un'accuratezza che consente di ottenere una precisione di stima < 0.1 g/100 g (0.09 g/100 g)
 - o Per la determinazione dell'urea nel latte una ripetibilità dello stesso ordine di quella del metodo di riferimento e una precisione di stima di ± 28 mg/l.
 - o Per la determinazione dell'ammoniaca nel siero di latte una ripetibilità significativamente migliore di quella del metodo standard NF V 04-217 ($1,59$ ppm vs $2,5$ ppm) e una precisione di stima dell'ordine di ± 8 ppm su questo tipo di prodotto (per un intervallo di percentuali da 12 a circa 113 ppm).

6. FIGURE

Figura 1: CDR FoodLab®	1
Figura 2: Relazione fra i risultati strumentali ed i riferimenti in g/100g di lattosio	6
Figura 3: Residui alla regressione in funzione dei lavori di riferimento in mg/100g di lattosio	6
Figura 4: Relazione fra i risultati strumentali ed i riferimenti in mg/l d'urea	9
Figura 5: Residui alla regressione in funzione dei valori di riferimento in mg/l d'urea	9
Figure 6: Relazione fra i risultati strumentali ed i riferimenti in ppm di ammoniaca	12
Figura 7: Residui alla regressione in funzione dei valori di riferimento in ppm d'ammoniaca	12

7. TABELLE

Tabella 1: livello di lattosio dei campioni utilizzati per la valutazione della stabilità	4
Tabella 2: CRD FoodLab® stabilità lattosio	4
Tabella 3: CDR FoodLab® ripetibilità lattosio.....	5
Tabella 4: Criterio di precisione CDR FoodLab® lattosio.....	5
Tabella 5: Livello di urea nei campioni utilizzati per la valutazione della stabilità	7
Tabella 6: CRD FoodLab® stabilità urea	7
Tabella 7: CRD FoodLab® ripetibilità urea	8
Tabella 8: Criterio di correttezza CDR FoodLab® urea	8
Tabella 9: Livello di ammoniaca utilizzato per la valutazione della stabilità	10
Tabella 10: CDR FoodLab® stabilità ammoniaca	10
Tabella 11: CDR FoodLab® ripetibilità ammoniaca	10
Tabella 12: Criterio di precisione CDR FoodLab® ammoniaca	11