

**RIPRODUCIBILITÀ DEI RISULTATI DELLE ANALISI DEL TERRENO  
NEI LABORATORI ITALIANI.  
I RISULTATI DEL CONFRONTO INTERLABORATORIO GESTITO DALLA SOCIETÀ  
ITALIANA DEI LABORATORI PUBBLICI AGROCHIMICI**

Paolo Giandon

*ARPAV Centro Agroambientale, Segretario SILPA dal 1994 al 2000*

**Introduzione**

Con la prima approvazione dei Metodi Ufficiali di analisi chimica dei suoli, avvenuta con D.M. del 13.05.92, la standardizzazione delle procedure di analisi del terreno nei laboratori italiani ha avuto un notevole impulso, ed ha portato ad una sostanziale uniformità di dotazione strumentale e di operatività tecnica.

Come evidenziato da diverse norme internazionali riguardanti il funzionamento dei laboratori di analisi (ISO 17025, UNI EN 45001), e l'accuratezza dei metodi e dei risultati delle misure (ISO 5725), il livello di affidabilità dei metodi di analisi è descritto dall'accuratezza dei risultati ottenibili dalla sua applicazione; tale accuratezza secondo la ISO 5725 è l'insieme dello scostamento dal valore vero o di riferimento (trueness) e dello scostamento fra risultati di analisi ottenuti indipendentemente sullo stesso campione nelle medesime condizioni operative (precision).

In particolare il concetto di precisione è meglio quantificabile attraverso l'utilizzo di due grandezze, la ripetibilità e la riproducibilità dei risultati dell'analisi, e quindi del metodo, che rappresentano i due estremi della precisione; la prima descrive la minima variabilità fra i risultati ottenuti dall'analisi di uno stesso campione, nelle stesse condizioni ambientali, strumentali, di taratura e temporali e con lo stesso operatore, la seconda descrive invece la massima variabilità dovuta al variare dei fattori tempo, strumento, ambiente, taratura ed operatore (ISO 5725/1).

Se la ripetibilità è una grandezza che ciascun laboratorio può determinare al suo interno, la riproducibilità può essere quantificata solo attraverso prove valutative di confronto interlaboratorio.

È questo lo spirito con cui la Società Italiana dei Laboratori Pubblici Agrochimici (SILPA), costituita nel 1988 fra 12 laboratori di analisi agrarie regionali e provinciali, avendo posto subito fra i suoi obiettivi prioritari l'utilizzo di semplici strumenti di valutazione della qualità dei risultati delle analisi, ha promosso fra il 1989 ed il 1990 i primi scambi di campioni di suolo per l'esecuzione di confronti fra i laboratori aderenti alla SILPA.

Successivamente simili iniziative si sono ripetute in maniera sporadica, ma dal 1994 la SILPA ha deciso di consolidare l'organizzazione dei ring-test per le analisi del terreno attraverso un sistematico invio di campioni seguito dalla raccolta e dalla elaborazione finale dei risultati.

L'interesse dei laboratori a partecipare all'iniziativa è legato anche alla necessità di aderire alla richiesta della norma UNI EN 45001, sulla base della quale viene concesso l'accreditamento dei laboratori, che prevede la partecipazione del laboratorio a prove di confronto interlaboratorio per una verifica delle prestazioni del processo di analisi.

## **Materiali e metodi**

### *I requisiti della ISO 5725*

Secondo la ISO 5725 perché delle prove valutative interlaboratorio possano essere utilizzate per la stima dell'accuratezza di un metodo di analisi, esse dovrebbero essere pianificate da un gruppo di esperti che abbiano esperienza nell'applicazione del metodo considerato, di cui almeno uno con esperienza di metodi di programmazione ed elaborazione statistica dei risultati.

In particolare la pianificazione dell'iniziativa dovrebbe tener conto delle seguenti domande:

- esiste un metodo standardizzato soddisfacente?
- quanti laboratori dovrebbero essere coinvolti?
- quali laboratori dovrebbero partecipare e sulla base di quali requisiti?
- qual è l'intervallo di concentrazione che si riscontra routinariamente applicando quel metodo?
- quanti livelli di concentrazione dovrebbero essere considerati?
- quali sono i materiali adatti a rappresentare tali livelli e come dovrebbero essere preparati?
- in quale periodo di tempo le analisi devono essere effettuate da parte di ciascun laboratorio?

L'iniziativa organizzata dalla SILPA risponde a molti di questi quesiti ma presenta anche alcune carenze dovute alla necessità di semplificare il più possibile la partecipazione dei laboratori; fra tutte la più evidente è l'aver chiesto ai partecipanti di fornire un solo dato per ciascun campione e non più ripetizioni. In questo modo non è stato possibile eseguire una elaborazione completa dei risultati che possa distinguere fra variabilità intra-laboratori ed inter-laboratori. Di conseguenza anche il metodo di elaborazione dei risultati è stato semplificato per meglio rispondere alle esigenze dei partecipanti.

### *Schema dell'organizzazione del ring-test terreni della SILPA*

Dopo i primi due anni di sperimentazione in cui sono stati analizzati uno e tre campioni rispettivamente nel 1994 e 95, il ring test ha assunto una precisa fisionomia, con una cadenza quadrimestrale di invio di 3 o 4 campioni di terreno a tutti i laboratori interessati.

I campioni sono stati preparati dal laboratorio di analisi dei terreni di Faenza, di proprietà della Provincia di Ravenna fino al 1997 e successivamente transitato all'ARPA dell'Emilia Romagna, utilizzando le apposite attrezzature necessarie per la preparazione e suddivisione del campione in sottocampioni omogenei, condizione necessaria per garantire al ring-test caratteristiche di affidabilità e confrontabilità.

L'iniziativa è stata aperta a tutti i laboratori, anche quelli privati, che volessero utilizzare il ring-test per verificare la precisione dei propri risultati; in questo modo il numero dei partecipanti è quasi raddoppiato, come evidenziato nella tabella 1 in cui sono riportati i laboratori partecipanti al ring test alla fine del 1999.

In tabella 2 è riportata la denominazione dei campioni di terreno utilizzati per i ring test dal 1994 al 1999, con il periodo in cui sono stati analizzati ed il numero di laboratori partecipanti al confronto. Come si può evidenziare dall'elenco delle denominazioni dei campioni utilizzati, fino al periodo 98.2

sono stati utilizzati campioni provenienti dalla Pianura Padana ed in particolare dall'Emilia Romagna; dal periodo 98.3 è stato adottato il metodo di far prelevare ed inviare al laboratorio di riferimento due campioni da parte di due laboratori partecipanti per ogni quadrimestre, e in questo modo si è notevolmente ampliato il range dei possibili valori delle caratteristiche da analizzare, estendendo la casistica dei parametri descrittivi principali del terreno ad un maggior numero di situazioni pedologiche.

Insieme con i campioni ciascun laboratorio riceveva un modulo per la registrazione dei risultati indicante le sigle di riferimento dei campioni, i parametri da analizzare e la relativa unità di misura; il modulo compilato doveva essere restituito entro la scadenza prestabilita.

I parametri considerati nel ring-test erano pH, tessitura come percentuali di argilla, limo e sabbia, calcare totale e attivo, carbonio organico, fosforo assimilabile, potassio, magnesio e calcio scambiabile e capacità di scambio cationico, di cui si riportano più avanti i risultati, ed altri per i quali la partecipazione è inferiore fra cui i microelementi assimilabili ed i metalli pesanti.

#### *Metodo di elaborazione dei risultati del ring-test terreni dal 1994 al 1999*

Il metodo di elaborazione dei risultati del ring-test utilizzato per la valutazione dei valori forniti da ciascun laboratorio prevede il calcolo di media e deviazione standard su tutti i risultati pervenuti e l'accettazione dei valori che ricadono nell'intervallo pari alla media più o meno una volta la deviazione standard; successivamente, dopo aver eliminato i valori fuori intervallo, media e deviazione standard vengono ricalcolate per ricavare un nuovo intervallo di accettabilità. La scelta di calcolare l'intervallo di accettabilità utilizzando una volta la deviazione standard, e quindi considerando accettabile solo l'intervallo di valori che contiene il 67% dei casi in posizione prossima al valore medio, anziché due volte, e quindi un intervallo che contiene il 95% dei casi come indicato da diversi autori, è derivata dall'evidenza, emersa dai primi ring-test effettuati, che l'intervallo media più o meno due volte la deviazione standard conteneva spesso tutti o quasi i risultati forniti dai laboratori partecipanti e non consentiva di discriminare alcun valore al di fuori dell'intervallo.

Allo scopo di valutare la variabilità dei risultati delle analisi dei principali parametri del terreno oggetto del confronto interlaboratorio, sono stati estratti, per ciascun parametro, i risultati dei campioni analizzati nel corso dei ring-test; in particolare sono stati considerati i seguenti fattori:

- il numero di laboratori che ha fornito i risultati per quel singolo campione,
- il numero di laboratori rimasti dopo aver eliminato con la prima elaborazione i risultati al di fuori dell'intervallo di accettabilità,
- la media, la deviazione standard ed il coefficiente di variabilità calcolati sui risultati ricadenti nell'intervallo di accettabilità.

Successivamente per ciascun parametro è stata calcolata la media generale per ciascuno dei fattori considerati; inoltre i valori medi sono stati raggruppati in classi, partendo dal presupposto che la variabilità dei risultati dell'analisi è tanto maggiore quanto più bassa è la concentrazione dell'analita da ricercare, e per ciascuna classe sono stati calcolati il numero di casi in essa ricadenti e la media

dei coefficienti di variabilità. Tale parametro infatti è quello che può rendere confrontabile la variabilità dei vari metodi riportando la deviazione standard dei dati al valore medio.

## Risultati e discussione

L'esposizione dei risultati è suddivisa in due parti; nella prima vengono presi in considerazione i singoli parametri oggetto del ring-test ed i risultati ottenuti per ciascuno di essi, nella seconda vengono commentati i risultati nel loro complesso per evidenziare la diversa variabilità riscontrata per i parametri considerati.

### Variabilità dei parametri del terreno

I risultati ottenuti per ciascun parametro sono stati suddivisi in classi sulla base dei valori più ricorrenti dall'analisi dei campioni di terreno nel corso dei ring-test; per ciascuna classe sono stati riportati la numerosità ed il coefficiente di variabilità medio.

#### pH

| Classe                | N. casi | CV medio % |
|-----------------------|---------|------------|
| <7                    | 5       | 2.22       |
| 7-7,5                 | 2       | 1.15       |
| 7.5-8                 | 28      | 1.42       |
| >8                    | 10      | 1.82       |
| <i>C.V. minimo</i>    |         | 0.67       |
| <i>C.V. massimo</i>   |         | 3.26       |
| <i>Totale e media</i> | 45      | 1.59       |

Il pH è in assoluto il parametro con la minore variabilità, sempre inferiore al 3.26%; una maggiore variabilità si riscontra per valori di pH acidi, meno frequenti nei terreni italiani, rispetto ai valori sub-alcalini ed alcalini. La norma ISO 10390 riporta valori di ripetibilità che si aggirano fra il 2,5 ed il 5 %, in linea con la variabilità riscontrata nel corso dei ring-test.

### Sabbia, limo e argilla

| <i>Sabbia</i>         |         |            | <i>Limo</i>           |         |            | <i>Argilla</i>        |         |            |
|-----------------------|---------|------------|-----------------------|---------|------------|-----------------------|---------|------------|
| Classe                | N. casi | CV medio % | Classe                | N. casi | CV medio % | Classe                | N. casi | CV medio % |
| <200 g/kg             | 7       | 38.9       | <300 g/kg             | 11      | 18.5       | <100 g/kg             | 9       | 40.1       |
| 200-300               | 15      | 18.8       | 300-400               | 8       | 10.7       | 100-200               | 12      | 13.3       |
| 300-400               | 3       | 17.0       | 400-500               | 18      | 10.7       | 200-300               | 18      | 10.0       |
| 400-500               | 8       | 10.6       | >500                  | 8       | 7.5        | >300                  | 6       | 7.9        |
| >500                  | 12      | 8.0        |                       |         |            |                       |         |            |
| <i>C.V. minimo</i>    |         | 3.11       | <i>C.V. minimo</i>    |         | 0.24       | <i>C.V. minimo</i>    |         | 3.69       |
| <i>C.V. massimo</i>   |         | 83.3       | <i>C.V. massimo</i>   |         | 49.2       | <i>C.V. massimo</i>   |         | 71.2       |
| <i>Totale e media</i> | 45      | 17.46      | <i>Totale e media</i> | 45      | 12.04      | <i>Totale e media</i> | 45      | 16.60      |

Il parametro sabbia presenta una variabilità molto elevata per valori inferiori ai 200 g/kg, dovuta al fatto che gli errori commessi nella determinazione di limo e argilla, qualsiasi sia il metodo utilizzato, si sommano nella determinazione della sabbia. Mediamente la variabilità della determinazione della sabbia è pari a 17.5%, con punte che in alcuni casi superano il 50%.

Il parametro limo presenta una variabilità decrescente all'aumentare del contenuto relativo; essa comunque rimane al di sotto del 20% mediamente anche per contenuti di limo inferiori a 300 g/kg. Il valore massimo di 49.2% è relativo all'unico caso in cui il limo presenta un contenuto inferiore a 100 g/kg. Mediamente la variabilità della determinazione del limo è pari a 12%.

Anche l'argilla come il limo presenta una variabilità decrescente all'aumentare del contenuto relativo; per contenuti di argilla inferiori a 100 g/kg essa diventa molto elevata. Mediamente la variabilità della determinazione dell'argilla è pari a 16.6%, mentre per valori superiori a 300 g/kg essa è meno della metà.

#### *Calcare totale e attivo*

| <i>Calcare totale</i> |                |                   | <i>Calcare attivo</i> |                |                   |
|-----------------------|----------------|-------------------|-----------------------|----------------|-------------------|
| <b>Classe</b>         | <b>N. casi</b> | <b>CV medio %</b> | <b>Classe</b>         | <b>N. casi</b> | <b>CV medio %</b> |
| <50 g/kg              | 8              | 44.4              | <5 g/kg               | 2              | 95.9              |
| 50-100                | 5              | 12.5              | 50-10                 | 6              | 31.1              |
| 100-200               | 16             | 7.1               | 10-20                 | 5              | 24.3              |
| 200-500               | 9              | 8.6               | 20-50                 | 13             | 15.7              |
| >500                  | 2              | 7.8               | >50                   | 14             | 13.2              |
| <i>C.V. minimo</i>    |                | 4.32              | <i>C.V. minimo</i>    |                | 6.08              |
| <i>C.V. massimo</i>   |                | 88.4              | <i>C.V. massimo</i>   |                | 100               |
| <i>Totale e media</i> | 45             | 15.64             | <i>Totale e media</i> | 45             | 21.45             |

Per contenuti di calcare totale inferiori a 50 g/kg la variabilità dei risultati è molto elevata; al di sopra di tale limite essa è pari a 12.5 fino a 100 g/kg, mentre per valori superiori si assesta fra il 7 ed il 9%. Mediamente la variabilità della determinazione del calcare totale è pari a 15.6%, e si dimezza per valori superiori a 100 g/kg. La variabilità riscontrata è decisamente superiore ai valori di ripetibilità indicati dalla ISO 10693 che vanno dal 5 al 10%; ad esempio per valori superiori a 180 mg/kg viene indicata una variazione accettabile pari al 5% rispetto al 7-8% riscontrato nel ring-test. Considerando però che con il ring-test viene determinata la riproducibilità, si può supporre che vi sia comunque una buona rispondenza fra i due valori.

Il calcare attivo è il parametro con la più alta variabilità. In particolare per contenuti di calcare attivo inferiori a 5 g/kg la variabilità dei risultati è elevatissima; fra 5 e 10 g/kg essa è pari a 31.1 ancora abbastanza alta, per passare al 24.3% fra 10 e 20 g/kg ed al 15.7% fra 20 e 50. Mediamente la variabilità della determinazione del calcare attivo è pari a 21.4%, anche se per valori superiori a 20 g/kg, che sono quelli più interessanti da un punto di vista agronomico, essa si assesta intorno al 15%.

### Carbonio organico

| <b>Classe</b>         | <b>N. casi</b> | <b>CV medio %</b> |
|-----------------------|----------------|-------------------|
| <5 g/kg               | 5              | 24.1              |
| 5-10                  | 16             | 10.1              |
| 10-15                 | 16             | 8.9               |
| 15-20                 | 4              | 9.4               |
| >20                   | 4              | 13.5              |
| <i>C.V. minimo</i>    |                | <i>3.41</i>       |
| <i>C.V. massimo</i>   |                | <i>42.9</i>       |
| <i>Totale e media</i> | <i>45</i>      | <i>11.43</i>      |

Il carbonio organico è uno dei parametri con la più bassa variabilità; infatti anche se per valori inferiori a 5 g/kg il coefficiente di variazione è mediamente pari al 24.1%, per valori superiori esso oscilla fra l'8.9 ed il 13.5%; in questo caso non si assiste ad una progressiva diminuzione della variabilità con l'aumentare della concentrazione del carbonio ma ad un abbassamento della variabilità all'interno di un intervallo ottimale per il processo analitico di determinazione del carbonio nel terreno che risulta essere compreso fra 5 e 20 g/kg. La ISO 14235 indica una ripetibilità pari a 1g/kg fino a valori di 10 g/kg di carbonio organico, in linea con i valori riscontrati nel ring-test, e pari al 6,5% per valori superiori a 10 g/kg, leggermente inferiori a quelli sopra riportati ma comunque confrontabili.

### Fosforo assimilabile

| <b>Classe</b>         | <b>N. casi</b> | <b>CV medio %</b> |
|-----------------------|----------------|-------------------|
| <10 mg/kg             | 5              | 32.5              |
| 10-20                 | 13             | 15.9              |
| 20-30                 | 13             | 13.4              |
| 30-50                 | 8              | 13.9              |
| >50                   | 6              | 11.9              |
| <i>C.V. minimo</i>    |                | <i>6.44</i>       |
| <i>C.V. massimo</i>   |                | <i>61.8</i>       |
| <i>Totale e media</i> | <i>45</i>      | <i>16.17</i>      |

Anche per il fosforo assimilabile la variabilità è molto più elevata per basse concentrazioni, in particolare pari al 32.5% per valori inferiori a 10 mg/kg, mentre per valori sopra tale limite si assesta fra il 12 ed il 16% senza sensibili riduzioni man mano che la concentrazione aumenta. La variabilità

media è pari al 16.2%, mentre il coefficiente di variabilità massimo si è avuto per l'unico valore inferiore ai 2 mg/kg.

#### *Potassio, magnesio e calcio scambiabile*

| <i>Potassio scambiabile</i> |                |                   | <i>Magnesio scambiabile</i> |                |                   | <i>Calcio scambiabile</i> |                |                   |
|-----------------------------|----------------|-------------------|-----------------------------|----------------|-------------------|---------------------------|----------------|-------------------|
| <b>Classe</b>               | <b>N. casi</b> | <b>CV medio %</b> | <b>Classe</b>               | <b>N. casi</b> | <b>CV medio %</b> | <b>Classe</b>             | <b>N. casi</b> | <b>CV medio %</b> |
| <100 mg/kg                  | 4              | 23.2              | <100 mg/kg                  | 2              | 39.9              | <1000 mg/kg               | 4              | 29.1              |
| 100-200                     | 14             | 21.4              | 100-200                     | 12             | 20.3              | 1000-2000                 | 9              | 18.4              |
| 200-300                     | 21             | 14.7              | 200-300                     | 15             | 12.0              | 2000-3000                 | 7              | 10.3              |
| >300                        | 6              | 11.6              | 300-400                     | 10             | 13.8              | 3000-4000                 | 16             | 10.3              |
|                             |                |                   | >400                        | 6              | 10.2              | 4000-5000                 | 7              | 9.7               |
|                             |                |                   |                             |                |                   | >5000                     | 2              | 13.2              |
| <i>C.V. minimo</i>          |                | 3.17              | <i>C.V. minimo</i>          |                | 3.56              | <i>C.V. minimo</i>        |                | 6.67              |
| <i>C.V. massimo</i>         |                | 55.3              | <i>C.V. massimo</i>         |                | 46.7              | <i>C.V. massimo</i>       |                | 51.37             |
| <i>Totale e media</i>       | 45             | 17.11             | <i>Totale e media</i>       | 45             | 15.62             | <i>Totale e media</i>     | 45             | 13.62             |

Fra le basi scambiabili il potassio è quello che presenta la variabilità più alta, mediamente pari al 17.1%. Per valori inferiori a 200 mg/kg, abbastanza frequenti nei suoli italiani, la variabilità presenta valori superiori al 20%, per scendere attorno al 15% fra 200 e 300 mg/kg e all'11.6% per valori superiori a 300 mg/kg.

Per il magnesio la variabilità è molto elevata per valori inferiori a 100 mg/kg, rimane superiore al 20% fino a 200 mg/kg, mentre per valori superiori si abbassa al di sotto del 15%; alle concentrazioni più elevate la variabilità si avvicina al 10%. Mediamente essa è pari al 15.6%.

Fra le basi scambiabili il calcio presenta la minor variabilità; anche per valori molto bassi la variabilità è mediamente inferiore al 30%, mentre quando la concentrazione è tra 1000 e 2000 mg/kg essa è pari al 18.4%, per scendere al 10.3% fra 2000 e 4000, che rappresentano i valori più frequenti per i suoli italiani, ed al 9.7% fra 4000 e 5000. Al di sopra dei 5000 mg/kg si assiste ad una inversione di tendenza; mediamente la variabilità è pari al 13.6%.

#### *Capacità di Scambio Cationico*

| <b>Classe</b>         | <b>N. casi</b> | <b>CV medio %</b> |
|-----------------------|----------------|-------------------|
| <5 cmol/kg            | 2              | 35.9              |
| 5-10                  | 4              | 18.3              |
| 10-15                 | 12             | 9.6               |
| 15-20                 | 20             | 9.2               |
| >20                   | 7              | 8.5               |
| <i>C.V. minimo</i>    |                | 3.56              |
| <i>C.V. massimo</i>   |                | 36.73             |
| <i>Totale e media</i> | 45             | 11.21             |

La CSC è fra i parametri con la minor variabilità, pari mediamente al 11.2%; essa è attorno al 35% per valori inferiori a 5 cmol/kg, si dimezza per valori fra 5 e 10 cmol/kg (18.3%) e diventa inferiore al 10 % per valori superiori a 10 cmol/kg, con una progressiva, anche se non consistente, riduzione all'aumentare dei valori.

## **Conclusioni**

Nella tabella 3 vengono riportati per ciascun parametro la media generale del numero di partecipanti che hanno inviato i risultati, il numero dei risultati che rientravano nel primo intervallo di accettabilità, della media dei valori misurati dai diversi laboratori, della deviazione standard fra tali valori e dei coefficienti di variazione.

Dai risultati riportati è possibile notare come per il pH la variabilità sia molto contenuta, mentre risulta di poco superiore al 10% per CSC e carbonio organico, compresa tra il 12 e il 18% per le tre frazioni tessiture ed oscillante fra il 13,5 ed il 17 % circa per fosforo assimilabile e basi scambiabili; l'unico parametro per cui la variabilità supera il 20% è il calcare attivo.

Con questa prima presentazione dei risultati riguardante l'attività svolta dal 1994 al 1999 si è inteso portare un primo contributo alla definizione della variabilità dovuta al laboratorio nell'analisi del terreno e degli ambiti di miglioramento dei metodi di analisi del terreno.

Ciò è stato possibile proprio per la presenza di un preciso riferimento nazionale per i metodi di analisi del suolo a cui tutti i laboratori coinvolti nel ring test hanno fatto riferimento.

Ciascun laboratorio ha mantenuto però le proprie peculiarità operative ed i relativi adattamenti ai metodi, pur nel rispetto dei principi e delle procedure indicate. Le differenze nei risultati dei vari laboratori è spesso dovuta a differenze nell'applicazione degli stessi metodi.

Riprendendo il principio espresso dalla ISO 5725, le differenze notevoli tra i risultati ottenuti da vari laboratori sullo stesso campione e utilizzando lo stesso metodo, possono indicare che il metodo non è sufficientemente dettagliato e può quindi essere migliorato.

C'è quindi ancora parecchio lavoro da fare per ridurre la variabilità dei risultati delle analisi del terreno; sarebbe importante avviare un processo di miglioramento dei metodi di analisi del terreno cercando di definire con sempre maggior dettaglio la ripetibilità e riproducibilità dei metodi per aumentare la conoscenza dei processi analitici e fornire ad operatori ed utilizzatori dei risultati un utile strumento di valutazione.



## **Bibliografia**

- Consalter A., 1996. Qualità e certificazione: applicazioni ed esperienze nel laboratorio di analisi. *Giornale degli igienisti industriali*, vol. 21 n. 3, pagg. 156-160.
- D.M. 11.05.1992 Approvazione dei Metodi Ufficiali di analisi chimica del suolo. *Suppl. Ord. G.U.* n. 131 del 25.05.1992.
- D.M. 13.09.1999 Approvazione dei Metodi Ufficiali di analisi chimica del suolo. *Suppl. Ord. G.U.* n. 248 del 21.10.1999.
- Eurachem, 1993. Accreditation for Chemical Laboratories. Eurachem Guidance Document No. 1.
- Giandon P., 1996. L'assicurazione della qualità in un laboratorio di analisi per prove con rilevanza ambientale. *Giornale degli igienisti industriali*, vol. 21 n. 3, pagg. 161-164.
- Houba V., 1995. Quality aspects in laboratories for soil and plant analysis. 1995 International Symposium on Soil and Plant Analysis, Wageningen, August 5-10.
- ISO 5725-1:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 1: General principles and definitions.
- ISO 10390:1994 Soil quality – Determination of pH.
- ISO 10693:1995 Soil quality – Determination of carbonate content – Volumetric method.
- ISO 14235:1998 Soil quality – Determination of organic carbon by sulfochromic oxidation.
- Società Italiana dei Laboratori Pubblici Agrochimici, 1995. Il Ring-test terreni. *Terra e vita* n. 7/95, pagg. 106-107.

| <b>N.</b> | <b>Denominazione</b>   | <b>Sede</b>               |
|-----------|--|---------------------------|
| 1         | Laboratorio ARPA Emilia Romagna                                    | Faenza (RA)               |
| 2         | Laboratorio ARPA Emilia Romagna                                    | Piacenza                  |
| 3         | Centro Agroambientale ARPAV  | Castelfranco Veneto (TV)  |
| 4         | Laboratorio Provinciale Analisi                                    | Foggia                    |
| 5         | Associazione Regionale Allevatori del Veneto                       | Padova                    |
| 6         | Istituto Superiore Lattiero Caseario                               | Mantova                   |
| 7         | Laboratorio Agrochimico S.A.T.E.S.S.A.                             | Aosta                     |
| 8         | Istituto Agrario   | S. Michele all'Adige (TN) |
| 9         | Agenzia Servizi Settore Agroalimentare Marche                      | Ancona                    |
| 10        | Ente Regionale di Sviluppo Agricolo del Friuli V.G.                | Pozzuolo (UD)             |
| 11        | CADIR Lab - Laboratorio Analisi e Ricerca in Agricoltura           | Quargnento (AL)           |
| 12        | Servizio Agrochimico Regione Piemonte                              | Torino                    |
| 13        | Laboratorio Regionale Analisi e Produzioni Agricole                | Sarzana (SP)              |
| 14        | LARIAN srl   | Pomezia (RM)              |
| 15        | Centro Sperimentale Agrario Laimburg                               | Ora (BZ)                  |
| 16        | Centro Regionale Agrario Sperimentale                              | Cagliari                  |
| 17        | Laboratorio Analisi dell'Associazione Polesana Coltivatori Diretti | Rovigo                    |
| 18        | DEMETRA snc  | Pescia (PT)               |
| 19        | SADAM Zuccherifici   | Jesi (AN)                 |
| 20        | Laboratorio Chimico Veneto   | Vicenza                   |
| 21        | Labor Chimica srl  | Arezzo                    |
| 22        | Soc. Coop. a r.l.A.R.P.  | Gariga di Podenzano (PC)  |
| 23        | Trevilab & Lav sas   | Castagnole (TV)           |
| 24        | Analysis srl   | Todi (PG)                 |

Tabella 1 – Laboratori partecipanti al ring-test SILPA fra il 1994 ed il 1999

| <b>Campione</b>             | <b>Periodo</b> | <b>N. partecipanti</b> |
|-----------------------------|----------------|------------------------|
| Faenza 1                    | 94             | 10                     |
| Faenza 2                    | 95.1           | 13                     |
| Pozzuolo 1                  | 95.2           | 16                     |
| Pozzuolo 2                  | 95.3           | 16                     |
| STD RTB 1996                | 96.1           | 16                     |
| STD RTC 1996                | 96.1           | 16                     |
| STD RTD 1996                | 96.1           | 16                     |
| STD F 1996                  | 96.2           | 15                     |
| STD G 1996                  | 96.2           | 15                     |
| STD H 1996                  | 96.2           | 15                     |
| STD I 1996                  | 96.3           | 15                     |
| STD L 1996                  | 96.3           | 15                     |
| STD M 1996                  | 96.3           | 15                     |
| STD N 1996                  | 96.3           | 15                     |
| STD A 1997                  | 97.1           | 16                     |
| STD B 1997                  | 97.1           | 16                     |
| STD C 1997                  | 97.1           | 16                     |
| STD D 1997                  | 97.1           | 16                     |
| STD E 1997                  | 97.2           | 19                     |
| STD F 1997                  | 97.2           | 19                     |
| STD G 1997                  | 97.2           | 19                     |
| STD H 1997                  | 97.2           | 19                     |
| STD I 1997                  | 97.3           | 19                     |
| STD M 1997                  | 97.3           | 19                     |
| STDN 1997                   | 97.3           | 19                     |
| STD L1 1997                 | 98.1           | 20                     |
| STD A2 1998                 | 98.1           | 20                     |
| STD Lb 1998/1               | 98.1           | 19                     |
| STD Lb 1998/2               | 98.1           | 19                     |
| STD B2 1998                 | 98.2           | 20                     |
| STD D2 1998 ARVIERE         | 98.3           | 18                     |
| STD F2 1998 SARZANA 1       | 98.3           | 18                     |
| STD G2 1998 SARZANA 2       | 98.3           | 18                     |
| STD 9 PONT ST. MARTIN       | 98.3           | 17                     |
| STD H2 1998 LOMBARDIA       | 99.1           | 17                     |
| STD I2 1998 AIELLO TRENINO  | 99.1           | 17                     |
| STD L2 1998 POZZOLO TRENINO | 99.1           | 17                     |
| STD M2 ISMA1 MAZZAVACCHE    | 99.2           | 17                     |
| STD N2 ISMA2 TOMASI         | 99.2           | 17                     |
| STD A3 1999 AVEZZANO1       | 99.2           | 17                     |
| STD B3 1999 AVEZZANO2       | 99.2           | 17                     |
| STD C3 1999 MACERATA        | 99.3           | 17                     |
| STD D3 1999 SENIGALLIA      | 99.3           | 17                     |
| STD E3 1999 USSANA C25      | 99.3           | 17                     |
| STD F3 1999 USSANA 7        | 99.3           | 17                     |

Tabella 2 - Denominazione dei campioni di terreno utilizzati per i ring test dal 1994 al 1999 con il periodo di riferimento ed il numero di laboratori partecipanti.

| <b>Parametro</b>              | <b>Unità di misura</b> | <b>N. partecipanti</b> | <b>N. valori calcolo media</b> | <b>Media</b> | <b>Deviazione Standard</b> | <b>C.V. %</b> |
|-------------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------|--------------|----------------------------|---------------|
| pH                            |                        | 16.6                   | 13.2                           | 7.62         | 0.12                       | 1.59          |
| Sabbia                        | g/kg                   | 16.6                   | 12.8                           | 374          | 47.31                      | 17.46         |
| Limo                          | g/kg                   | 16.6                   | 12.0                           | 395          | 41.68                      | 12.04         |
| Argilla                       | g/kg                   | 16.6                   | 13.3                           | 206          | 23.75                      | 16.60         |
| Calcare totale                | g/kg                   | 16.1                   | 12.7                           | 161          | 14.19                      | 15.64         |
| Calcare attivo                | g/kg                   | 14.6                   | 11.7                           | 39.3         | 5.77                       | 21.45         |
| Carbonio organico             | g/kg                   | 16.6                   | 13.7                           | 12.9         | 1.56                       | 11.43         |
| Fosforo assimilabile          | mg/kg                  | 15.6                   | 12.0                           | 31.6         | 4.48                       | 16.17         |
| Potassio scambiabile          | mg/kg                  | 15.4                   | 14.4                           | 215          | 33.13                      | 17.11         |
| Magnesio scambiabile          | mg/kg                  | 15.0                   | 11.2                           | 274          | 35.9                       | 15.62         |
| Calcio scambiabile            | mg/kg                  | 14.5                   | 10.6                           | 3031         | 363.3                      | 13.62         |
| Capacità di scambio cationico | mg/kg                  | 13.4                   | 10.7                           | 16.15        | 1.58                       | 11.21         |

Tabella 3 - Media generale del numero di partecipanti che hanno inviato i risultati, del numero dei risultati che rientrano nel primo intervallo di accettabilità, della media dei valori misurati dai diversi laboratori, della deviazione standard fra tali valori e dei coefficienti di variazione per ciascun parametro considerato.