

1a sessione  
test prodotti fitosanitari  
anno 2017



Organizzato da:  
ARPAE Emilia Romagna

Ferrara, 12 Giugno 2017



## Indice

|  |    |
|--|----|
| Premessa.....  | 5  |
| 1. Riservatezza dei laboratori.....  | 7  |
| 2. Matrice.....  | 7  |
| 3. Verifica dell'eventuale presenza di residui di prodotti fitosanitari..... | 7  |
| 4. Preparazione della matrice.....   | 7  |
| 5. Preparazione del bianco e relativo codice.....                            | 8  |
| 6. Preparazione degli standard.....  | 8  |
| 7. Preparazione delle soluzioni per incrementare l'omogenato.....            | 8  |
| 8. Preparazione dei campioni incrementati e relativo codice.....             | 8  |
| 9. Conservazione dei bianchi e dei campioni incrementati.....                | 8  |
| 10. Consegna dei test al corriere.....                                       | 8  |
| 11. Elenco dei sostanze attive e valore assegnato della concentrazione.....  | 8  |
| 12. Ricevimento dei risultati.....   | 9  |
| 13. Verifica dell'omogeneità e della stabilità.....                          | 13 |
| 14. Errori Quali-Quantitativi.....   | 41 |
| 15. Confronto con altri test.....  | 41 |
| 16. Statistica.....  | 45 |
| 17. Riferimenti.....   | 51 |

## Tabelle

|   |    |
|---|----|
| Tabella 1: aspetti generali.....  | 6  |
| Tabella 2: elenco dei laboratori.....   | 7  |
| Tabella 3: valore assegnato della concentrazione.....                                 | 8  |
| Tabella 4: riassunto informazioni dai laboratori.....                                 | 9  |
| Tabella 5: informazione dai laboratori.....   | 11 |
| Tabella 6: verifica omogeneità.....   | 13 |
| Tabella 7: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità.....                 | 13 |
| Tabella 8: verifica stabilità A.....  | 14 |
| Tabella 9: verifica stabilità B.....  | 14 |
| Tabella 10: risultati dai laboratori.....   | 15 |
| Tabella 11: valori errori grossolani.....   | 16 |
| Tabella 12: statistica risultati tal quali ricevuti dai laboratori.....               | 16 |
| Tabella 13: statistica risultati dopo l'eliminazione dei dati grossolani.....         | 16 |
| Tabella 14: risultati bitertanolo.....  | 17 |
| Tabella 15: risultati clorantraniliprolo.....   | 20 |
| Tabella 16: risultati fostiazato.....   | 23 |
| Tabella 17: risultati imidacloprid.....   | 26 |
| Tabella 18: risultati metaflumizone.....  | 29 |
| Tabella 19: risultati pirimetanil.....  | 32 |
| Tabella 20: risultati tiodicarb.....  | 35 |
| Tabella 21: riassunto giudizi.....  | 38 |
| Tabella 22: rappresentazione risultati attraverso z-score.....                        | 38 |
| Tabella 23: $AZ^2$ .....  | 39 |
| Tabella 24: performance per test con uguale matrice.....                              | 41 |
| Tabella 25: confronto parametri comuni.....   | 42 |
| Tabella 26: riassunto risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati..... | 42 |
| Tabella 27: dettaglio risultati SSZ e $AZ^2$ .....                                    | 43 |

## Grafici

|   |    |
|---|----|
| Grafico 1: tempo, in giorni, per effettuare il test .....                 | 10 |
| Grafico 2: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni .....         | 10 |
| Grafico 3: confronto medie e incremento teorico .....                     | 12 |
| Grafico 4: confronto medie e incremento teorico alte concentrazioni ..... | 12 |
| Grafico 5: bitertanolo .....  | 18 |
| Grafico 6: bitertanolo - z-score .....                                    | 19 |
| Grafico 7: clorantranilipolo .....  | 21 |
| Grafico 8: clorantranilipolo - z-score .....                              | 22 |
| Grafico 9: fostiazato .....   | 24 |
| Grafico 10: fostiazato - z-score .....                                    | 25 |
| Grafico 11: imidacloprid .....  | 27 |
| Grafico 12: imidacloprid - z-score .....                                  | 28 |
| Grafico 13: metaflumizone .....   | 30 |
| Grafico 14: metaflumizone - z-score .....                                 | 31 |
| Grafico 15: pirimetanil .....   | 33 |
| Grafico 16: pirimetanil - z-score .....                                   | 34 |
| Grafico 17: Tiodicarb .....   | 36 |
| Grafico 18: Tiodicarb - z-score .....                                     | 37 |
| Grafico 19: AZ2 .....   | 40 |
| Grafico 20: confronto SSZ o AZ <sup>2</sup> per matrici uguali .....      | 41 |
| Grafico 21: risultati nel tempo SSZ e AZ <sup>2</sup> .....               | 44 |

## **Premessa**

Da anni la sede secondaria del laboratorio multisito di ARPAE Emilia-Romagna, sezione provinciale di Ferrara, si è posta tra gli obiettivi istituzionali, di proporre, a strutture pubbliche e private, proficiency test (PT).

L'obiettivo principale dei PT è quello di fornire ai tecnici uno strumento di valutazione del loro operato, affinché l'attività di laboratorio condotta in routine offra nel tempo garanzia di qualità del dato analitico.

In relazione alle richieste della Comunità Europea di realizzare piani di controllo coordinati, nel rispetto delle norme in vigore e delle definizioni legali di residuo, viene periodicamente aggiornata la lista delle sostanze attive di interesse.

A tal proposito si evidenzia che ARPAE sta attuando il percorso per conseguire l'accreditamento degli organizzatori di circuiti di prove valutative interlaboratorio, nel rispetto della norma UNI CEI ISO/IEC 17043, e nel breve periodo troverà compimento.

Nel rispetto della norma citata, la trattazione statistica dei dati dei partecipanti è stata condotta prevedendo il calcolo del valore assegnato applicando l'Algoritmo A, come descritto nell'ANNEX C della norma 13528:2015, e sono calcolate la media e la deviazione standard relativa robuste.

In base a tale trattamento viene espressa la valutazione complessiva sull'esito del test attraverso  $AZ^2$ , la media dei quadrati degli z-scores. Viene altresì lasciata ad ogni laboratorio l'analisi delle cause che hanno portato ad ogni singolo z-score, quali strumenti di verifica oggettiva del lavoro svolto.

**Tabella 1: aspetti generali**

|   |   |
|---|---|
| <i>Data di preparazione del test</i>                                | 17/02/2017  |
| <i>Data di consegna al corriere per la spedizione ai laboratori</i> | 20/03/2017  |
| <i>Corriere utilizzato.</i>   | Traser  |
| <i>Campioni (incrementati e bianco) conservati con</i>              | ghiaccio secco  |
| <i>Tempo di consegna campioni e risultati</i>                       | Tabella 5: informazione dai laboratori  |
| <i>Numero campioni incrementati preparati</i>                       | 80  |
| <i>Numero campioni bianchi</i>                                      | 80  |
| <i>Numero laboratori cui è stato inviato il test</i>                | 46  |
| <i>Numero laboratori che hanno fornito risultati</i>                | 46 (100%)   |
| <i>Elenco dei laboratori che hanno partecipato al test</i>          | Tabella 2: elenco dei laboratori  |
| <i>Matrice utilizzata</i>   | mele  |
| <i>Numero dei sostanze attive nel test</i>                          | 7   |
| <i>Descrizione sostanze attive</i>                                  | bitertanolo, clorantraniliprololo, fostiazato, imidacloprid, metaflumizone, pirimetanil, tiodicarb. |
| <i>Livello di concentrazione</i>                                    | Tabella 3: valore assegnato della concentrazione  |

Nel mese di Febbraio 2017 è stato preparato il primo test sui prodotti fitosanitari dell'anno 2017. Il test è stato inviato a 46 laboratori di cui alla Tabella 2: elenco dei laboratori

**Tabella 2: elenco dei laboratori**

|                                      |                            |
|--------------------------------------|----------------------------|
| ADESUD                               | EUROLAB                    |
| AGRIBIOECO                           | EUROQUALITY LAB            |
| AGRIPARADIGMA                        | FLORAMO                    |
| AGROBIOLAB                           | FRUTTAGEL                  |
| ALPHA ECOLOGIA                       | GE.PRO.TER.                |
| ANALISIS                             | GREIT                      |
| BONASSISA                            | LA LINEA VERDE             |
| BONDUELLE FRESCO ITALIA              | LABCAM ex C.C.I.A.A. di SV |
| CADIR LAB                            | LABORATORIO BUCCIARELLI    |
| CAMPOVERDE                           | LABORATORIO GIUSTO         |
| CENTRO ANALISI BIOCHIMICHE DR VENTRE | LEOCHIMICA                 |
| CENTRO ANALISI DR G. VECCHIO         | MARINO                     |
| CHELAB PO ex SILLIKER                | MOFLAB GLOBAL QUALITY      |
| CHELAB TV                            | NUTROPLANT                 |
| CHEMISERVICE                         | PH                         |
| CHEMSERVICE                          | R&C SCIENTIFICA            |
| CHI.BI.LAB (ECOSCREENING)            | SAMER c/o C.C.I.A.A. DI BA |
| CONSERVE ITALIA                      | SECURITY AND QUALITY       |
| D'ANIELLO                            | SIALAB ex CEFIT            |
| ECOCONTROL SUD                       | SICURAL ex FRUTTADORO      |
| EOS                                  | SYNLAB ex SETTIMELLI       |
| EPTANORD                             | VASSANELLILAB ex ENOCENTRO |
| EUROFINS (CHEMICAL CONTROL)          | WATER & LIFE               |

### 1. Riservatezza dei laboratori

I laboratori vengono identificati solo ed esclusivamente tramite un codice numerico.

I codici vengono attribuiti con un criterio casuale e consegnati al partecipante tramite e-mail.

Nel caso in cui i risultati del/i partecipante/i debbano essere comunicati a terzi, ciò avviene solo previa conoscenza e autorizzazione scritta del/i partecipante/i stesso.

Detta autorizzazione non è prevista nei casi in cui la richiesta provenga da organismi preposti dalla legge, tuttavia l'organizzatore è tenuto a darne comunicazione scritta al/ai partecipante/i.

### 2. Matrice

La matrice utilizzata per la preparazione del test è stata: mele. Il prodotto, d'origine italiana, è stato acquistato interamente da un fornitore della provincia di Ferrara.

### 3. Verifica dell'eventuale presenza di residui di prodotti fitosanitari

Dall'intera quantità della matrice, è stato ricavato un campione rappresentativo, sul quale si è ricercata l'eventuale presenza di sostanze attive, con particolare attenzione per quelli del test di cui alla Tabella 3: valore assegnato della concentrazione

### 4. Preparazione della matrice

Sono stati omogeneizzati finemente circa 20 kg di matrice. Quantità uguali sono state destinate per la preparazione dei campioni incrementati e del campione bianco.

## 5. Preparazione del bianco e relativo codice

Ad un'aliquota di prodotto destinata alla preparazione del bianco (senza alcuna presenza delle molecole interessate al test) è stato addizionato un 20% di acqua esente da residui di prodotti fitosanitari. La miscela ottenuta è stata agitata meccanicamente per un tempo sufficiente a renderla omogenea.

Quindi è stata suddivisa in contenitori, su ognuno dei quali è stata posta un'etichetta riportante la dicitura: PT FITOFARMACI- CAMPIONE BIANCO, matrice MELE, codice 1S17.

## 6. Preparazione degli standard

A partire dagli standards puri, sono state preparate le soluzioni primarie. Il solvente utilizzato è acetone.

Le pesate sono state effettuate con bilancia analitica Mettler AE200 campo di pesata da 0 a 205 g (precisione d'indicazione 0.1 mg; riproducibilità (deviazione standard) 0.1 mg). La bilancia utilizzata è soggetta a taratura periodica a cura del servizio di Global Service e nel rispetto dell'istruzione operativa I50603/LM.

La vetreria impiegata è esclusivamente di classe A.

I dati grezzi prodotti nella preparazione delle soluzioni (schede di pesata, schede soluzioni, ecc.) vengono conservati in laboratorio.

## 7. Preparazione delle soluzioni per incrementare l'omogenato

L'individuazione e la scelta delle sostanze attive da utilizzarsi, nella preparazione del test, è avvenuta sulla base dell'elenco costituito all'inizio di ogni anno di attività di cui all'Allegato 4 2017.

E' stata poi preparata una soluzione secondaria, contenente, in miscela, tutte le sostanze attive scelte per il test, in modo da poter effettuare una sola aggiunta all'omogenato, utilizzando esclusivamente vetreria tarata di classe "A", per avere la concentrazione prefissata, in mg/kg, sulla matrice.

## 8. Preparazione dei campioni incrementati e relativo codice

La matrice, addizionata di un volume V di miscela degli standard, di cui al punto precedente, è stata dapprima agitata meccanicamente per un tempo sufficiente a renderla omogenea, come confermato dai test riportati nelle Tabelle 7, 8 e, successivamente, suddivisa nei contenitori.

Su ognuno di questi è stata posta un'etichetta riportante la dicitura: PT FITOFARMACI - CAMPIONE INCREMENTATO matrice MELE, codice test 1S17.

## 9. Conservazione dei bianchi e dei campioni incrementati

Prima di effettuare la spedizione i campioni sono stati congelati e conservati in freezer, ad una temperatura di  $-15 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , almeno per una notte. Il controllo della temperatura avviene attraverso un sistema a rete di data logger, tarata e gestita nell'ambito del SGQ di ARPAE, secondo le istruzioni operative I50602/LM "Taratura e utilizzo di strumenti di misura per la temperatura" e I50604/FE "Data logger per i frigoriferi e i congelatori: scarico dei dati".

## 10. Consegna dei test al corriere

La consegna dei campioni al corriere per la spedizione è avvenuta in data 20/03/2017. Ad ogni laboratorio sono stati consegnati un bianco ed un campione incrementato.

Durante il trasporto, i campioni test ed i bianchi sono stati conservati con ghiaccio secco.

## 11. Elenco dei sostanze attive e valore assegnato della concentrazione

La seguente tabella riassume l'elenco dei parametri oggetto del test ed il valore vero assegnato ottenuto dalla media robusta, calcolata con l'AlgoritmoA, dei risultati dei laboratori, con l'esclusione dei soli valori anomali grossolani.

**Tabella 3: valore assegnato della concentrazione**

| <i>parametri</i>   | <i>media robusta (mg/kg)</i> |
|--------------------|------------------------------|
| bitertanolo        | 0,153                        |
| clorantraniliprilo | 0,158                        |
| fostiazato         | 0,0350                       |
| imidacloprid       | 0,0739                       |
| metaflumizone      | 0,0667                       |
| pirimetanil        | 0,679                        |
| tiodicarb          | 0,0477                       |

## 12. Ricevimento dei risultati

I tempi di risposta, il numero dei laboratori partecipanti e lo stato dei campioni all'arrivo, sono riassumibili dalla Tabella 4: riassunto informazioni dai laboratori, a sua volta ricavata dalla Tabella 5: informazione dai laboratori. Le indicazioni dello stato del campione alla consegna è desunto dalle indicazioni riportate sui documenti ricevuti dal laboratorio. Riportiamo nel Grafico 1: tempo, in giorni, per effettuare il test e nel Grafico 2: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni il dettaglio di quanto indicato in tabella.

**Tabella 4: riassunto informazioni dai laboratori**

| INVIO CAMPIONI E STATO ALL'ARRIVO |           |          | ARRIVO RISULTATI DAI LABORATORI |           |          |
|-----------------------------------|-----------|----------|---------------------------------|-----------|----------|
|                                   | <i>n°</i> | <i>%</i> | <i>Giorni</i>                   | <i>n°</i> | <i>%</i> |
| Campioni inviati                  | 46        |          |                                 |           |          |
|                                   |           |          | 1                               | 1         | 2        |
| ottimo                            | 44        | 96       | 2                               | 1         | 2        |
| buono                             | 2         | 4        | 3                               | 3         | 7        |
| scarso                            | 0         |          | 4                               | 14        | 30       |
|                                   |           |          | 5                               | 23        | 50       |
|                                   |           |          | > 5                             | 4         | 9        |
| Moduli ricevuti                   | 46        | 100      | Risultati ricevuti              | 46        | 100      |

*Legenda:*

### - Invio campioni al Laboratorio

- ✓ *n°* = numero di laboratori che hanno ricevuto il campione con lo stato all'arrivo indicato
- ✓ *%* = numero di laboratori che hanno ricevuto il campione con lo stato all'arrivo indicato, espresso in percentuale rispetto al numero di campioni inviati
- ✓ stato all'arrivo = condizioni di conservazione del campione all'arrivo  
ottimo: congelato in presenza di ghiaccio secco  
buono: senza ghiaccio secco, ma in buone condizioni  
scarso: scongelato

### - Arrivo risultati dal Laboratorio

- ✓ gg = numero di giorni impiegati dal laboratorio per effettuare il test
- ✓ *n°* = numero dei laboratori che hanno impiegato il tempo indicato per consegnare i risultati
- ✓ *%* = numero dei laboratori che hanno impiegato il tempo indicato per consegnare i risultati, espresso in percentuale rispetto al numero di campioni inviati

Grafico 1: tempo, in giorni, per effettuare il test

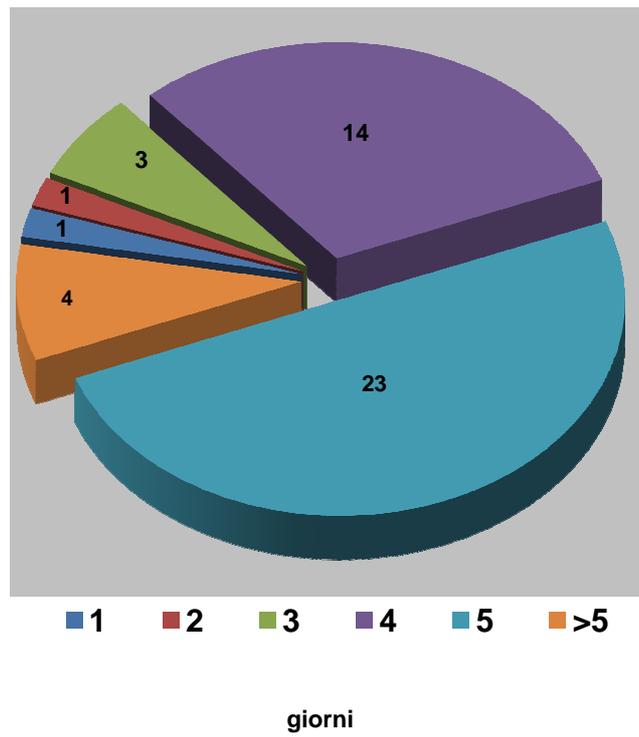
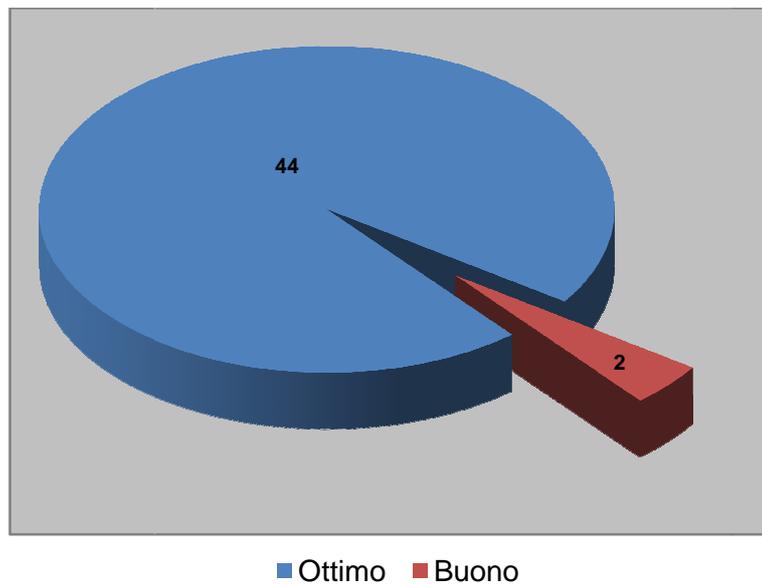


Grafico 2: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni



**Tabella 5: informazione dai laboratori**

| Cod lab | Arrivo campione al laboratorio |        | Arrivo risultati dai laboratori |    |      |     | Cod lab | Arrivo campione al laboratorio |        | Arrivo risultati dai laboratori |    |      |     |
|---------|--------------------------------|--------|---------------------------------|----|------|-----|---------|--------------------------------|--------|---------------------------------|----|------|-----|
|         | Data                           | stato  | Data                            | gg | fest | tot |         | Data                           | stato  | Data                            | gg | fest | tot |
| 51      | 21 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 6  | 2    | 4   | 313     | 21 03 2017                     | ottimo | 25 03 2017                      | 4  | 0    | 4   |
| 53      | 21 03 2017                     | ottimo | 28 03 2017                      | 7  | 2    | 5   | 395     | 20 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 7  | 2    | 5   |
| 64      | 20 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 7  | 2    | 5   | 415     | 20 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 7  | 2    | 5   |
| 76      | 21 03 2017                     | ottimo | 23 03 2017                      | 2  | 0    | 2   | 455     | 21 03 2017                     | ottimo | 28 03 2017                      | 7  | 2    | 5   |
| 90      | 21 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 6  | 2    | 4   | 462     | 21 03 2017                     | buono  | 22 03 2017                      | 1  | 0    | 1   |
| 93      | 20 03 2017                     | ottimo | 24 03 2017                      | 4  | 0    | 4   | 513     | 21 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 6  | 2    | 4   |
| 98      | 21 03 2017                     | ottimo | 28 03 2017                      | 7  | 2    | 5   | 528     | 21 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 6  | 2    | 4   |
| 100     | 21 03 2017                     | ottimo | 28 03 2017                      | 7  | 2    | 5   | 577     | 21 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 6  | 2    | 4   |
| 103     | 21 03 2017                     | ottimo | 28 03 2017                      | 7  | 2    | 5   | 585     | 21 03 2017                     | ottimo | 28 03 2017                      | 7  | 2    | 5   |
| 125     | 21 03 2017                     | ottimo | 03 04 2017                      | 13 | 4    | 9   | 587     | 20 03 2017                     | ottimo | 23 03 2017                      | 3  | 0    | 3   |
| 127     | 21 03 2017                     | ottimo | 28 03 2017                      | 7  | 2    | 5   | 593     | 20 03 2017                     | ottimo | 23 03 2017                      | 3  | 0    | 3   |
| 151     | 21 03 2017                     | ottimo | 28 03 2017                      | 7  | 2    | 5   | 603     | 20 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 7  | 2    | 5   |
| 153     | 20 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 7  | 2    | 5   | 626     | 21 03 2017                     | ottimo | 28 03 2017                      | 7  | 2    | 5   |
| 162     | 21 03 2017                     | ottimo | 28 03 2017                      | 7  | 2    | 5   | 640     | 21 03 2017                     | ottimo | 28 03 2017                      | 7  | 2    | 5   |
| 164     | 21 03 2017                     | buono  | 27 03 2017                      | 6  | 2    | 4   | 654     | 20 03 2017                     | ottimo | 24 03 2017                      | 4  | 0    | 4   |
| 201     | 20 03 2017                     | ottimo | 24 03 2017                      | 4  | 0    | 4   | 658     | 20 03 2017                     | ottimo | 28 03 2017                      | 8  | 2    | 6   |
| 205     | 21 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 6  | 2    | 4   | 661     | 20 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 7  | 2    | 5   |
| 207     | 20 03 2017                     | ottimo | 24 03 2017                      | 4  | 0    | 4   | 685     | 21 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 6  | 2    | 4   |
| 253     | 21 03 2017                     | ottimo | 28 03 2017                      | 7  | 2    | 5   | 695     | 22 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 5  | 2    | 3   |
| 275     | 20 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 7  | 2    | 5   | 721     | 21 03 2017                     | ottimo | 12 04 2017                      | 22 | 6    | 16  |
| 277     | 20 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 7  | 2    | 5   | 731     | 21 03 2017                     | ottimo | 29 03 2017                      | 8  | 2    | 6   |
| 299     | 20 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 7  | 2    | 5   | 758     | 20 03 2017                     | ottimo | 24 03 2017                      | 4  | 0    | 4   |
| 306     | 20 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 7  | 2    | 5   | 797     | 20 03 2017                     | ottimo | 27 03 2017                      | 7  | 2    | 5   |

Legenda: cod lab. = codice laboratorio; tot = totale giorni impiegati per analizzare i campioni test; gg= giorni lavorativi impiegati per analizzare i campioni test

Grafico 3: confronto medie e incremento teorico

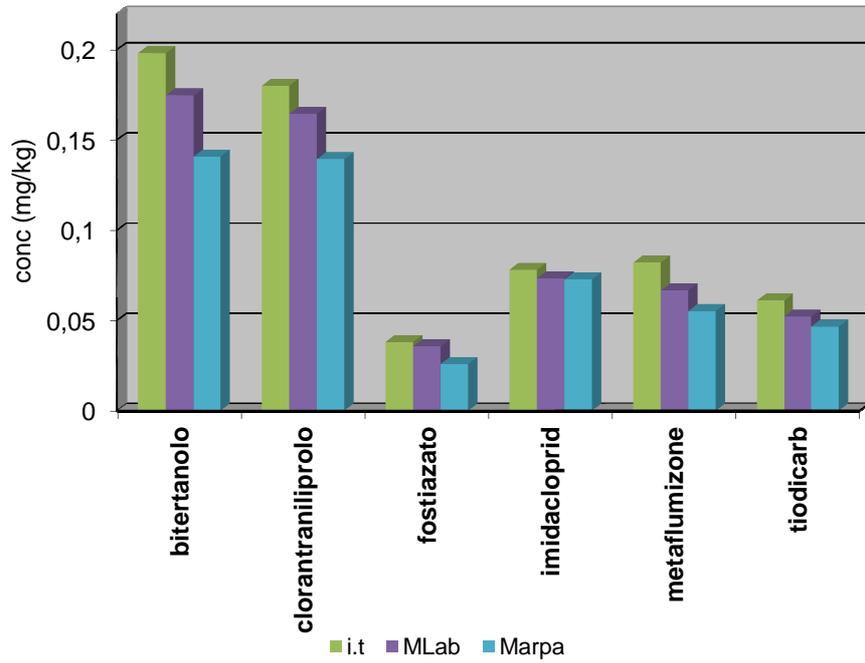
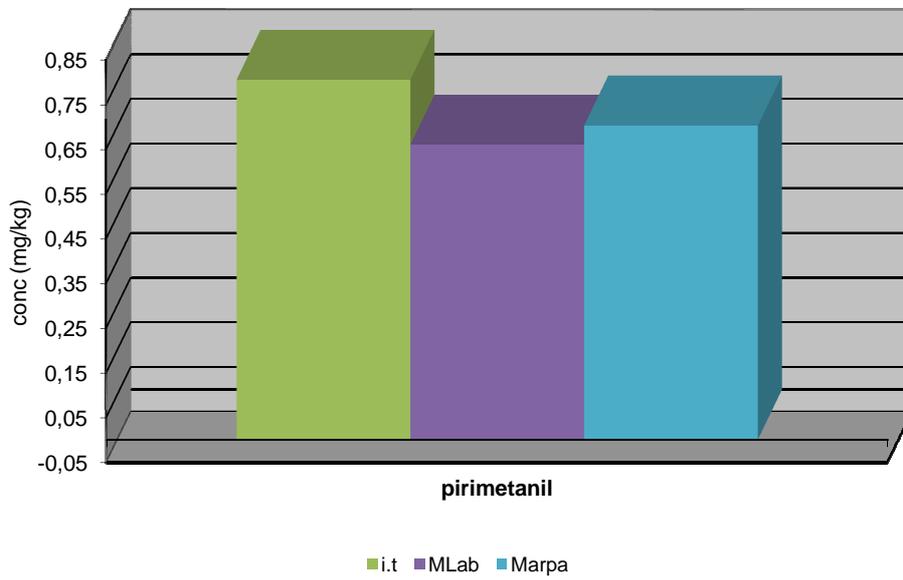


Grafico 4: confronto medie e incremento teorico alte concentrazioni



### 13. Verifica dell'omogeneità e della stabilità

Prima della spedizione ai laboratori, da parte dell'Ente che ha preparato il test è stata verificata l'omogeneità dei campioni. Su 10 campioni, scelti a caso sulla globalità, sono state eseguite, in doppio, le analisi delle sostanze attive oggetto del test.

I metodi/procedure di prova utilizzati sono raccolti nell'elenco dei metodi/procedure di prova che costituisce parte integrante del sistema di qualità del laboratorio.

Sono state altresì condotte prove riguardanti la verifica della stabilità dei campioni.

I risultati ottenuti applicando i test statistici previsti, unitamente al giudizio, sono raccolti nelle tabelle seguenti.

**Tabella 6: verifica omogeneità**

| Descrizione s.a.                        | bitertanolo | clorantraniliprolo | fostiazato | imidacloprid | metaflumizone | pirimetanil | tiodicarb |
|---|-------------|--------------------|------------|--------------|---------------|-------------|-----------|
| incremento teorico (mg/kg)              | 0.198       | 0.180              | 0.036      | 0.078        | 0.078         | 0.805       | 0.061     |
| Media ARPA ( $M_{ar\text{pae}}$ )       | 0.141       | 0.139              | 0.0258     | 0.0727       | 0.0551        | 0.702       | 0.0465    |
| Mediana ( $m_{ar\text{pae}}$ )          | 0.139       | 0.143              | 0.0258     | 0.0729       | 0.0548        | 0.700       | 0.0468    |
| num. misure (n)                         | 20          | 20                 | 20         | 20           | 20            | 20          | 20        |
| gradi di libertà (gdl)                  | 19          | 19                 | 19         | 19           | 19            | 19          | 19        |
| valore minimo ( $vm_{ar\text{pae}}$ )   | 0.127       | 0.119              | 0.0250     | 0.0690       | 0.0502        | 0.633       | 0.0444    |
| valore massimo ( $VM_{ar\text{pae}}$ )  | 0.155       | 0.151              | 0.0265     | 0.0784       | 0.0623        | 0.811       | 0.0478    |
| $ds_{ar\text{pae}}$                     | 0.0082      | 0.0080             | 0.00049    | 0.0024       | 0.003         | 0.045       | 0.0010    |
| dev. std. media ( $Sm_{ar\text{pae}}$ ) | 0.0018      | 0.0018             | 0.00011    | 0.00054      | 0.0006        | 0.0101      | 0.0002    |
| Varianza                                | 0.00007     | 0.00006            | 0.0000002  | 0.000006     | 0.000008      | 0.0020      | 0.000001  |
| $CV_{ar\text{pae}}$                     | 5.8         | 5.8                | 1.9        | 3.3          | 5.2           | 6.4         | 2.1       |
| Accuratezza ( $Acc_{ar\text{pae}}$ )    | -0.057      | -0.041             | -0.010     | -0.005       | -0.023        | -0.103      | -0.014    |
| Precisione ( $P_{ar\text{pae}}$ )       | 0.0082      | 0.0080             | 0.0005     | 0.002        | 0.003         | 0.045       | 0.001     |
| $L.F_{ar\text{pae}}$                    | 0.0036      | 0.0035             | 0.0002     | 0.001        | 0.001         | 0.020       | 0.0004    |
| err. Ass. it                            | -0.057      | -0.041             | -0.010     | -0.005       | -0.023        | -0.103      | -0.014    |
| err. % it                               | -28.9       | -22.6              | -28.3      | -6.9         | -29.3         | -12.8       | -23.7     |

**Tabella 7: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità**

| Test /sostanza attiva | Secondo lo schema del FAPAS | Secondo "Il Controllo di qualità" di G.Calaresu - B.C.I. n° 43/1996 S6 |
|-----------------------|-----------------------------|--|
| bitertanolo           | 0,0302                      | suff. omog.  |
| clorantraniliprolo    | 0,0300                      | suff. omog.  |
| fostiazato            | 0,0072                      | suff. omog.  |
| imidacloprid          | 0,0172                      | suff. omog.  |
| metaflumizone         | 0,0136                      | suff. omog.  |
| pirimetanil           | 0,1185                      | suff. omog.  |
| tiodicarb             | 0,0118                      | suff. omog.  |

La sostanza attiva tiodicarb ha come metabolita la sostanza attiva metomil e la definizione legale di residuo fino al 06/05/2017 era "Metomil e tiodicarb (somma di metomil e tiodicarb, espressa in metomil)" secondo il regolamento 159/2010. Dal 07/05/2017, con l'entrata in vigore del regolamento 2016/1822, il metomil si esprime come "Metomil" ed il tiodicarb come "Tiodicarb".

I campioni del PT sono stati incrementati con tiodicarb ed all'analisi per la verifica dell'omogeneità si rilevano tracce di metomil al di sotto del limite di quantificazione, così pure qualche laboratorio indica quantità di metomil prossime a 0.01 mg/kg.

I partecipanti che hanno ottenuto un risultato non soddisfacente in termini di z-score per tiodicarb hanno sovrastimato il risultato. Si ritiene pertanto di non dover escludere la sostanza attiva dal trattamento statistico.

**Tabella 8: verifica stabilità A**

| s.a.              | giorno 1<br>1a analisi<br>campione<br>1 | giorno 1<br>2a analisi<br>campione<br>2 | MEDIA<br>1 | giorno 2<br>1a analisi<br>campione<br>3 | giorno 2<br>2a analisi<br>campione<br>4 | MEDIA<br>2 | (M2-M1)/<br>M1 | %   | rif:<br>Rapporti<br>ISTISAN<br>97/24 |
|-------------------|---|---|------------|---|---|------------|----------------|-----|--------------------------------------|
| bitertanolo       | 0.140                                   | 0.144                                   | 0.142      | 0.146                                   | 0.136                                   | 0.141      | -0.0041        | 0.4 | 15                                   |
| clorantranilipolo | 0.147                                   | 0.151                                   | 0.149      | 0.138                                   | 0.144                                   | 0.141      | -0.0496        | 5.0 | 15                                   |
| fostiazato        | 0.0257                                  | 0.0261                                  | 0.0259     | 0.0261                                  | 0.0254                                  | 0.0258     | -0.0057        | 0.6 | 21                                   |
| imidacloprid      | 0.0732                                  | 0.0743                                  | 0.0738     | 0.0696                                  | 0.0756                                  | 0.0726     | -0.0160        | 1.6 | 21                                   |
| metaflumizone     | 0.0529                                  | 0.0549                                  | 0.0539     | 0.0543                                  | 0.0535                                  | 0.0539     | 0.000          | 0.0 | 21                                   |
| pirimetanil       | 0.694                                   | 0.706                                   | 0.700      | 0.749                                   | 0.645                                   | 0.697      | -0.0037        | 0.4 | 15                                   |
| tiodicarb         | 0.0464                                  | 0.0468                                  | 0.0466     | 0.0477                                  | 0.0451                                  | 0.0464     | -0.0035        | 0.3 | 21                                   |

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

giorno 2 = trascorsi 2 giorni di parziale scongelamento dal giorno 1

**Tabella 9: verifica stabilità B**

| s.a.              | giorno 1<br>1a analisi<br>campione<br>1 | giorno 1<br>2a analisi<br>campione<br>2 | MEDIA<br>1 | giorno 2<br>1a analisi<br>campione<br>5 | giorno 2<br>2a analisi<br>campione<br>6 | MEDIA<br>2 | (M2-M1)/<br>M1 | %      | rif:<br>Rapporti<br>ISTISAN<br>97/24 |
|-------------------|---|---|------------|---|---|------------|----------------|--------|--------------------------------------|
| bitertanolo       | 0.140                                   | 0.144                                   | 0.142      | 0.155                                   | 0.144                                   | 0.149      | 0.0525         | 0.140  | 15                                   |
| clorantranilipolo | 0.147                                   | 0.151                                   | 0.149      | 0.143                                   | 0.145                                   | 0.144      | -0.0294        | 0.147  | 15                                   |
| fostiazato        | 0.0257                                  | 0.0261                                  | 0.0259     | 0.0263                                  | 0.0265                                  | 0.0264     | 0.0184         | 0.0257 | 21                                   |
| imidacloprid      | 0.0732                                  | 0.0743                                  | 0.0738     | 0.0754                                  | 0.0729                                  | 0.0742     | 0.0051         | 0.0732 | 21                                   |
| metaflumizone     | 0.0529                                  | 0.0549                                  | 0.0539     | 0.0575                                  | 0.0528                                  | 0.0551     | 0.023          | 0.0529 | 21                                   |
| pirimetanil       | 0.694                                   | 0.706                                   | 0.700      | 0.747                                   | 0.722                                   | 0.734      | 0.0495         | 0.694  | 15                                   |
| tiodicarb         | 0.0464                                  | 0.0468                                  | 0.0466     | 0.0475                                  | 0.0470                                  | 0.0473     | 0.0148         | 0.0464 | 21                                   |

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

giorno 2 = trascorsi 10 gg dal ricevimento dell'ultimo risultato

Tabella 10: risultati dai laboratori

| <b>Descrizione p.a.</b>           | <b>bitertanolo</b> | <b>clorantraniliprololo</b> | <b>fostiazato</b> | <b>imidacloprid</b> | <b>metaflumizone</b> | <b>pirimetanil</b> | <b>tiodicarb</b> |
|-----------------------------------|--------------------|-----------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|--------------------|------------------|
| <i>incremento teorico (mg/kg)</i> | <i>0.198</i>       | <i>0.180</i>                | <i>0.036</i>      | <i>0.078</i>        | <i>0.078</i>         | <i>0.805</i>       | <i>0.061</i>     |
| 51                                | 0,119              | 0,168                       | 0,034             | 0,081               | 0,071                | 0,697              | 0,042            |
| 53                                | 0,148              | 0,154                       | 0,035             | 0,067               | 0,066                | 0,738              | 0,045            |
| 64                                | 0,160              | 0,144                       | 0,0261            | 0,0642              | 0,0700               | 0,700              | 0,0409           |
| 76                                | 0,141              | 0,144                       | 0,0500            | 0,0810              | ND                   | 0,0640             | 0,0510           |
| 90                                | 0,167              | 0,162                       | 0,036             | 0,075               | 0,055                | 0,665              | 0,063            |
| 93                                | 0,190              | 0,165                       | 0,044             | 0,075               | 0,073                | 0,759              | 0,045            |
| 98                                | 0,138              | 0,150                       | 0,037             | 0,070               | 0,058                | 0,685              | 0,045            |
| 100                               | 0,145              | 0,163                       | 0,0290            | 0,0670              | 0,0440               | 0,739              | 0,0390           |
| 103                               | 0,160              | ND                          | ND                | 0,046               | ND                   | 0,400              | ND               |
| 125                               | 1,110              | ND                          | ND                | 0,068               | ND                   | 0,753              | ND               |
| 127                               | 0,155              | 0,164                       | 0,034             | 0,071               | 0,057                | 0,724              | 0,043            |
| 151                               | 0,12               | 0,14                        | 0,032             | 0,059               | 0,052                | 0,71               | 0,044            |
| 153                               | 0,143              | 0,146                       | 0,030             | 0,073               | 0,068                | 0,687              | 0,050            |
| 162                               | 0,137              | 0,159                       | 0,042             | 0,074               | 0,051                | 0,689              | 0,043            |
| 164                               | ND                 | 0,172                       | 0,041             | 0,079               | 0,077                | 0,848              | 0,050            |
| 201                               | 0,15               | 0,16                        | 0,035             | 0,075               | 0,072                | 0,68               | 0,045            |
| 205                               | 0,160              | 0,163                       | 0,031             | 0,080               | 0,070                | 0,605              | 0,045            |
| 207                               | 0,144              | 0,147                       | 0,0352            | 0,0651              | 0,0644               | 0,715              | 0,0432           |
| 253                               | 0,144              | 0,186                       | 0,025             | 0,081               | 0,066                | 0,620              | 0,062            |
| 275                               | 0,14               | 0,16                        | 0,035             | 0,072               | 0,066                | 0,68               | 0,043            |
| 277                               | 0,133              | 0,140                       | 0,032             | 0,070               | 0,060                | 0,685              | 0,038            |
| 299                               | 0,172              | 0,168                       | ND                | 0,075               | 0,069                | 0,735              | ND               |
| 306                               | 0,167              | 0,162                       | 0,036             | 0,071               | 0,073                | 0,713              | 0,047            |
| 313                               | 0,140              | 0,170                       | 0,034             | 0,068               | 0,042                | 0,740              | 0,042            |
| 395                               | ND                 | ND                          | ND                | 0,080               | 0,071                | 0,603              | 0,061            |
| 415                               | 0,152              | 0,152                       | 0,035             | 0,076               | 0,078                | 0,630              | 0,044            |
| 455                               | 0,15               | ND                          | ND                | 0,085               | ND                   | 0,65               | 0,042            |
| 462                               | 0,171              | 0,175                       | 0,0394            | 0,0784              | 0,0750               | 0,657              | 0,0743           |
| 513                               | 0,170              | 0,170                       | 0,070             | 0,074               | 0,064                | 0,650              | 0,038            |
| 528                               | 0,164              | 0,325                       | 0,022             | 0,053               | ND                   | 0,505              | 0,112            |
| 577                               | ND                 | 0,146                       | ND                | 0,0672              | 0,0462               | 0,495              | 0,0534           |
| 585                               | 0,150              | 0,160                       | 0,035             | 0,075               | 0,072                | 0,675              | 0,044            |
| 587                               | 0,195              | 0,147                       | ND                | 0,089               | 0,086                | 0,650              | 0,080            |
| 593                               | 0,18               | 0,15                        | 0,043             | 0,086               | 0,074                | 0,71               | 0,054            |
| 603                               | 0,155              | 0,160                       | 0,0360            | 0,0800              | 0,0650               | 0,736              | 0,0420           |
| 626                               | 0,17               | 0,15                        | 0,029             | 0,091               | 0,076                | 0,57               | 0,06             |
| 640                               | 0,132              | 0,145                       | 0,0352            | 0,0701              | 0,0650               | 0,694              | 0,0473           |
| 654                               | 0,18               | 0,18                        | 0,04              | 0,08                | 0,09                 | 0,75               | 0,05             |
| 658                               | 0,145              | 0,153                       | 0,0374            | 0,0695              | 0,0695               | 0,669              | 0,0485           |
| 661                               | 0,15               | 0,15                        | 0,034             | 0,075               | 0,078                | 0,65               | 0,040            |
| 685                               | 0,160              | 0,165                       | 0,038             | 0,088               | 0,073                | 0,590              | 0,050            |
| 695                               | 0,130              | 0,153                       | ND                | 0,065               | 0,050                | 0,671              | 0,046            |
| 721                               | 0,142              | 0,148                       | 0,035             | 0,077               | 0,078                | 0,706              | 0,046            |
| 731                               | 0,148              | 0,280                       | 0,022             | 0,051               | 0,056                | 0,610              | 0,145            |
| 758                               | 0,136              | 0,160                       | 0,035             | 0,075               | 0,060                | 0,720              | 0,045            |
| 797                               | 0,145              | 0,150                       | 0,032             | 0,08                | 0,075                | 0,70               | 0,05             |

**Tabella 11: valori errori grossolani**

| <i>parametri</i> | <i>concentrazione (mg/kg)</i> | <i>codice lab</i> |
|------------------|-------------------------------|-------------------|
| bitertanolo      | 1.110                         | 125               |
| pirimetanil      | 0.0640                        | 76                |

**Tabella 12: statistica risultati tal quali ricevuti dai laboratori**

| <i>Statistica</i>                    | <i>bitertanolo</i> | <i>clorantraniliprololo</i> | <i>fostiazato</i> | <i>imidacloprid</i> | <i>metaflumizone</i> | <i>pirimetanil</i> | <i>tiodicarb</i> |
|--------------------------------------|--------------------|-----------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|--------------------|------------------|
| <i>i.t. (mg/kg)</i>                  | 0.198              | 0.180                       | 0.036             | 0.078               | 0.078                | 0.805              | 0.061            |
| Media Robusta                        | 0.153              | 0.158                       | 0.0350            | 0.0739              | 0.0667               | 0.677              | 0.0477           |
| Mediana (m <sub>Lab</sub> )          | 0.150              | 0.160                       | 0.0350            | 0.0750              | 0.0690               | 0.685              | 0.0450           |
| num. misure (n)                      | 43                 | 42                          | 38                | 46                  | 41                   | 46                 | 43               |
| gradi di libertà (gdl)               | 42                 | 41                          | 37                | 45                  | 40                   | 45                 | 42               |
| n° lab. con nr                       | 0                  | 0                           | 0                 | 0                   | 0                    | 0                  | 0                |
| n° lab. con nd                       | 3                  | 4                           | 8                 | 0                   | 5                    | 0                  | 3                |
| n° lab. con np                       | 0                  | 0                           | 0                 | 0                   | 0                    | 0                  | 0                |
| valore minimo (vm <sub>Lab</sub> )   | 0.119              | 0.140                       | 0.0220            | 0.0460              | 0.0420               | 0.0640             | 0.0380           |
| valore massimo (VM <sub>Lab</sub> )  | 1.110              | 0.325                       | 0.0700            | 0.0910              | 0.0900               | 0.848              | 0.145            |
| ds robusta                           | 0.0175             | 0.0124                      | 0.00516           | 0.00796             | 0.0107               | 0.0610             | 0.00732          |
| std dev 25%                          | 0.0381             | 0.0395                      | 0.00874           | 0.0185              | 0.0167               | 0.169              | 0.0119           |
| ds <sub>Lab</sub>                    | 0.147              | 0.0334                      | 0.00805           | 0.00929             | 0.0109               | 0.117              | 0.0196           |
| dev. std. media (Sm <sub>Lab</sub> ) | 0.0224             | 0.00516                     | 0.00131           | 0.00137             | 0.00170              | 0.0173             | 0.00298          |
| Varianza                             | 0.022              | 0.0011                      | 0.000065          | 0.000086            | 0.00012              | 0.014              | 0.00038          |
| CV <sub>Lab</sub>                    | 96.4               | 21.1                        | 23.0              | 12.6                | 16.3                 | 17.4               | 41.0             |
| Accuratezza (Acc. <sub>Lab</sub> )   | -0.045             | -0.022                      | -0.0010           | -0.0041             | -0.011               | -0.13              | -0.013           |
| Precisione (P <sub>Lab</sub> )       | 0.15               | 0.033                       | 0.0080            | 0.0093              | 0.011                | 0.12               | 0.020            |
| err. ass. (M <sub>Lab</sub> -it)     | -0.045             | -0.022                      | -0.0010           | -0.0041             | -0.011               | -0.13              | -0.013           |
| err. % it                            | -22.9              | -12.1                       | -2.9              | -5.2                | -14.4                | -15.9              | -21.8            |

**Tabella 13: statistica risultati dopo l'eliminazione dei dati grossolani**

| <i>Statistica</i>                    | <i>bitertanolo</i> | <i>clorantraniliprololo</i> | <i>fostiazato</i> | <i>imidacloprid</i> | <i>metaflumizone</i> | <i>pirimetanil</i> | <i>tiodicarb</i> |
|--------------------------------------|--------------------|-----------------------------|-------------------|---------------------|----------------------|--------------------|------------------|
| <i>i.t. (mg/kg)</i>                  | 0.198              | 0.180                       | 0.036             | 0.078               | 0.078                | 0.805              | 0.061            |
| Media Robusta                        | 0,153              | 0,158                       | 0,0350            | 0,0739              | 0,0667               | 0,679              | 0,0477           |
| Mediana (m <sub>Lab</sub> )          | 0,150              | 0,160                       | 0,0350            | 0,0750              | 0,0690               | 0,685              | 0,0450           |
| num. misure (n)                      | 42                 | 42                          | 38                | 46                  | 41                   | 45                 | 43               |
| gradi di libertà (gdl)               | 41                 | 41                          | 37                | 45                  | 40                   | 44                 | 42               |
| n° lab. con nr                       | 0                  | 0                           | 0                 | 0                   | 0                    | 0                  | 0                |
| n° lab. con nd                       | 3                  | 4                           | 8                 | 0                   | 5                    | 0                  | 3                |
| n° lab. con np                       | 0                  | 0                           | 0                 | 0                   | 0                    | 0                  | 0                |
| valore minimo (vm <sub>Lab</sub> )   | 0,119              | 0,140                       | 0,0220            | 0,0460              | 0,0420               | 0,4000             | 0,0380           |
| valore massimo (VM <sub>Lab</sub> )  | 0,195              | 0,325                       | 0,0700            | 0,0910              | 0,0900               | 0,848              | 0,145            |
| ds robusta                           | 0,0175             | 0,0124                      | 0,00516           | 0,00796             | 0,0107               | 0,0583             | 0,00732          |
| std dev 25%                          | 0,0381             | 0,0395                      | 0,00874           | 0,0185              | 0,0167               | 0,170              | 0,0119           |
| ds <sub>Lab</sub>                    | 0,017              | 0,0334                      | 0,00805           | 0,00929             | 0,0109               | 0,077              | 0,0196           |
| dev. std. media (Sm <sub>Lab</sub> ) | 0,0026             | 0,00516                     | 0,00131           | 0,00137             | 0,00170              | 0,0114             | 0,00298          |
| Varianza                             | 0,000              | 0,0011                      | 0,000065          | 0,000086            | 0,00012              | 0,006              | 0,00038          |
| CV <sub>Lab</sub>                    | 11,3               | 21,1                        | 23,0              | 12,6                | 16,3                 | 11,3               | 41,0             |
| Accuratezza (Acc. <sub>Lab</sub> )   | -0,045             | -0,022                      | -0,0010           | -0,0041             | -0,011               | -0,13              | -0,013           |
| Precisione (P <sub>Lab</sub> )       | 0,02               | 0,033                       | 0,0080            | 0,0093              | 0,011                | 0,08               | 0,020            |
| err. ass. (M <sub>Lab</sub> -it)     | -0,045             | -0,022                      | -0,0010           | -0,0041             | -0,011               | -0,13              | -0,013           |
| err. % it                            | -22,9              | -12,1                       | -2,9              | -5,2                | -14,4                | -15,6              | -21,8            |

## Analisi statistica dei dati per parametro

Tabella 14: risultati bitertanolo

| codice laboratorio | bitertanolo |
|--------------------|-------------|
| 51                 | 0,119       |
| 53                 | 0,148       |
| 64                 | 0,160       |
| 76                 | 0,141       |
| 90                 | 0,167       |
| 93                 | 0,190       |
| 98                 | 0,138       |
| 100                | 0,145       |
| 103                | 0,160       |
| 125                | 1,110       |
| 127                | 0,155       |
| 151                | 0,12        |
| 153                | 0,143       |
| 162                | 0,137       |
| 164                | ND          |
| 201                | 0,15        |
| 205                | 0,160       |
| 207                | 0,144       |
| 253                | 0,144       |
| 275                | 0,14        |
| 277                | 0,133       |
| 299                | 0,172       |
| 306                | 0,167       |
| 313                | 0,140       |
| 395                | ND          |
| 415                | 0,152       |
| 455                | 0,15        |
| 462                | 0,171       |
| 513                | 0,170       |
| 528                | 0,164       |
| 577                | ND          |
| 585                | 0,150       |
| 587                | 0,195       |
| 593                | 0,18        |
| 603                | 0,155       |
| 626                | 0,17        |
| 640                | 0,132       |
| 654                | 0,18        |
| 658                | 0,145       |
| 661                | 0,15        |
| 685                | 0,160       |
| 695                | 0,130       |
| 721                | 0,142       |
| 731                | 0,148       |
| 758                | 0,136       |
| 797                | 0,145       |

Grafico 5: bitertanolo

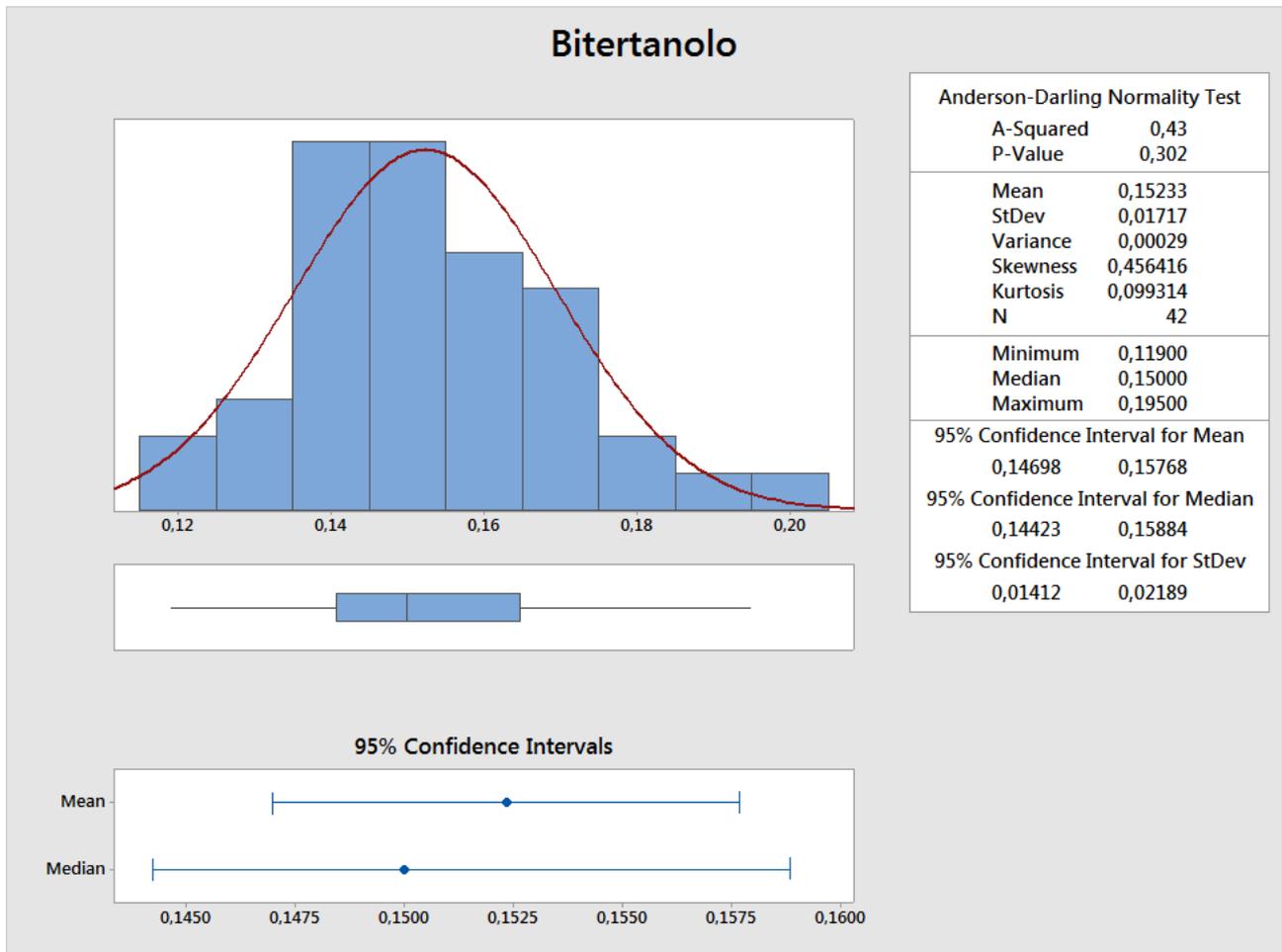
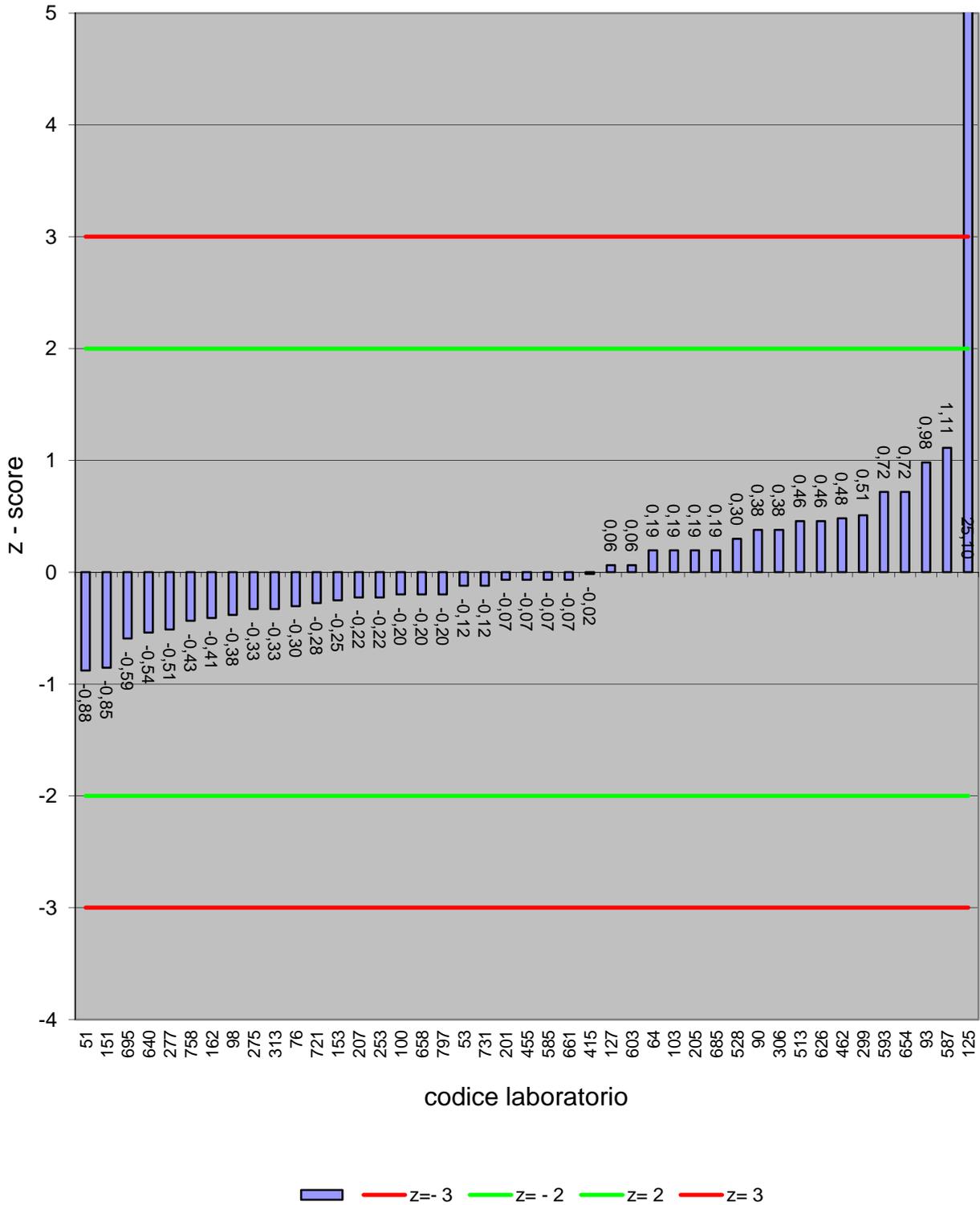


Grafico 6: bitertanolo - z-score



**Tabella 15: risultati clorantranilipolo**

| <b>codice laboratorio</b> | <b>clorantranilipolo</b> |
|---------------------------|--------------------------|
| 51                        | 0,168                    |
| 53                        | 0,154                    |
| 64                        | 0,144                    |
| 76                        | 0,144                    |
| 90                        | 0,162                    |
| 93                        | 0,165                    |
| 98                        | 0,150                    |
| 100                       | 0,163                    |
| 103                       | ND                       |
| 125                       | ND                       |
| 127                       | 0,164                    |
| 151                       | 0,14                     |
| 153                       | 0,146                    |
| 162                       | 0,159                    |
| 164                       | 0,172                    |
| 201                       | 0,16                     |
| 205                       | 0,163                    |
| 207                       | 0,147                    |
| 253                       | 0,186                    |
| 275                       | 0,16                     |
| 277                       | 0,140                    |
| 299                       | 0,168                    |
| 306                       | 0,162                    |
| 313                       | 0,170                    |
| 395                       | ND                       |
| 415                       | 0,152                    |
| 455                       | ND                       |
| 462                       | 0,175                    |
| 513                       | 0,170                    |
| 528                       | 0,325                    |
| 577                       | 0,146                    |
| 585                       | 0,160                    |
| 587                       | 0,147                    |
| 593                       | 0,15                     |
| 603                       | 0,160                    |
| 626                       | 0,15                     |
| 640                       | 0,145                    |
| 654                       | 0,18                     |
| 658                       | 0,153                    |
| 661                       | 0,15                     |
| 685                       | 0,165                    |
| 695                       | 0,153                    |
| 721                       | 0,148                    |
| 731                       | 0,280                    |
| 758                       | 0,160                    |
| 797                       | 0,150                    |

Grafico 7: clorantranilipolo

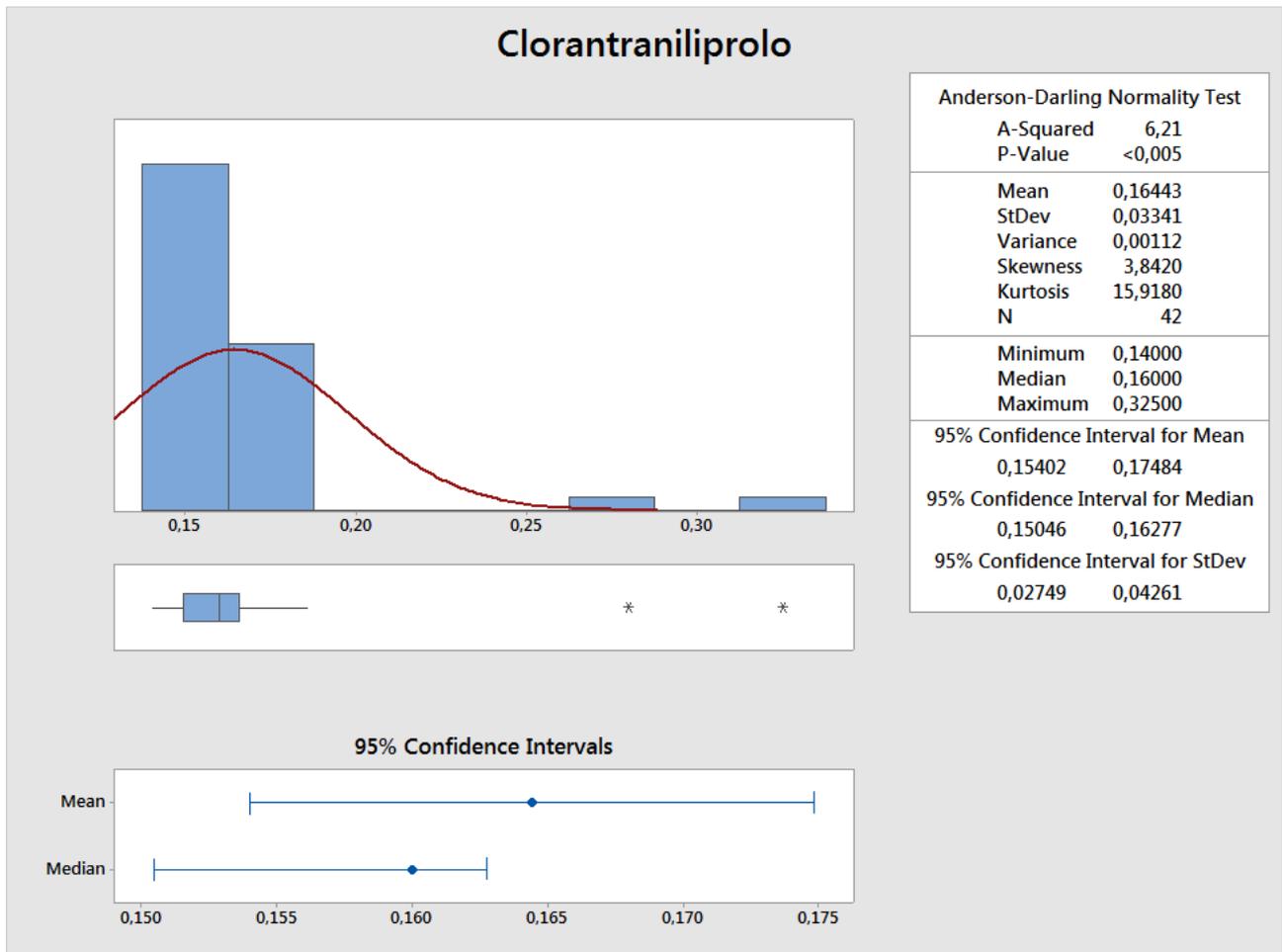
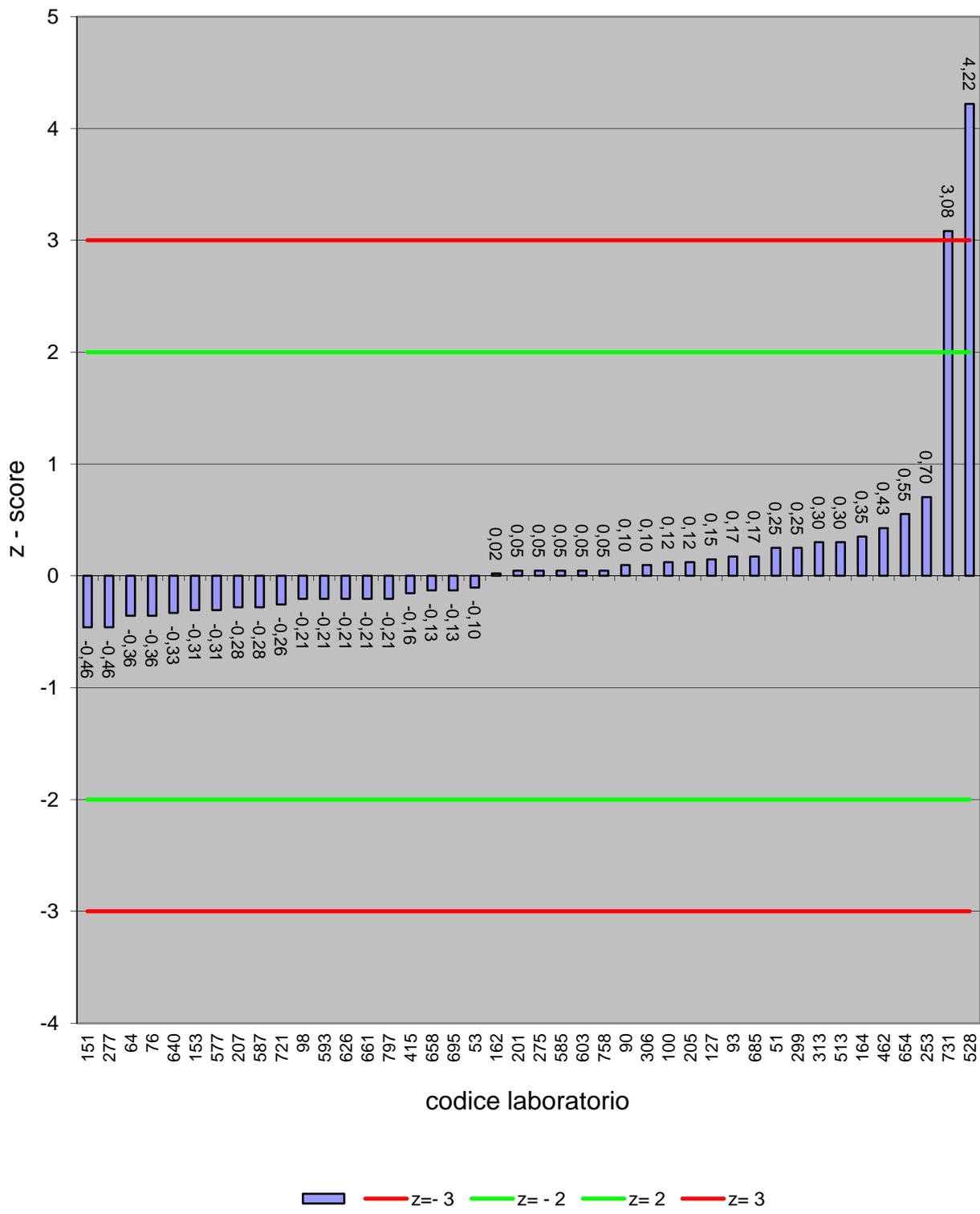


Grafico 8: clorantraniliprola - z-score



**Tabella 16: risultati fostiazato**

| <b>codice laboratorio</b> | <b>fostiazato</b> |
|---------------------------|-------------------|
| 51                        | 0,034             |
| 53                        | 0,035             |
| 64                        | 0,0261            |
| 76                        | 0,0500            |
| 90                        | 0,036             |
| 93                        | 0,044             |
| 98                        | 0,037             |
| 100                       | 0,0290            |
| 103                       | ND                |
| 125                       | ND                |
| 127                       | 0,034             |
| 151                       | 0,032             |
| 153                       | 0,030             |
| 162                       | 0,042             |
| 164                       | 0,041             |
| 201                       | 0,035             |
| 205                       | 0,031             |
| 207                       | 0,0352            |
| 253                       | 0,025             |
| 275                       | 0,035             |
| 277                       | 0,032             |
| 299                       | ND                |
| 306                       | 0,036             |
| 313                       | 0,034             |
| 395                       | ND                |
| 415                       | 0,035             |
| 455                       | ND                |
| 462                       | 0,0394            |
| 513                       | 0,070             |
| 528                       | 0,022             |
| 577                       | ND                |
| 585                       | 0,035             |
| 587                       | ND                |
| 593                       | 0,043             |
| 603                       | 0,0360            |
| 626                       | 0,029             |
| 640                       | 0,0352            |
| 654                       | 0,04              |
| 658                       | 0,0374            |
| 661                       | 0,034             |
| 685                       | 0,038             |
| 695                       | ND                |
| 721                       | 0,035             |
| 731                       | 0,022             |
| 758                       | 0,035             |
| 797                       | 0,032             |

Grafico 9: fostiazato

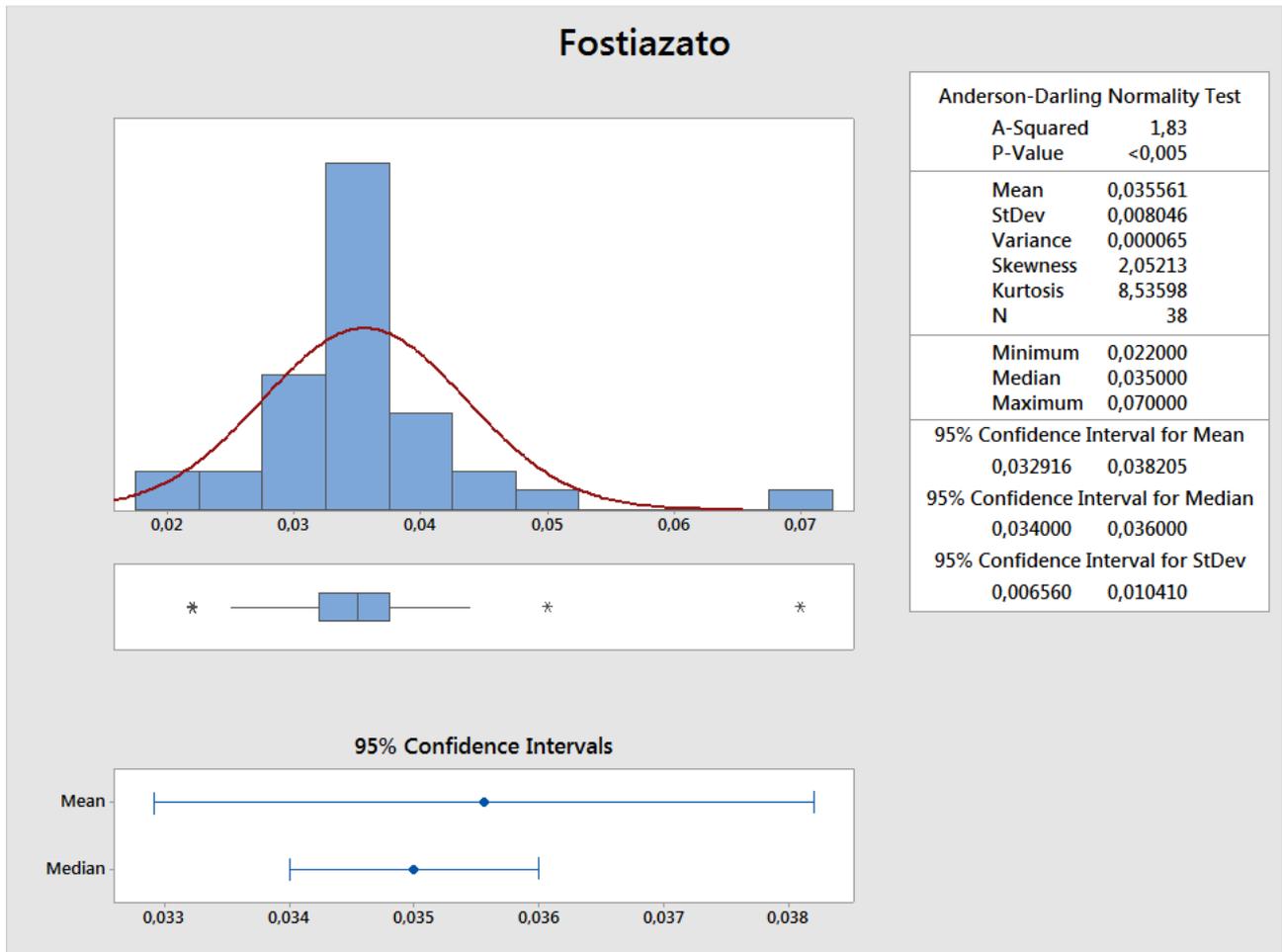
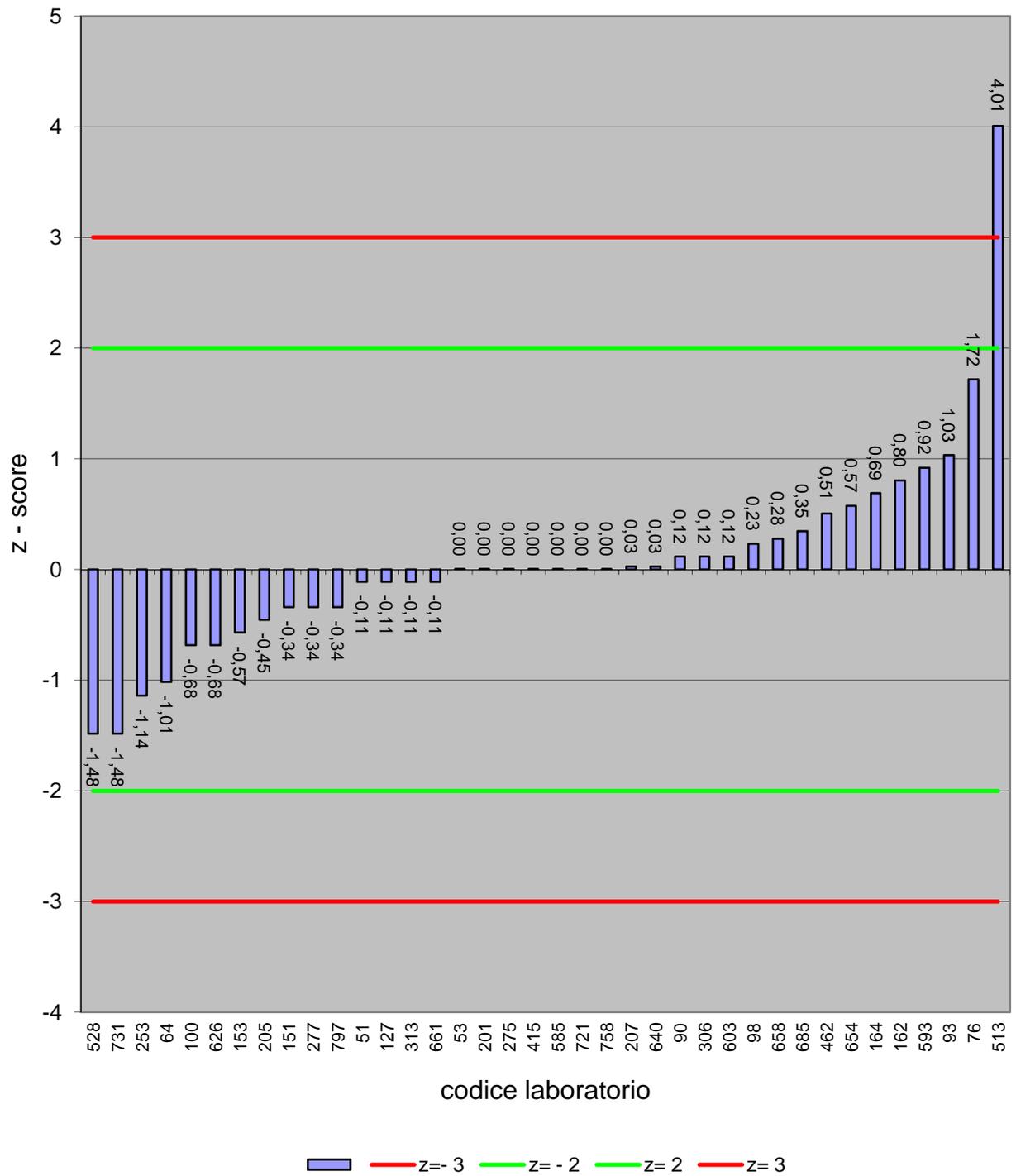


Grafico 10: fostiazato - z-score



**Tabella 17: risultati imidacloprid**

| <b>codice laboratorio</b> | <b>imidacloprid</b> |
|---------------------------|---------------------|
| 51                        | 0,081               |
| 53                        | 0,067               |
| 64                        | 0,0642              |
| 76                        | 0,0810              |
| 90                        | 0,075               |
| 93                        | 0,075               |
| 98                        | 0,070               |
| 100                       | 0,0670              |
| 103                       | 0,046               |
| 125                       | 0,068               |
| 127                       | 0,071               |
| 151                       | 0,059               |
| 153                       | 0,073               |
| 162                       | 0,074               |
| 164                       | 0,079               |
| 201                       | 0,075               |
| 205                       | 0,080               |
| 207                       | 0,0651              |
| 253                       | 0,081               |
| 275                       | 0,072               |
| 277                       | 0,070               |
| 299                       | 0,075               |
| 306                       | 0,071               |
| 313                       | 0,068               |
| 395                       | 0,080               |
| 415                       | 0,076               |
| 455                       | 0,085               |
| 462                       | 0,0784              |
| 513                       | 0,074               |
| 528                       | 0,053               |
| 577                       | 0,0672              |
| 585                       | 0,075               |
| 587                       | 0,089               |
| 593                       | 0,086               |
| 603                       | 0,0800              |
| 626                       | 0,091               |
| 640                       | 0,0701              |
| 654                       | 0,08                |
| 658                       | 0,0695              |
| 661                       | 0,075               |
| 685                       | 0,088               |
| 695                       | 0,065               |
| 721                       | 0,077               |
| 731                       | 0,051               |
| 758                       | 0,075               |
| 797                       | 0,08                |

Grafico 11: imidacloprid

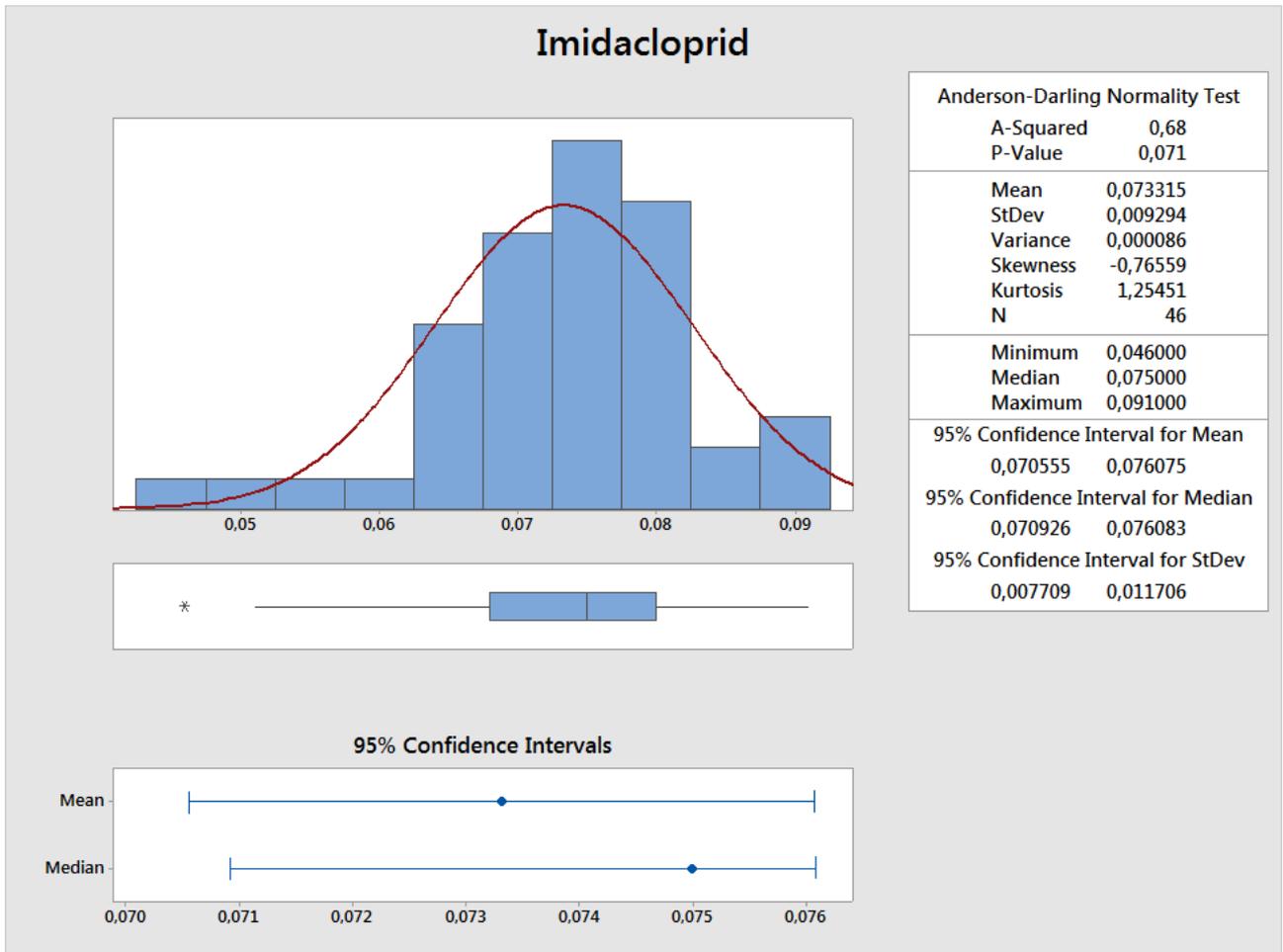
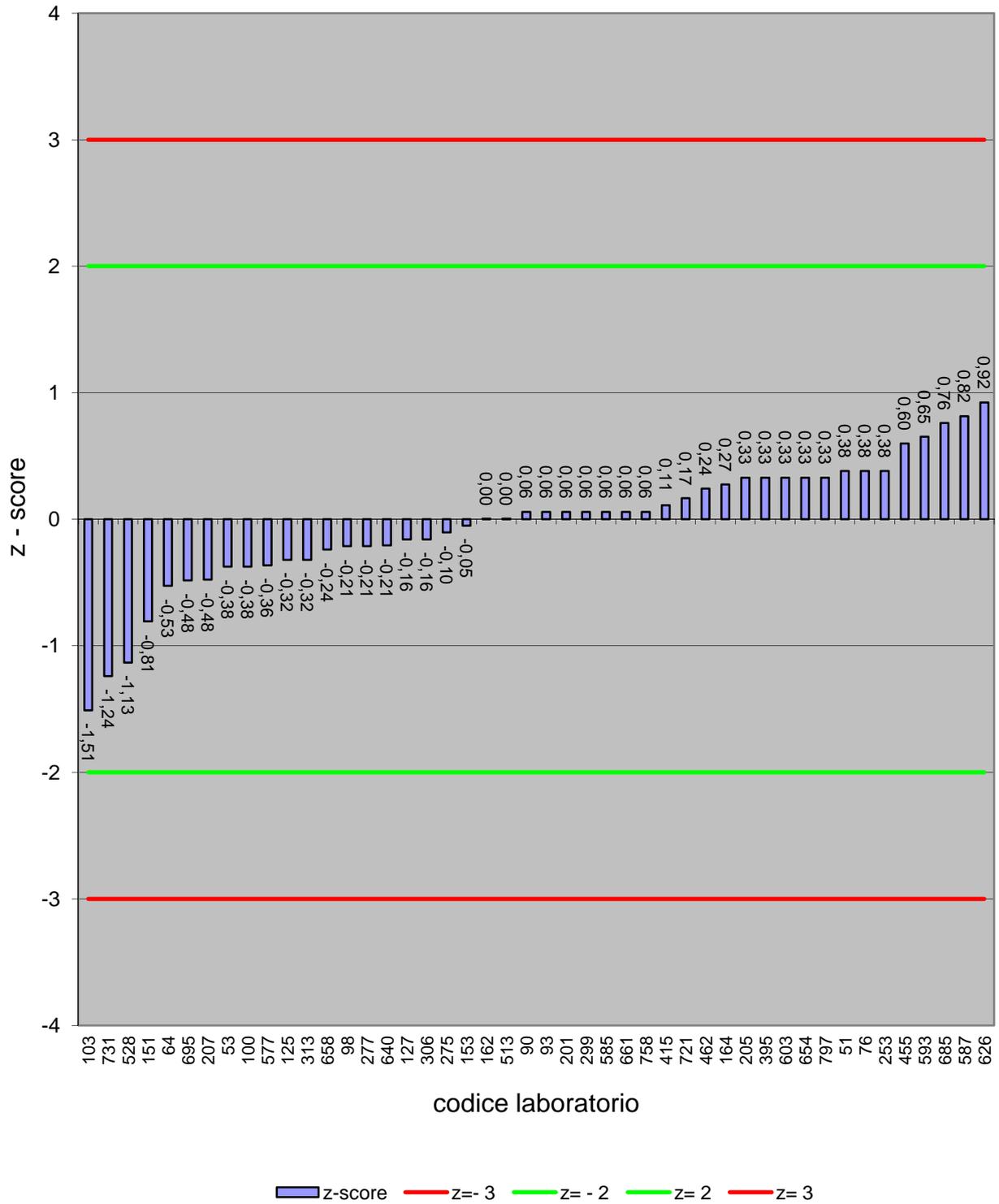


Grafico 12: imidacloprid - z-score



**Tabella 18: risultati metaflumizone**

| <b>codice laboratorio</b> | <b>metaflumizone</b> |
|---------------------------|----------------------|
| 51                        | 0,071                |
| 53                        | 0,066                |
| 64                        | 0,0700               |
| 76                        | ND                   |
| 90                        | 0,055                |
| 93                        | 0,073                |
| 98                        | 0,058                |
| 100                       | 0,0440               |
| 103                       | ND                   |
| 125                       | ND                   |
| 127                       | 0,057                |
| 151                       | 0,052                |
| 153                       | 0,068                |
| 162                       | 0,051                |
| 164                       | 0,077                |
| 201                       | 0,072                |
| 205                       | 0,070                |
| 207                       | 0,0644               |
| 253                       | 0,066                |
| 275                       | 0,066                |
| 277                       | 0,060                |
| 299                       | 0,069                |
| 306                       | 0,073                |
| 313                       | 0,042                |
| 395                       | 0,071                |
| 415                       | 0,078                |
| 455                       | ND                   |
| 462                       | 0,0750               |
| 513                       | 0,064                |
| 528                       | ND                   |
| 577                       | 0,0462               |
| 585                       | 0,072                |
| 587                       | 0,086                |
| 593                       | 0,074                |
| 603                       | 0,0650               |
| 626                       | 0,076                |
| 640                       | 0,0650               |
| 654                       | 0,09                 |
| 658                       | 0,0695               |
| 661                       | 0,078                |
| 685                       | 0,073                |
| 695                       | 0,050                |
| 721                       | 0,078                |
| 731                       | 0,056                |
| 758                       | 0,060                |
| 797                       | 0,075                |

Grafico 13: metaflumizone

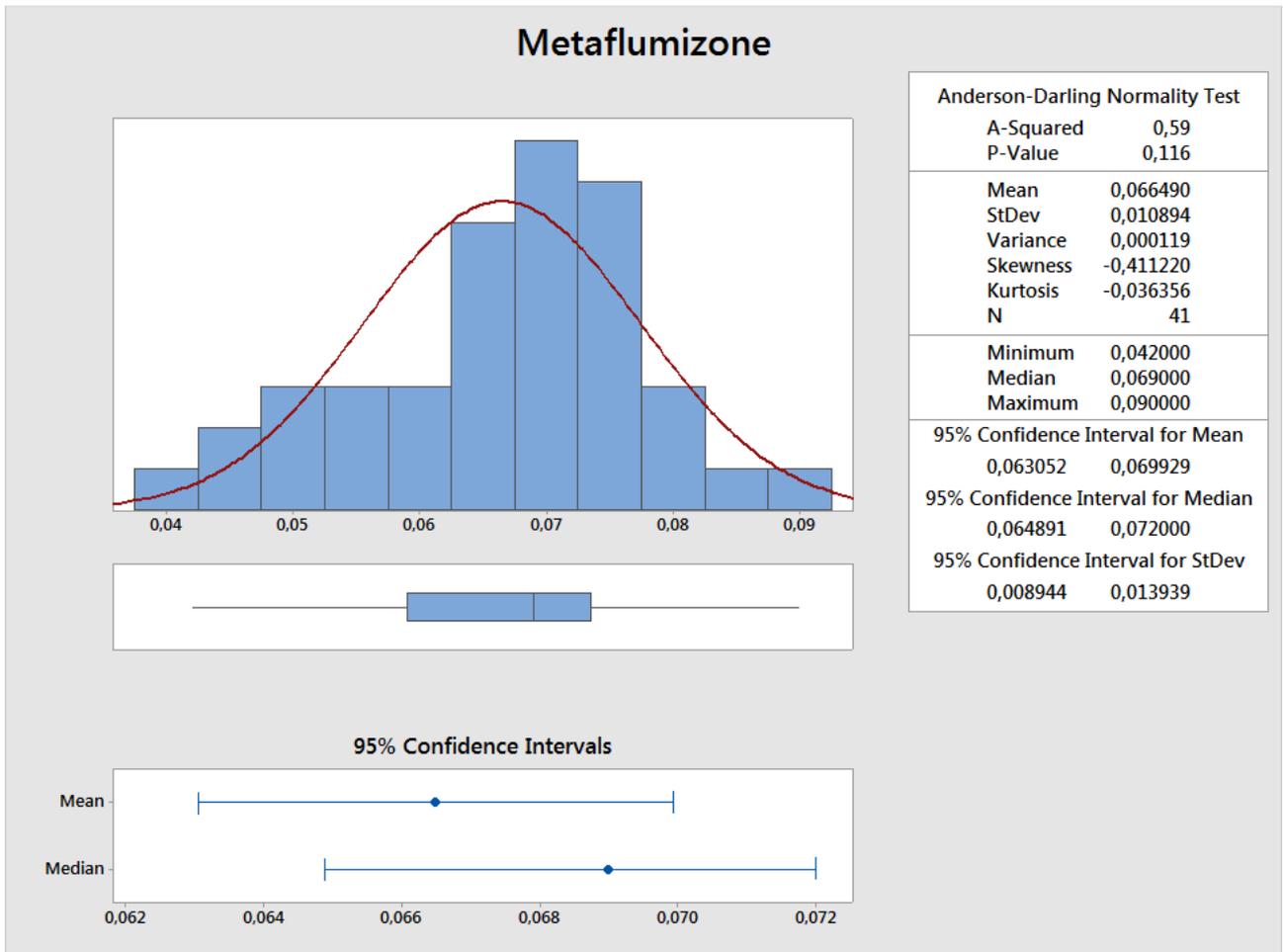
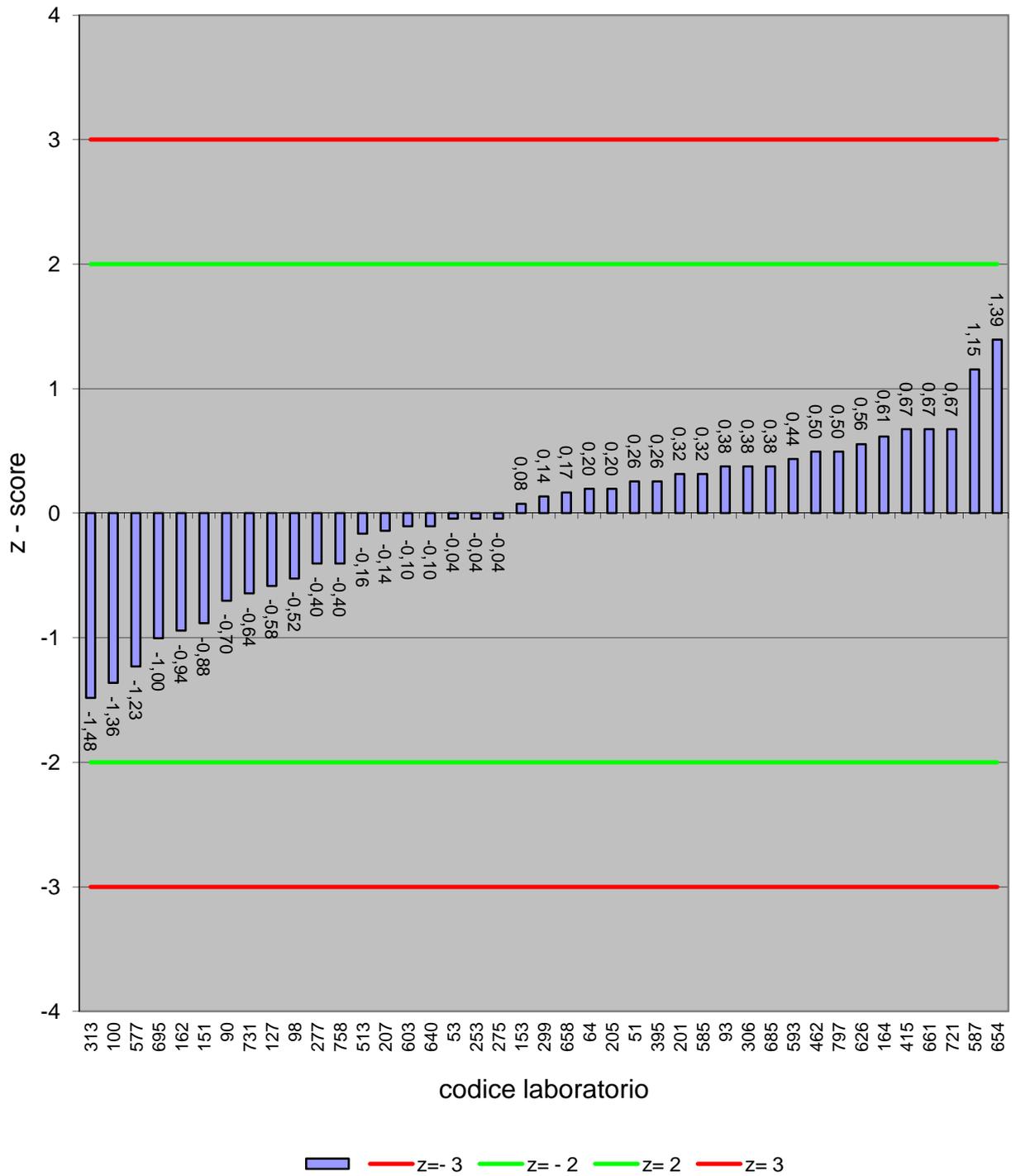


Grafico 14: metaflumizone - z-score



**Tabella 19: risultati pirimetanil**

| <b>codice laboratorio</b> | <b>pirimetanil</b> |
|---------------------------|--------------------|
| 51                        | 0,697              |
| 53                        | 0,738              |
| 64                        | 0,700              |
| 76                        | 0,0640             |
| 90                        | 0,665              |
| 93                        | 0,759              |
| 98                        | 0,685              |
| 100                       | 0,739              |
| 103                       | 0,400              |
| 125                       | 0,753              |
| 127                       | 0,724              |
| 151                       | 0,71               |
| 153                       | 0,687              |
| 162                       | 0,689              |
| 164                       | 0,848              |
| 201                       | 0,68               |
| 205                       | 0,605              |
| 207                       | 0,715              |
| 253                       | 0,620              |
| 275                       | 0,68               |
| 277                       | 0,685              |
| 299                       | 0,735              |
| 306                       | 0,713              |
| 313                       | 0,740              |
| 395                       | 0,603              |
| 415                       | 0,630              |
| 455                       | 0,65               |
| 462                       | 0,657              |
| 513                       | 0,650              |
| 528                       | 0,505              |
| 577                       | 0,495              |
| 585                       | 0,675              |
| 587                       | 0,650              |
| 593                       | 0,71               |
| 603                       | 0,736              |
| 626                       | 0,57               |
| 640                       | 0,694              |
| 654                       | 0,75               |
| 658                       | 0,669              |
| 661                       | 0,65               |
| 685                       | 0,590              |
| 695                       | 0,671              |
| 721                       | 0,706              |
| 731                       | 0,610              |
| 758                       | 0,720              |
| 797                       | 0,70               |

Grafico 15: pirimetanil

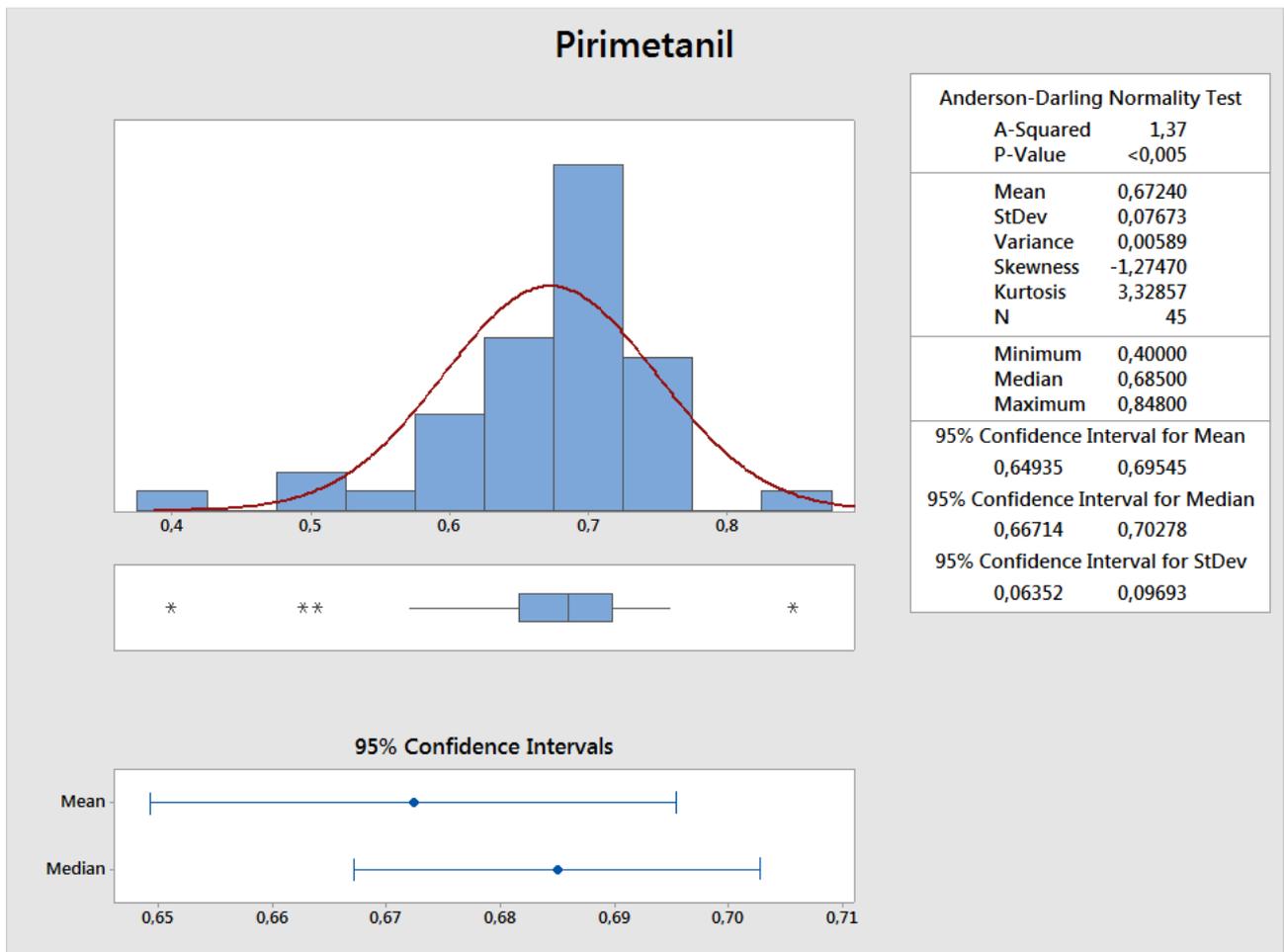
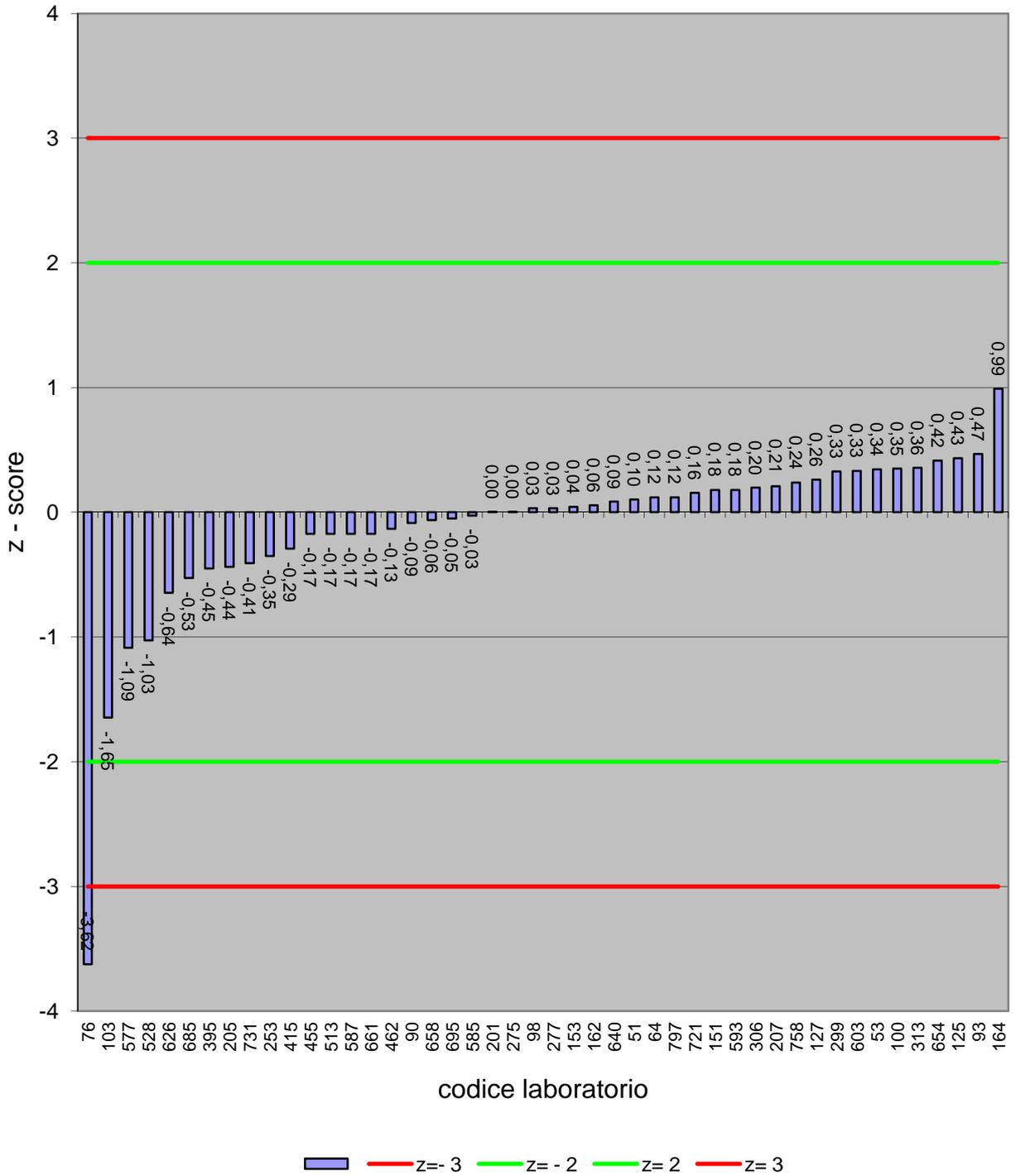


Grafico 16: pirimetanil - z-score



**Tabella 20: risultati tiodicarb**

| <b>codice laboratorio</b> | <b>tiodicarb</b> |
|---------------------------|------------------|
| 51                        | 0,042            |
| 53                        | 0,045            |
| 64                        | 0,0409           |
| 76                        | 0,0510           |
| 90                        | 0,063            |
| 93                        | 0,045            |
| 98                        | 0,045            |
| 100                       | 0,0390           |
| 103                       | ND               |
| 125                       | ND               |
| 127                       | 0,043            |
| 151                       | 0,044            |
| 153                       | 0,050            |
| 162                       | 0,043            |
| 164                       | 0,050            |
| 201                       | 0,045            |
| 205                       | 0,045            |
| 207                       | 0,0432           |
| 253                       | 0,062            |
| 275                       | 0,043            |
| 277                       | 0,038            |
| 299                       | ND               |
| 306                       | 0,047            |
| 313                       | 0,042            |
| 395                       | 0,061            |
| 415                       | 0,044            |
| 455                       | 0,042            |
| 462                       | 0,0743           |
| 513                       | 0,038            |
| 528                       | 0,112            |
| 577                       | 0,0534           |
| 585                       | 0,044            |
| 587                       | 0,080            |
| 593                       | 0,054            |
| 603                       | 0,0420           |
| 626                       | 0,06             |
| 640                       | 0,0473           |
| 654                       | 0,05             |
| 658                       | 0,0485           |
| 661                       | 0,040            |
| 685                       | 0,050            |
| 695                       | 0,046            |
| 721                       | 0,046            |
| 731                       | 0,145            |
| 758                       | 0,045            |
| 797                       | 0,05             |

Grafico 17: Tiodicarb

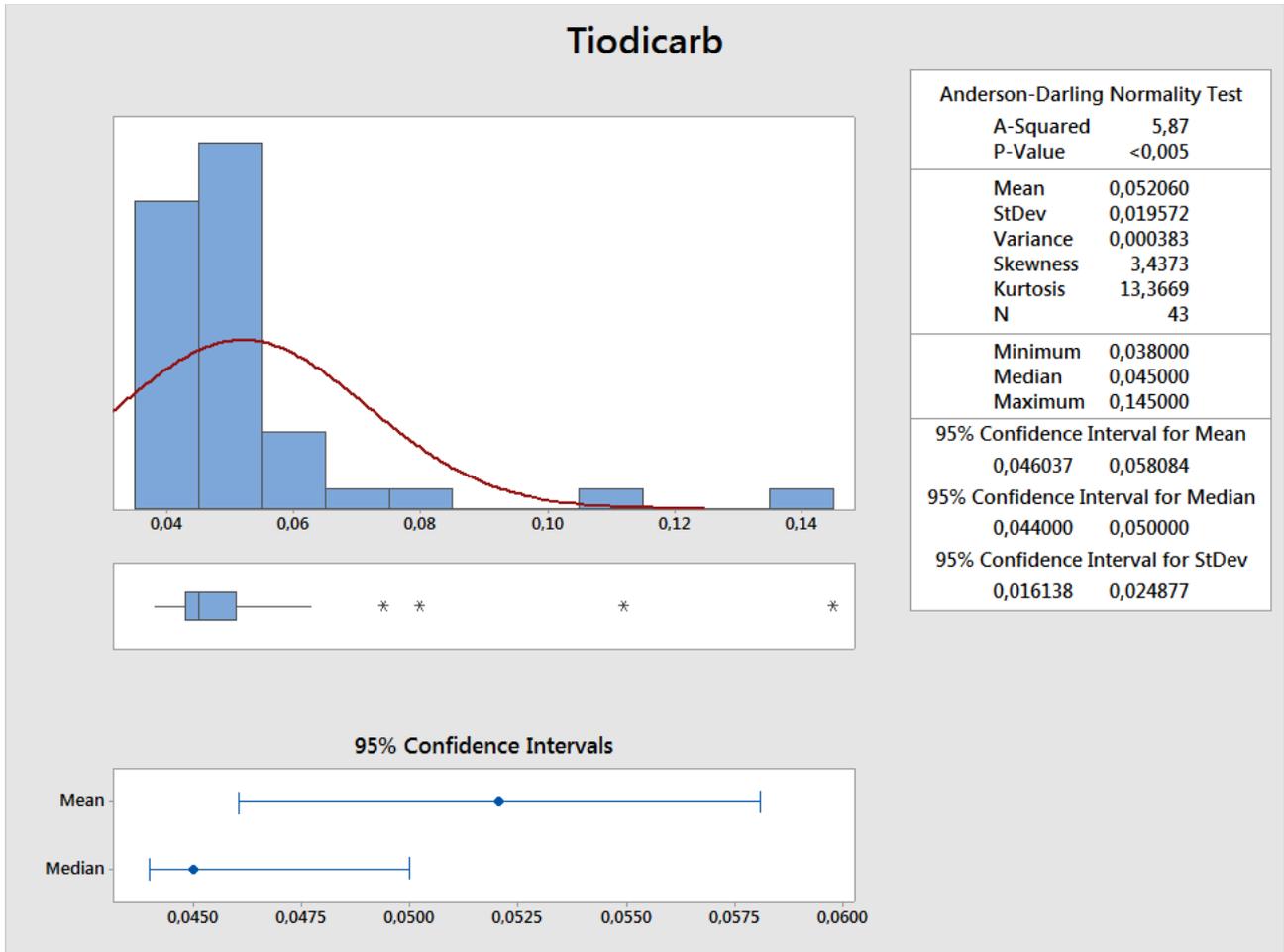
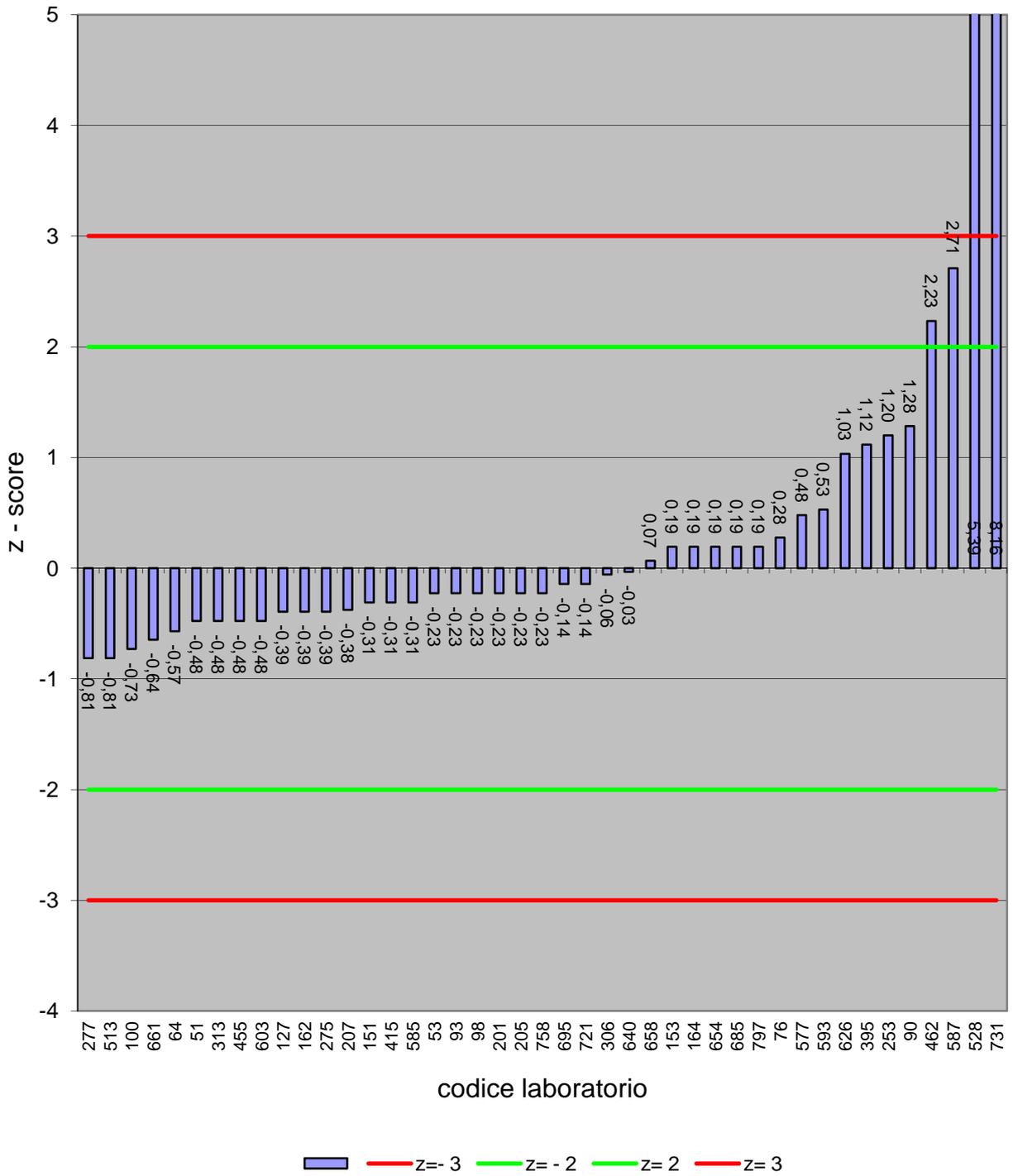


Grafico 18: Tiodicarb - z-score



Di seguito sono riportate le tabelle: Tabella 21: riassunto giudizi, consente una valutazione complessiva sull'intero test, Tabella 22: rappresentazione risultati attraverso z-score, consente una valutazione per sostanza attiva, Tabella 23: AZ2 tiene in considerazione il numero dei parametri riscontrati nel test e delle sostanze attive non addizionate.

**Tabella 21: riassunto giudizi**

| <i>Riassunto dei giudizi</i> | <i>AZ<sup>2</sup></i> |       |
|------------------------------|-----------------------|-------|
|                              | n° lab                | % lab |
| Soddisfacente                | 41                    | 89,1  |
| Discutibile                  | 2                     | 4,4   |
| Non soddisfacente            | 3                     | 6,5   |
| <i>Totale laboratori</i>     | 46                    | 100,0 |

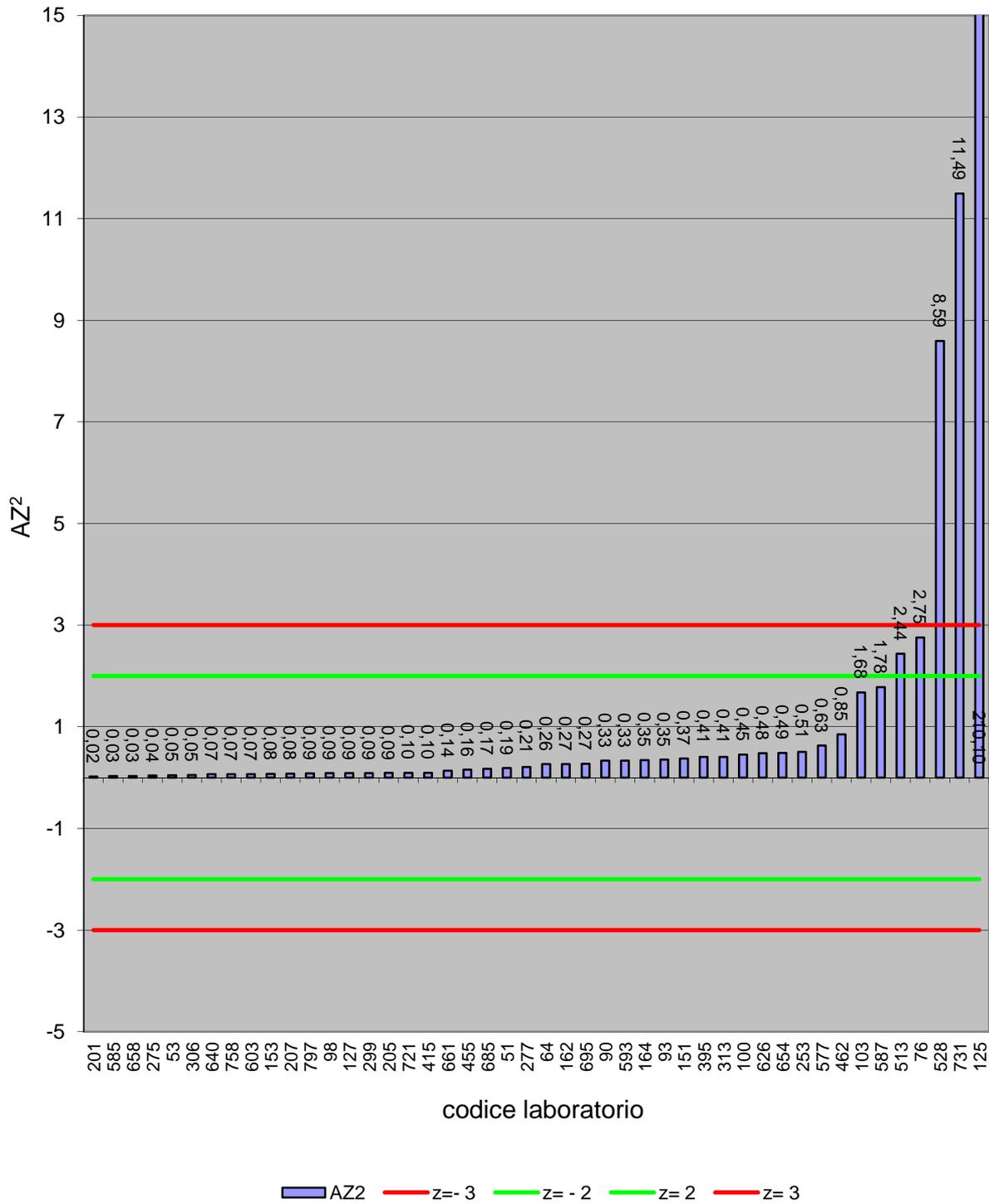
**Tabella 22: rappresentazione risultati attraverso z-score**

| Sostanze attive    | Tot        | Soddisfacente |     | Discutibile   |   | Non Soddisfacente |   |
|--------------------|------------|---------------|-----|---------------|---|-------------------|---|
|                    | s.a.       | z   ≤ 2       |     | 2 <   z   ≤ 3 |   | z   > 3           |   |
|                    | analizzati | n°            | %   | n°            | % | n°                | % |
| bitertanolo        | 43         | 42            | 98  | 0             | 0 | 1                 | 2 |
| clorantraniliprolo | 42         | 40            | 95  | 0             | 0 | 2                 | 5 |
| fostiazato         | 38         | 37            | 97  | 0             | 0 | 1                 | 3 |
| imidacloprid       | 46         | 46            | 100 | 0             | 0 | 0                 | 0 |
| metaflumizone      | 41         | 41            | 100 | 0             | 0 | 0                 | 0 |
| pirimetanil        | 46         | 45            | 98  | 0             | 0 | 1                 | 2 |
| tiodicarb          | 43         | 39            | 91  | 2             | 5 | 2                 | 5 |

Tabella 23: AZ<sup>2</sup>

| Laboratorio | m | bitertanolo | clorantraniliprololo | fostiazato | imidacloprid | metaflumizone | pirimetanil | tiodicarb | AZ <sup>2</sup> | Giudizio    |
|-------------|---|-------------|----------------------|------------|--------------|---------------|-------------|-----------|-----------------|-------------|
| 51          | 7 | -0,88       | 0,25                 | -0,11      | 0,38         | 0,26          | 0,10        | -0,48     | 0,19            | Soddisf     |
| 53          | 7 | -0,12       | -0,10                | 0,00       | -0,38        | -0,04         | 0,34        | -0,23     | 0,05            | Soddisf     |
| 64          | 7 | 0,19        | -0,36                | -1,01      | -0,53        | 0,20          | 0,12        | -0,57     | 0,26            | Soddisf     |
| 76          | 6 | -0,30       | -0,36                | 1,72       | 0,38         |               | -3,62       | 0,28      | 2,75            | Discut      |
| 90          | 7 | 0,38        | 0,10                 | 0,12       | 0,06         | -0,70         | -0,09       | 1,28      | 0,33            | Soddisf     |
| 93          | 7 | 0,98        | 0,17                 | 1,03       | 0,06         | 0,38          | 0,47        | -0,23     | 0,35            | Soddisf     |
| 98          | 7 | -0,38       | -0,21                | 0,23       | -0,21        | -0,52         | 0,03        | -0,23     | 0,09            | Soddisf     |
| 100         | 7 | -0,20       | 0,12                 | -0,68      | -0,38        | -1,36         | 0,35        | -0,73     | 0,45            | Soddisf     |
| 103         | 3 | 0,19        |                      |            | -1,51        |               | -1,65       |           | 1,68            | Soddisf     |
| 125         | 3 | 25,10       |                      |            | -0,32        |               | 0,43        |           | 210,10          | Non Soddisf |
| 127         | 7 | 0,06        | 0,15                 | -0,11      | -0,16        | -0,58         | 0,26        | -0,39     | 0,09            | Soddisf     |
| 151         | 7 | -0,85       | -0,46                | -0,34      | -0,81        | -0,88         | 0,18        | -0,31     | 0,37            | Soddisf     |
| 153         | 7 | -0,25       | -0,31                | -0,57      | -0,05        | 0,08          | 0,04        | 0,19      | 0,08            | Soddisf     |
| 162         | 7 | -0,41       | 0,02                 | 0,80       | 0,00         | -0,94         | 0,06        | -0,39     | 0,27            | Soddisf     |
| 164         | 6 |             | 0,35                 | 0,69       | 0,27         | 0,61          | 0,99        | 0,19      | 0,35            | Soddisf     |
| 201         | 7 | -0,07       | 0,05                 | 0,00       | 0,06         | 0,32          | 0,00        | -0,23     | 0,02            | Soddisf     |
| 205         | 7 | 0,19        | 0,12                 | -0,45      | 0,33         | 0,20          | -0,44       | -0,23     | 0,09            | Soddisf     |
| 207         | 7 | -0,22       | -0,28                | 0,03       | -0,48        | -0,14         | 0,21        | -0,38     | 0,08            | Soddisf     |
| 253         | 7 | -0,22       | 0,70                 | -1,14      | 0,38         | -0,04         | -0,35       | 1,20      | 0,51            | Soddisf     |
| 275         | 7 | -0,33       | 0,05                 | 0,00       | -0,10        | -0,04         | 0,00        | -0,39     | 0,04            | Soddisf     |
| 277         | 7 | -0,51       | -0,46                | -0,34      | -0,21        | -0,40         | 0,03        | -0,81     | 0,21            | Soddisf     |
| 299         | 5 | 0,51        | 0,25                 |            | 0,06         | 0,14          | 0,33        |           | 0,09            | Soddisf     |
| 306         | 7 | 0,38        | 0,10                 | 0,12       | -0,16        | 0,38          | 0,20        | -0,06     | 0,05            | Soddisf     |
| 313         | 7 | -0,33       | 0,30                 | -0,11      | -0,32        | -1,48         | 0,36        | -0,48     | 0,41            | Soddisf     |
| 395         | 4 |             |                      |            | 0,33         | 0,26          | -0,45       | 1,12      | 0,41            | Soddisf     |
| 415         | 7 | -0,02       | -0,16                | 0,00       | 0,11         | 0,67          | -0,29       | -0,31     | 0,10            | Soddisf     |
| 455         | 4 | -0,07       |                      |            | 0,60         |               | -0,17       | -0,48     | 0,16            | Soddisf     |
| 462         | 7 | 0,48        | 0,43                 | 0,51       | 0,24         | 0,50          | -0,13       | 2,23      | 0,85            | Soddisf     |
| 513         | 7 | 0,46        | 0,30                 | 4,01       | 0,00         | -0,16         | -0,17       | -0,81     | 2,44            | Discut      |
| 528         | 6 | 0,30        | 4,22                 | -1,48      | -1,13        |               | -1,03       | 5,39      | 8,59            | Non Soddisf |
| 577         | 5 |             | -0,31                |            | -0,36        | -1,23         | -1,09       | 0,48      | 0,63            | Soddisf     |
| 585         | 7 | -0,07       | 0,05                 | 0,00       | 0,06         | 0,32          | -0,03       | -0,31     | 0,03            | Soddisf     |
| 587         | 6 | 1,11        | -0,28                |            | 0,82         | 1,15          | -0,17       | 2,71      | 1,78            | Soddisf     |
| 593         | 7 | 0,72        | -0,21                | 0,92       | 0,65         | 0,44          | 0,18        | 0,53      | 0,33            | Soddisf     |
| 603         | 7 | 0,06        | 0,05                 | 0,12       | 0,33         | -0,10         | 0,33        | -0,48     | 0,07            | Soddisf     |
| 626         | 7 | 0,46        | -0,21                | -0,68      | 0,92         | 0,56          | -0,64       | 1,03      | 0,48            | Soddisf     |
| 640         | 7 | -0,54       | -0,33                | 0,03       | -0,21        | -0,10         | 0,09        | -0,03     | 0,07            | Soddisf     |
| 654         | 7 | 0,72        | 0,55                 | 0,57       | 0,33         | 1,39          | 0,42        | 0,19      | 0,49            | Soddisf     |
| 658         | 7 | -0,20       | -0,13                | 0,28       | -0,24        | 0,17          | -0,06       | 0,07      | 0,03            | Soddisf     |
| 661         | 7 | -0,07       | -0,21                | -0,11      | 0,06         | 0,67          | -0,17       | -0,64     | 0,14            | Soddisf     |
| 685         | 7 | 0,19        | 0,17                 | 0,35       | 0,76         | 0,38          | -0,53       | 0,19      | 0,17            | Soddisf     |
| 695         | 6 | -0,59       | -0,13                |            | -0,48        | -1,00         | -0,05       | -0,14     | 0,27            | Soddisf     |
| 721         | 7 | -0,28       | -0,26                | 0,00       | 0,17         | 0,67          | 0,16        | -0,14     | 0,10            | Soddisf     |
| 731         | 7 | -0,12       | 3,08                 | -1,48      | -1,24        | -0,64         | -0,41       | 8,16      | 11,49           | Non Soddisf |
| 758         | 7 | -0,43       | 0,05                 | 0,00       | 0,06         | -0,40         | 0,24        | -0,23     | 0,07            | Soddisf     |
| 797         | 7 | -0,20       | -0,21                | -0,34      | 0,33         | 0,50          | 0,12        | 0,19      | 0,09            | Soddisf     |

Grafico 19: AZ2



#### 14. Errori Quali-Quantitativi

Nessun laboratorio ha riscontrato sostanze attive non addizionate al campione test.

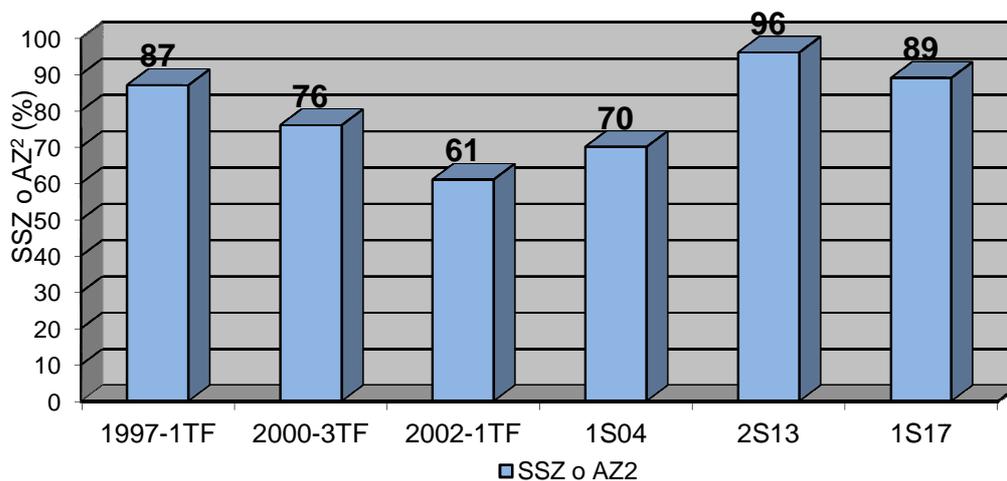
#### 15. Confronto con altri test

La matrice "mele" è stata impiegata in altri precedenti test.

**Tabella 24: performance per test con uguale matrice**

| codice test | matrice     | lab. partecipanti | Lab con SSZ o AZ <sup>2</sup> soddisf. |           |
|-------------|-------------|-------------------|--|-----------|
|             |             | n°                | n°                                     | %         |
| 1997-1TF    | mele        | 15                | 13                                     | 87        |
| 2000-3TF    | mele        | 41                | 31                                     | 76        |
| 2002-1TF    | mele        | 59                | 36                                     | 61        |
| 1S04        | mele        | 53                | 37                                     | 70        |
| 2S13        | mele        | 50                | 45                                     | 96        |
| <b>1S17</b> | <b>mele</b> | <b>46</b>         | <b>41</b>                              | <b>89</b> |

**Grafico 20: confronto SSZ o AZ<sup>2</sup> per matrici uguali**



Si riscontrano sostanze attive uguali a quelle impiegati nella prima sessione del 2017 nei seguenti test:

**Tabella 25: confronto parametri comuni**

| <i>Codice Test</i> | <i>Matrice</i> | <i>Parametri</i> |                      |            |              |               |             |           |
|--------------------|----------------|------------------|----------------------|------------|--------------|---------------|-------------|-----------|
| 2S99               | zucchini       | bitertanolo      |                      |            |              |               |             |           |
| 3S13               | pesche         | bitertanolo      | clorantraniliprololo |            |              |               |             |           |
| 3S15               | pomodori       |                  |                      | fostiazato |              |               |             |           |
| 3S98               | pere           |                  |                      |            | imidacloprid |               |             |           |
| 2S08               | pomodori       |                  |                      |            | imidacloprid |               |             |           |
| 2S11               | pesche         |                  |                      |            | imidacloprid |               |             |           |
| 1S11               | pere           |                  |                      |            |              | metaflumizone |             |           |
| 2S98               | pomodori       |                  |                      |            |              |               | pirimetanil |           |
| 1S00               | pomodori       |                  |                      |            |              |               | pirimetanil |           |
| 2S05               | fragole        |                  |                      |            |              |               | pirimetanil |           |
| 1S17               | mele           | bitertanolo      | clorantraniliprololo | fostiazato | imidacloprid | metaflumizone | pirimetanil | tiodicarb |

Di seguito i confronti fra risultati conseguiti nel passato, relativamente ai parametri oggetto del test e già utilizzati nella stessa matrice o in matrici differenti:

**Tabella 26: riassunto risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati**

| <b>Parametri</b>     | <b>2S99</b> | <b>3S13</b> | <b>1S17</b> |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|
| bitertanolo          | 88          | 92          | 98          |
|                      | <b>3S13</b> |             | <b>1S17</b> |
| clorantraniliprololo | 100         |             | 95          |
|                      | <b>3S15</b> |             | <b>1S17</b> |
| fostiazato           | 97          |             | 97          |
|                      | <b>3S98</b> | <b>2S08</b> | <b>2S11</b> |
| imidacloprid         | 100         | 90          | 95          |
|                      | <b>1S11</b> |             | <b>1S17</b> |
| metaflumizone        | 93          |             | 100         |
|                      | <b>2S98</b> | <b>1S00</b> | <b>2S05</b> |
| pirimetanil          | 86          | 94          | 79          |
|                      |             |             | <b>1S17</b> |
|                      |             |             | 98          |

Tabella 27: dettaglio risultati SSZ e AZ<sup>2</sup>

| codice test | matrice         | Lab. partecipanti | Lab con SSZ o AZ <sup>2</sup> soddisf. |    |
|-------------|-----------------|-------------------|--|----|
|             | tipo            | n°                | n°                                     | %  |
| 1TF-1997    | mela            | 15                | 13                                     | 87 |
| 2TF-1997    | fragola         | 21                | 18                                     | 86 |
| 3TF-1997    | pesca           | 21                | 18                                     | 86 |
| 4TF-1997    | arancia         | 22                | 19                                     | 86 |
| 1TF-1998    | actinidia       | 28                | 21                                     | 75 |
| 2TF-1998    | pomodoro        | 32                | 17                                     | 53 |
| 3TF-1998    | pere            | 30                | 21                                     | 70 |
| 1TF-1999    | actinidia       | 31                | 16                                     | 52 |
| 2TF-1999    | zucchino        | 28                | 22                                     | 79 |
| 3TF-1999    | pere            | 36                | 17                                     | 47 |
| 1TF-2000    | pomodoro        | 42                | 33                                     | 79 |
| 2TF-2000    | fragola         | 41                | 22                                     | 54 |
| 3TF-2000    | mela            | 41                | 31                                     | 76 |
| 1TF-2001    | actinidia       | 48                | 35                                     | 73 |
| 2TF-2001    | fragola         | 47                | 31                                     | 66 |
| 3TF-2001    | uva             | 51                | 35                                     | 69 |
| 1TF-2002    | mela            | 59                | 36                                     | 61 |
| 2TF-2002    | fragola         | 56                | 39                                     | 70 |
| 3TF-2002    | albicocca (*)   | 56                | 41                                     | 73 |
| 1S03        | actinidia       | 57                | 39                                     | 68 |
| 2S03 tipo 1 | pomodoro (**)   | 19                | 7                                      | 47 |
| 2S03 tipo 2 | pomodoro        | 21                | 11                                     | 69 |
| 2S03 tipo 3 | pomodoro        | 19                | 11                                     | 69 |
| 3S03        | pere            | 45                | 36                                     | 90 |
| 1S04        | mela (***)      | 53                | 37                                     | 70 |
| 2S04        | pere (i)        | 51                | 34                                     | 71 |
| 1S05        | actinidia       | 49                | 33                                     | 72 |
| 2S05        | fragola(ii)     | 56                | 40                                     | 73 |
| 3S05        | albicocca(iii)  | 57                | 39                                     | 70 |
| 1S06        | pere (iv)       | 52                | 33                                     | 63 |
| 2S06        | pesca (v)       | 54                | 44                                     | 90 |
| 1S07        | actinidia (vi)  | 54                | 37                                     | 71 |
| 2S07        | pesca(vii)      | 59                | 41                                     | 73 |
| 1S08        | pere            | 53                | 43                                     | 81 |
| 2S08        | pomodoro (viii) | 55                | 39                                     | 74 |
| 1S09        | actinidia       | 53                | 44                                     | 86 |
| 2S09        | prugne (ix)     | 53                | 43                                     | 83 |
| 1S10        | actinidia (x)   | 53                | 36                                     | 77 |
| 2S10        | pesche          | 53                | 45                                     | 87 |
| 1S11        | pere            | 51                | 37                                     | 76 |
| 2S11        | pesche          | 51                | 37                                     | 76 |
| 1S12        | actinidia       | 52                | 45                                     | 87 |
| 2S12        | pesche          | 54                | 45                                     | 85 |
| 1S13        | actinidia       | 48                | 45                                     | 94 |
| 2S13        | mele            | 50                | 45                                     | 96 |
| 3S13        | pesche (xi)     | 49                | 43                                     | 90 |
| 1S14        | cocomeri        | 48                | 43                                     | 92 |
| 2S14        | actinidia       | 48                | 45                                     | 94 |
| 3S14        | prugne          | 50                | 44                                     | 88 |
| 1S15        | actinidia (xii) | 51                | 46                                     | 92 |
| 2S15        | actinidia       | 47                | 44                                     | 98 |
| 3S15        | pomodoro        | 53                | 46                                     | 87 |
| 1S16        | zucchino (xiii) | 49                | 37                                     | 90 |
| 2S16        | carote(xiv)     | 49                | 46                                     | 94 |
| 3S16        | pere(xv)        | 47                | 42                                     | 93 |
| 1S17        | mele            | 46                | 41                                     | 89 |

(\*) : con l'esclusione dei parametri deltametrina e dimetomorf

(\*\*) : con l'esclusione del parametro indoxacarb

(\*\*\*) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. fluazinam

(i): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per le s.a. propargite e fenpropidin

(ii): con l'esclusione degli z-score superiori a 2 per le s.a. bromopropilato e fenazaquin

(iii): con l'esclusione del parametro folpet e dei laboratori con z-score superiore a 2 per le s.a. teflutrin ed exitiazox

(iv): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per le s.a. azoxistrobin e famoxadone

(v): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per le s.a. clortaloni, fenazaquin, prifenox, triadimenol, triflumuron

(vi): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. tolilfluamide

(vii): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. buprofezin

(viii): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. etofenprox

(ix): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. diazinone

(x): con l'esclusione del parametro cipermetrina

(xi): con l'esclusione del parametro clofentezina

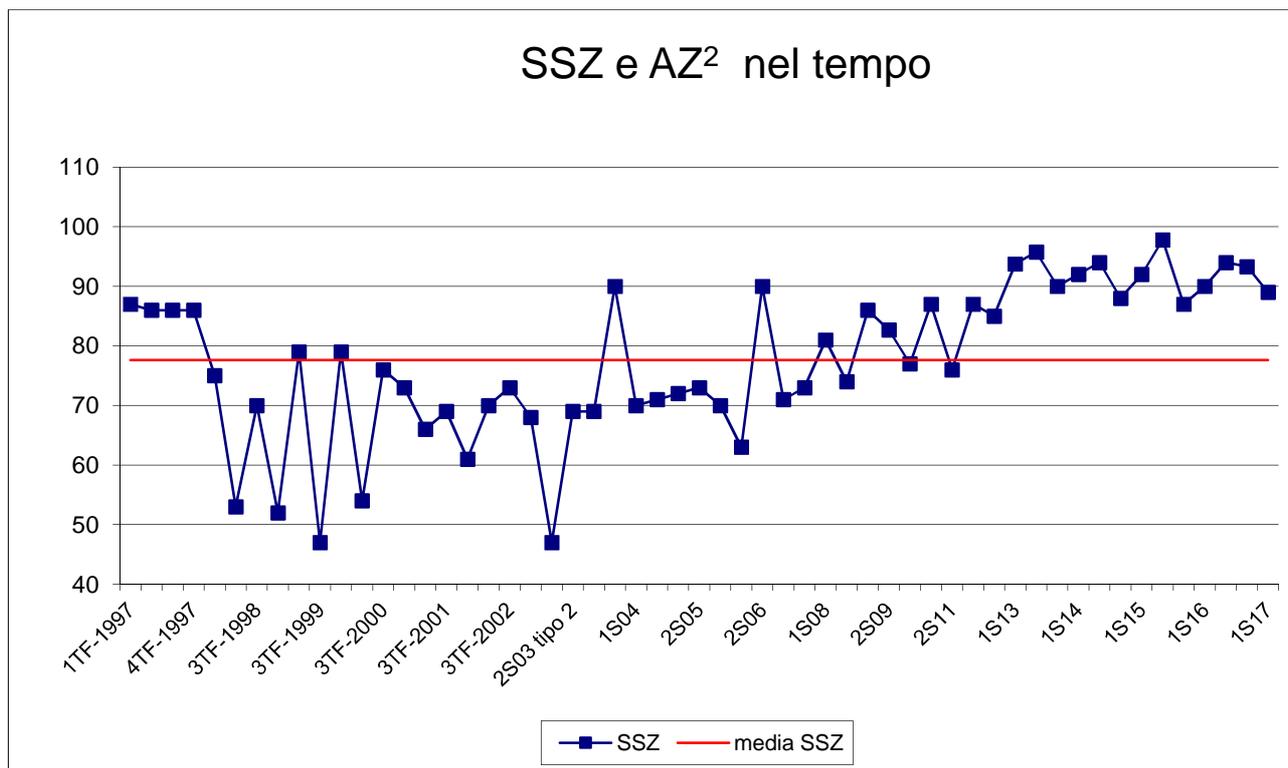
(xii): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. fenitrotion

(xiii): con l'esclusione dei parametri fenamifos e tolilfluamide

(xiv): con l'esclusione del parametro pimetozina

(xv): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. carbaril

Grafico 21: risultati nel tempo SSZ e AZ<sup>2</sup>



Il grafico mostra l'andamento nel tempo dei risultati complessivamente soddisfacenti per sessione. Fino al 2016 tale andamento e' riassunto in termini di SSZ:

$$SSZ = \sum z^2$$

dove:

$\sum z^2$  = è la somma dei quadrati dei z -score

Dal 2017 l'andamento e' riportato in termini di AZ<sup>2</sup>.

## 16. Statistica

### Errori qualitativi - falsi negativi-falsi positivi

Si definisce falso negativo una sostanza attiva presente nel test, analizzata e non rilevata, a cui corrisponde un LOQ minore del valore assegnato; viene considerata NR, corrisponde ad uno z-score pari a 5.

Si definisce falso positivo una sostanza attiva non presente nel test, ma rilevata; corrisponde ad uno z-score pari a 5.

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

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

### Valore assegnato

Data la tipologia di oggetti da valutare, è ritenuto adeguato l'approccio statistico dell' "Algoritmo A" presente nell'Annex C della ISO 13528:2015

Alla popolazione di dati dei partecipanti ottenuta per ogni sostanza attiva presente nel PT si applicano le seguenti regole:

- eliminazione dei valori anomali grossolani ovvi, come: unità di misura scorrette o utilizzo errato dei decimali;
- valutazione della distribuzione simmetrica con MINITAB 17;
- calcolo del valore assegnato utilizzando la statistica robusta, come descritto nell'Annex C della ISO13258:2005, attraverso l'algoritmo A, corrispondente alla media robusta;
- calcolo della deviazione standard "fit for purpose" corrispondente al 25% della media robusta, così come riportato nell'articolo del "*Journal of Agricultural and Food Chemistry*", 2011, 59(14), 7609-7619.

### z-score

Viene calcolato il parametro z-score attraverso la relazione matematica:

$$Z = \frac{x_i - X}{\sigma}$$

dove:

- $x_i$ : costituisce il valore riscontrato dal laboratorio per ciascuna sostanza attiva
- $X$ : rappresenta il valore di concentrazione assegnato ossia la migliore stima del valore vero dell'analita
- $\delta$  rappresenta la deviazione standard:

Lo z-score viene interpretato come segue:

|               |                 |
|---------------|-----------------|
| $ z  \leq 2$  | soddisfacente   |
| $2 <  z  < 3$ | discutibile     |
| $ z  \geq 3$  | insoddisfacente |

### Combinazione z-score

Avviene con  $AZ^2$

$$AZ^2 = \frac{\sum_{n=1}^n Z_i^2}{n}$$

$AZ^2$  viene interpretato come segue:

|                  |                 |
|------------------|-----------------|
| $ AZ^2  \leq 2$  | soddisfacente   |
| $2 <  AZ^2  < 3$ | discutibile     |
| $ AZ^2  \geq 3$  | insoddisfacente |

## Parametri statistici di interesse

### Anderson Darling A<sup>2</sup>:

Il test di Anderson-Darling può essere applicato a qualsiasi distribuzione.

Di seguito sono riportate tabelle utili alla valutazione della distribuzione normale e lognormale.

|                                     |       |       |       |       |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| <b>A<sup>2</sup><sub>crit</sub></b> | 0.631 | 0.752 | 0.873 | 1.035 |
| <b>p-Value</b>                      | 0.1   | 0.05  | 0.025 | 0.01  |

Per le distribuzioni normali e lognormali, la statistica di prova A<sup>2</sup> viene calcolata da

$$AD = -n - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (2i - 1) [\ln F(X_i) + \ln(1 - F(X_{n-i+1}))]$$

dove:

**n** rappresenta la dimensione del campione;

**F(x)** rappresenta una funzione di ripartizione che restituisce la probabilità cumulativa associata alla funzione.

**i** rappresenta l'iesimo campione

<http://www.statisticshowto.com/anderson-darling-test/>

### P-Value:

Il P-value è un parametro in grado di discriminare un'ipotesi nulla, H<sub>0</sub>, da quella alternativa H<sub>1</sub> (verifica d'ipotesi). Viene accettato generalmente come soglia discriminante un p-value di 0.05. Ad esempio l'ipotesi nulla H<sub>0</sub> = 0: la distribuzione è normale; ipotesi alternativa H<sub>1</sub> ≠ 0: la distribuzione è non normale. Se il p-value è >0.05 accetto l'ipotesi nulla cioè la distribuzione è normale. Se il p-value è <0.05 rifiuto l'ipotesi nulla, cioè la distribuzione è non normale.

### Skewness:

Il grado in cui un set di dati non è simmetrico. L'inclinazione può aiutare a stabilire una comprensione iniziale dei dati.

Distribuzioni simmetriche: i dati diventano più simmetrici, il suo valore di inclinazione si avvicina allo zero. I dati normalmente distribuiti, per definizione, presentano una relativamente piccola inclinazione. Ma la mancanza di inclinazione da sola non implica la normalità.

Distribuzioni posteriori o giuste: dati inclinati positivi o inclinati, sono così chiamati perché la "coda" dei punti di distribuzione è a destra e perché il valore di inclinazione è maggiore di 0 (o positivo).

Distribuzioni spinte negative o sinistra: dati inclinati a sinistra o negativi (i punti di distribuzione della distribuzione si trovano a sinistra e producono un valore di inclinazione negativa).

### Kurtosis:

Il grado a cui viene raggiunto il picco di un set di dati. Kurtosis può aiutare a stabilire una comprensione iniziale dei dati. È possibile valutare la Kurtosis visivamente attraverso un grafico (come un istogramma) o matematicamente attraverso la statistica del valore di Kurtosis.

Distribuzione normale: i dati normalmente distribuiti stabiliscono la linea di base della curtosi: non troppo piatta, non troppo picco. I dati che hanno seguito una distribuzione normale presentano un valore di Kurtosis tendente a 0. Poiché la Kurtosis significativa indica che i dati non sono normali.

Dati saldamente picchiati: una distribuzione con un picco più nitido del picco normale avrà un valore positivo di Kurtosis.

Dati piatti alti: una distribuzione con un picco piatto rispetto alla normale avrà un valore di Kurtosis negativo

## **Legenda**

### **Media (M)**

La media aritmetica di una serie di n valori ( $x_i$ ) viene calcolata sommando tutti i dati ottenuti e dividendo per il numero degli stessi.

$$M = \frac{\sum x_i}{n}$$

### **Scarto**

Differenza fra ciascun risultato del laboratorio e il valore vero assegnato ( $M_{10}$ ).

### **Scarto quadratico medio**

Radice quadrata della media dei quadrati degli scarti dalla media aritmetica.

### **Valore minimo (vm)**

Il numero più piccolo della serie di valori presentata dai laboratori.

### **Valore Massimo (VM)**

Il valore massimo della serie di valori presentata dai laboratori.

### **Deviazione standard (d.s.)**

Misura della dispersione di una serie di osservazione. Si calcola dalla seguente relazione:

$$d.s. = \sqrt{\frac{\sum (x_i - M)^2}{n - 1}}$$

### **Deviazione standard media (S.m.)**

E' la deviazione standard diviso la radice quadrata delle n misure.

### **Varianza (V)**

E' il quadrato dello scarto quadratico medio.

### **Coefficiente di variazione**

Costituisce la rappresentazione percentuale della varianza rispetto alla deviazione standard

### **Accuratezza (Acc.)**

E' il grado di concordanza fra il valore medio e il valore vero.

### **Precisione (P)**

Rappresenta l'accordo di una serie di risultati fra loro.

Solitamente viene espressa in termini di deviazione dei risultati dalla loro media aritmetica.

## Allegato 4 - 2017

In grassetto i metaboliti e/o isomeri come previsti dalla normativa in vigore. Qualora la sostanza attiva riscontrata preveda la definizione complessa di residuo, le concentrazioni della sostanze attive componenti si intendono tal quali.

| sostanza attiva   | analizzata               | LOQ<br>(mg/kg) | risultato<br>(mg/kg) |
|---|--------------------------|----------------|----------------------|
| <b>Abamectina (somma di avermectina B1a, avermectina B1b e isomero delta 8,9 di avermectina B1a)</b>                                | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Acefate   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Acetamiprid   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Acrinatrina   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| <b>Aldicarb</b>   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| <b>Aldicarb solfossido</b>  | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| <b>Aldicarb solfone</b>   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Azoxistrobin  | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| <b>Benalaxil (somma di isomeri)</b>   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Benzoximate   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Bifentrin   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Bitertanolo   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Boscalid  | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Bromopropilato  | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Bupirimate  | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Buprofezin  | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Cadusafos   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Carbaril  | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| <b>Carbendazim e benomil (somma di benomil e carbendazim espressa in carbendazim)</b>   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Carbofurano (incluso carbofurano generato da carbosulfan, benfuracarb, furatiocarb) e 3-idrossi-carbofurano espressa in carbofurano | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| <b>Ciflutrin (somma degli isomeri)</b>  | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Cimoxanil   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| <b>Cipermetrina (somma degli isomeri)</b>   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Ciproconazolo   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Ciprodinil  | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Clofentezine  | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Clorantraniliprole  | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Clorpirifos E   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Clorpirifos M   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Clortalonil   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Clozolate   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Deltametrina  | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Diazinone   | <input type="checkbox"/> |                |                      |
| Diclobutrazolo  | <input type="checkbox"/> |                |                      |

|  |                          |  |  |
|--|--------------------------|--|--|
| Diclofluanide  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Diclorvos  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Difenoconazolo   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Diflubenzuron  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Dimetoato  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Dimetomorf   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Disulfoton   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>DMST</b>  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Endosulfan alfa</b>   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Endosulfan beta</b>   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Endosulfan solfato</b>  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| EPN  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Epossiconazolo   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Eptenofos  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Esaconazolo  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Esafлумuron  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Etiofencarb  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Etofenprox   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Etoprofos  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Etoxazolo  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Famoxadone   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Fenamidone   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Fenamifos</b>   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Fenamifos solfone</b>   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Fenamifos solfossido</b>  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Fenarimol  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Fenazaquin   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Fenbuconazolo  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Fenexamide   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Fenitrothion   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Fenoxicarb   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Fenpiroximate  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Fenpropidin  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Fention</b>   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Fention oxone</b>   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Fention oxosulfone</b>  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Fention oxosulfoxide</b>  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Fention solfone</b>   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Fention sulfoxide</b>   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Fenvalerate e esfenvalerate (somma degli isomeri RS, SR, RR e SS)</b> | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Fipronil</b>  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Fipronil solfone (MB46136)</b>  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Flonicamid</b>  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>TNFG</b>  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>TNFA</b>  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Fluazinam  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Fludioxonil  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Flufenoxuron   | <input type="checkbox"/> |  |  |

|  |                          |  |  |
|--|--------------------------|--|--|
| Fluopicolide                                     | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Flusilazolo                                      | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Flutolanil                                       | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Fluvalinate                                      | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Fosalone   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Fosfamidone                                      | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Fosmet</b>                                    | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Fosmet oxone</b>                              | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Fostiazato                                       | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Hexythiazox                                      | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Imazalil   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Imidacloprid                                     | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Indoxacarb                                       | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Iprodione  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Iprovalicarb                                     | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Isofenfos  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Kresoxim metile                                  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Lambdacialotrina                                 | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Lufenuron  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Malation</b>                                  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Malaoxon</b>                                  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Mandipropamide                                   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Mepanipirim                                      | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Metaflumizone (somma degli isomeri E e Z)</b> | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Metalaxyl and metalaxyl-M</b>                 | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Metamidofos                                      | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Metidation                                       | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Metolachlor e metolachlor-S</b>               | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Metomil  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Metossifenozone                                  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Miclobutanil                                     | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Nuarimol   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Ometoato   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Oxadixil   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Oxamil   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Paration E                                       | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Paration metile</b>                           | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Paraoxon metile</b>                           | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Penconazolo                                      | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Pimetrozine                                      | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Piraclostrobin                                   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Pirazofos  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Piridaben  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Piridafention                                    | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Primetanil                                       | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Pirimicarb</b>                                | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Pirimicarb desmetil</b>                       | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Pirimifos E                                      | <input type="checkbox"/> |  |  |

|  |                          |  |  |
|--|--------------------------|--|--|
| Pirimifos M  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Piriproxifen   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Procimidone  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Procloraz (solo Procloraz tal quale)</b>                              | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Propargite   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Propiconazolo  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Propoxur   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Protioconazolo (Protioconazolo destio)</b>                            | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Quinoxifen   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Rotenone   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Spinosad (somma di spinosyn A e spinosyn D, espressa in spinosad)</b> | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Spirodiclofen  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Tebuconazolo   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Tebufenozide   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Tebufenpirad   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Teflubenzuron  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Teflutrin  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Tetraconazolo  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Tetradifon   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Tetrametrina   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Tiabendazolo   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Tiaclopid  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Tiametoxam   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Tiodicarb</b>   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Tolclofos M  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Tolilfluanide  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Triadimefon</b>   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| <b>Triadimenol</b>   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Trifloxistrobina   | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Triflumuron  | <input type="checkbox"/> |  |  |
| Vinclozolin  | <input type="checkbox"/> |  |  |

## 17. Riferimenti

- UNI CEI ISO/IEC 17043:2010 requisiti generali per proficiency testing
- ISO 13528: 2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison
- I50471/FE Linea guida per l'utilizzo del programma MINITAB 17 per elaborazioni previste nella validazione delle procedure o metodi di prova
- Journal of Agricultural and Food Chemistry", 2011, 59(14), 7609-7619.

Hanno collaborato alla realizzazione del test:

- ✓ per la parte preparativa: A. Carioli; A. Tieghi.
- ✓ per la parte analitica: A. Carioli.
- ✓ per la parte organizzativa, elaborazione statistica e stesura: M. Morelli; A. Carioli; A. Tieghi.