

arpae emilia-romagna	Elaborato Finale PT	Revisione 0 del 9 agosto 2019
2S19 Fitofarmaci		Pagina 1 di 51




PT Fitofarmaci: 2a sessione test prodotti fitosanitari anno 2019

Natura modifica: Prima emissione		del 09 agosto 2019
Redazione	Angela Carioli Alessandro Tieghi	acarioli@arpae.it atieghi@arpae.it
Coordinatore	RSSLM/Marco Morelli <i>Morelli</i>	marcomorelli@arpae.it
Organizzatore	Per RDLM/Leonella Rossi <i>Rossi</i>	lrossi@arpae.it

Arpae - Agenzia regionale per la prevenzione, l'ambiente e l'energia dell'Emilia-Romagna

Sede legale Via Po 5, 40139 Bologna | tel 051 6223811 | PEC dirgen@cert.arpa.emr.it | www.arpae.it | P.IVA 04290860370

Sezione di Ferrara Via Bologna 534, 44124 Ferrara | tel 0532 234811 | PEC aoofe@cert.arpa.emr.it | www.arpae.it |


	Elaborato Finale PT	Revisione 0 del 9 agosto 2019
2S19 Fitofarmaci		Pagina 2 di 51

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 delle sostanze attive, valore assegnato della concentrazione e deviazione standard	9
12. Ricevimento dei risultati	9
13. Verifica dell'omogeneità e della stabilità	11
14. Errori grossolani ovvi.....	15
15. Errori Quali-Quantitativi	37
16. Confronto con altri test	37
17. Statistica	40
18. Appelli o Reclami.....	45
19. Oggetti residui	45
20. Riferimenti	45


Tabelle

Tabella 1: aspetti generali.....	6
Tabella 2: elenco dei laboratori	7
Tabella 3: valore assegnato della concentrazione e std dev = 25%	9
Tabella 4: riassunto informazioni dai laboratori.....	9
Tabella 5: dati omogeneità	12
Tabella 6: verifica omogeneità	12
Tabella 7: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità.....	13
Tabella 8: verifica stabilità A.....	13
Tabella 9: verifica stabilità B.....	13
Tabella 10: risultati dai laboratori.....	14
Tabella 11: statistica risultati ricevuti dai laboratori.....	15
Tabella 12: risultati alaclor	16
Tabella 13: risultati ametocradin	19
Tabella 14: risultati ciazofamid	22
Tabella 15: risultati etossazolo	25
Tabella 16: risultati fenpropimorf.....	28
Tabella 17: risultati kresoxim metile	31
Tabella 18: rappresentazione risultati attraverso z-score	34
Tabella 19: riassunto giudizi.....	34
Tabella 20: AZ^2	35
Tabella 21: Falsi positivi	37
Tabella 22: performance per test con uguale matrice	37
Tabella 23: confronto parametri comuni.....	37
Tabella 24: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati	37
Tabella 25: dettaglio risultati SSZ e AZ^2	38

	Elaborato Finale PT	Revisione 0 del 9 agosto 2019
2S19 Fitofarmaci	Pagina 4 di 51	

Grafici

Grafico 1: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore	10
Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo.....	10
Grafico 3: confronto medie e incremento teorico	10
Grafico 4: alaclor	17
Grafico 5: alaclor	17
Grafico 6: alaclor - z-score	18
Grafico 7: ametocradin	20
Grafico 8: ametocradin	20
Grafico 9: ametocradin - z-score	21
Grafico 10: ciazofamid	23
Grafico 11: ciazofamid	23
Grafico 12: ciazofamid – z-score.....	24
Grafico 13: etossazolo	26
Grafico 14: etossazolo	26
Grafico 15: etossazolo - z-score.....	27
Grafico 16: fenpropimorf.....	29
Grafico 17: fenpropimorf.....	29
Grafico 18: fenpropimorf - z-score	30
Grafico 19: kresoxim metile	32
Grafico 20: kresoxim metile	32
Grafico 21: kresoxim metile - z-score	33
Grafico 22: AZ2.....	36
Grafico 23: risultati nel tempo SSZ e AZ ²	39

	Elaborato Finale PT	Revisione 0 del 9 agosto 2019
2S19 Fitofarmaci	Pagina 5 di 51	

Premessa

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

Lo scopo del PT è la verifica della performance dei partecipanti in conformità alla revisione in vigore del documento SANTE "Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues and analysis in food and feed" che prevede un' incertezza estesa del 50%.

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 17043:2010, che 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 demandata ad ogni laboratorio l'analisi delle cause che hanno portato ad ogni singolo z-score, quale strumento di verifica oggettiva del lavoro svolto.

Tabella 1: aspetti generali

<i>Data di preparazione del test</i>	09/05/2019
<i>Data di consegna al corriere per la spedizione ai laboratori</i>	24/06/2019
<i>Corriere utilizzato</i>	Traser
<i>Campioni (incrementati e bianco) conservati con</i>	ghiaccio secco
<i>Numero campioni incrementati preparati</i>	75
<i>Numero campioni bianchi</i>	76
<i>Numero laboratori cui è stato inviato il test</i>	48
<i>Numero laboratori che hanno fornito risultati</i>	47 pari al 98%
<i>Elenco dei laboratori che hanno partecipato al test</i>	Tabella 2: elenco dei laboratori
<i>Matrice utilizzata</i>	zucchine
<i>Numero dei sostanze attive nel test</i>	6
<i>Descrizione sostanze attive</i>	alaclor, ametocradin, ciazofamid, etossazolo, fenpropimorf, kresoxim metile
<i>Livello di concentrazione</i>	Tabella 3: valore assegnato della concentrazione

Nel mese di maggio 2019 è stato preparato il secondo test sui prodotti fitosanitari dell'anno 2019. Il test è stato inviato a 48 laboratori di cui alla Tabella 2: elenco dei laboratori

Tabella 2: elenco dei laboratori

ADESUD	ECOCONTROL SUD
AGRIBIOECO	EPTANORD
AGRIPARADIGMA RA	EUROFINS
AGRIPARADIGMA SR	EUROLAB
AGROBIOLAB	EUROQUALITY LAB
AGROLAB ITALIA	FLORAMO
ALPHA ECOLOGIA	FRUTTAGE
ALS ITALIA	GE.PRO.TER.
BIOCHEMIELAB	GREIT
BONASSISA	LA LINEA VERDE
BONDUELLE FRESCO ITALIA	LABCAM
BUCCIARELLI LABORATORIO	LABORATORIO GIUSTO
CADIR LAB	LABORATORIO REI
CAMPOVERDE	LAIMBURG
CENTRO ANALISI BIOCHIMICHE DR VENTRE	MARINO
CENTRO ANALISI DR G. VECCHIO	NEOTES
CHELAB PO	NUCLEO CHIMICO MEDITERRANEO
CHELAB TV	NUTROPLANT
CHEMISERVICE	PH
CHEMSERVICE	SIALAB
CHI.BI.LAB	SICURAL
CONSERVE ITALIA	SYNLAB
CONSORZIO GLOBAL QUALITY MOFLAB	VASSANELLILAB
D'ANIELLO	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 comunicati al partecipante al momento della condivisione del Foglio di Google per la trasmissione dei risultati.

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

2. Matrice


La matrice utilizzata per la preparazione del test è stata: zucchine. 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 residui, con particolare attenzione alle sostanze attive di cui all'elenco della Tabella 3: valore assegnato della concentrazione

4. Preparazione della matrice

Utilizzando il Mod. 1 dell I40401/PT "Preparazione matrice fitofarmaci" è stata definita la massa di prodotto omogenato necessario per confezionare gli oggetti "campioni incrementati, ed una quantità uguale viene destinata per la preparazione dei "campioni bianchi".

	Elaborato Finale PT	Revisione 0 del 9 agosto 2019
2S19 Fitofarmaci	Pagina 8 di 51	

5. Preparazione del bianco e relativo codice

All' aliquota di matrice destinata alla preparazione del bianco, senza alcuna presenza delle molecole interessate al test, è stata addizionata di una quantità di acqua esente da residui di prodotti fitosanitari pari circa al 30%. La miscela ottenuta è stata agitata meccanicamente per circa 10 minuti, 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 ZUCCHINE, codice 2S19.

6. Preparazione degli standard

A partire dagli standards puri, nel rispetto dell' istruzione operativa I50618/FE "Registrazione, conservazione e preparazione dei materiali di riferimento, delle relative soluzioni e loro miscele" del SGQ di Arpae, sono state preparate le soluzioni primarie. Il solvente utilizzato è acetone. Le pesate sono state effettuate con bilancia analitica Mettler AE240 campo di pesata da 0 a 40 g $U_e < 0.0002$ g; tarate secondo quanto riportato nella I50603/LM "Taratura e controllo delle bilance". La vetreria impiegata è esclusivamente di classe A.

7. Preparazione delle soluzioni per incrementare l'omogenato

La scelta delle sostanze attive da utilizzarsi nella preparazione del test avviene sulla base dell' elenco costituito all' inizio dell'anno di attività, di cui all' Allegato 4 della I40901/PT "Comunicazione coi partecipanti". Viene 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

Utilizzando il Mod. 1 della I40401/PT "Preparazione matrice fitofarmaci" si sono calcolati il peso di matrice omogenata, il volume di acqua, i volumi di soluzione primaria per preparare la soluzione di incremento. L' acqua e la soluzione di incremento sono state aggiunte alla matrice, che in seguito è stata agitata meccanicamente per circa 10 minuti, un tempo sufficiente a renderla omogenea, come confermato dai test riportati nelle Tabella 6: verifica omogeneità, Tabella 7: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità, e successivamente suddivisa nei contenitori. Su ognuno di questi è stata posta un'etichetta riportante la dicitura: PT FITOFARMACI - CAMPIONE INCREMENTATO matrice ZUCCHINE, codice test 2S19.

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, tarato e gestito 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: utilizzo e scarico dei dati".

10. Consegna dei test al corriere

La consegna dei campioni al corriere per la spedizione è avvenuta in data 24/06/2019. 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 delle sostanze attive, valore assegnato della concentrazione e deviazione standard

La seguente tabella riassume l'elenco dei parametri oggetto del test, il valore vero assegnato ottenuto dalla media robusta, calcolata con l'Algoritmo A, dei risultati dei laboratori, con l'esclusione dei soli valori anomali grossolani ovvi e la deviazione standard utilizzata per il calcolo degli z-score pari al 25% del valore assegnato. Trattandosi di valori di consenso si ritiene influente la descrizione della riferibilità metrologica.

Tabella 3: valore assegnato della concentrazione e std dev = 25%

<i>parametri</i>	<i>media robusta (mg/kg)</i>	<i>std dev 25%</i>
alaclor	0.0443	0.0111
ametocradin	0.0975	0.0244
ciazofamid	0.0853	0.0213
etossazolo	0.0233	0.00582
fenpropimorf	0.0272	0.00680
kresoxim metile	0.0310	0.00775

12. Ricevimento dei risultati

In conformità al punto 4.6.1.2 della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010 viene individuata una data univoca per la consegna dei risultati. Per il 2S19 Fitofarmaci è stata individuata come dead line il 19/07/2019 ore 14.00.

Per la trasmissione dei risultati, con ogni partecipante viene condiviso uno specifico Foglio di Google che riporta il codice identificativo del laboratorio. Come stabilito nella I40441/PT "Piano statistico prove valutative interlaboratorio", i risultati sono stati inseriti direttamente dai partecipanti utilizzando i Fogli di Google precedentemente citati. Al momento della dead line viene tolta la condivisione e la possibilità di modifica. Analogamente, viene inserito direttamente dai partecipanti, lo stato dei campioni all'arrivo ed il tempo impiegato per la consegna. Tale informazione è riassumibile nella Tabella 4: riassunto informazioni dai laboratori.

Nel Grafico 1: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore e nel Grafico 2: il dettaglio di quanto indicato in tabella.

Tabella 4: riassunto informazioni dai laboratori

INVIO CAMPIONI E STATO ALL'ARRIVO			TEMPO PER IL TRASPORTO (IN ORE)		
	<i>n°</i>	<i>%</i>	<i>ore</i>	<i>n°</i>	<i>%</i>
campioni inviati	48				
			< 24	15	31
ottimo	46	96	24	27	57
buono	1	2	48	4	8
scarso			72		
dato non fornito	1	2	> 72	1	2
			dato non fornito	1	2
moduli	48	100	risultati	48	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

- Tempo per il trasporto

- ✓ ore = numero di ore impiegate per consegnare i campioni presso i laboratori.
- ✓ n° = numero dei laboratori che hanno ricevuto il test nelle ore indicate
- ✓ % = numero dei laboratori che hanno ricevuto il test nelle ore indicate, espresso in percentuale rispetto al numero di campioni inviati.

Grafico 1: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore

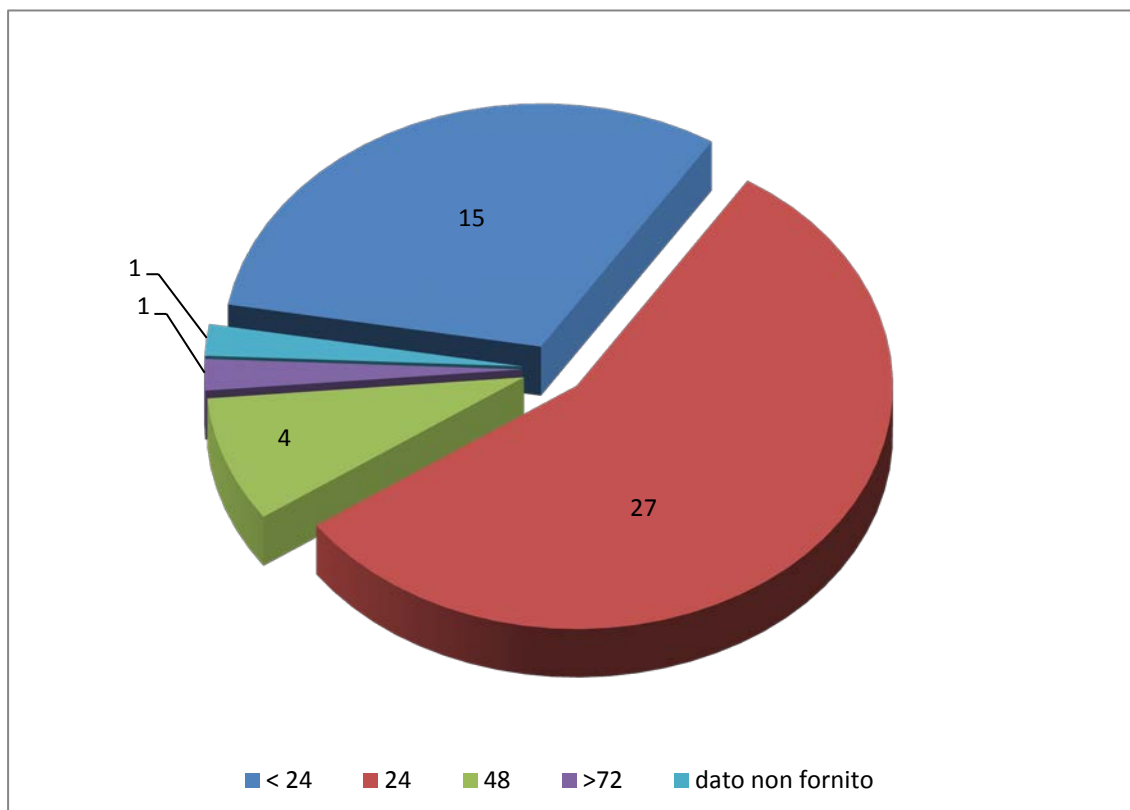


Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo

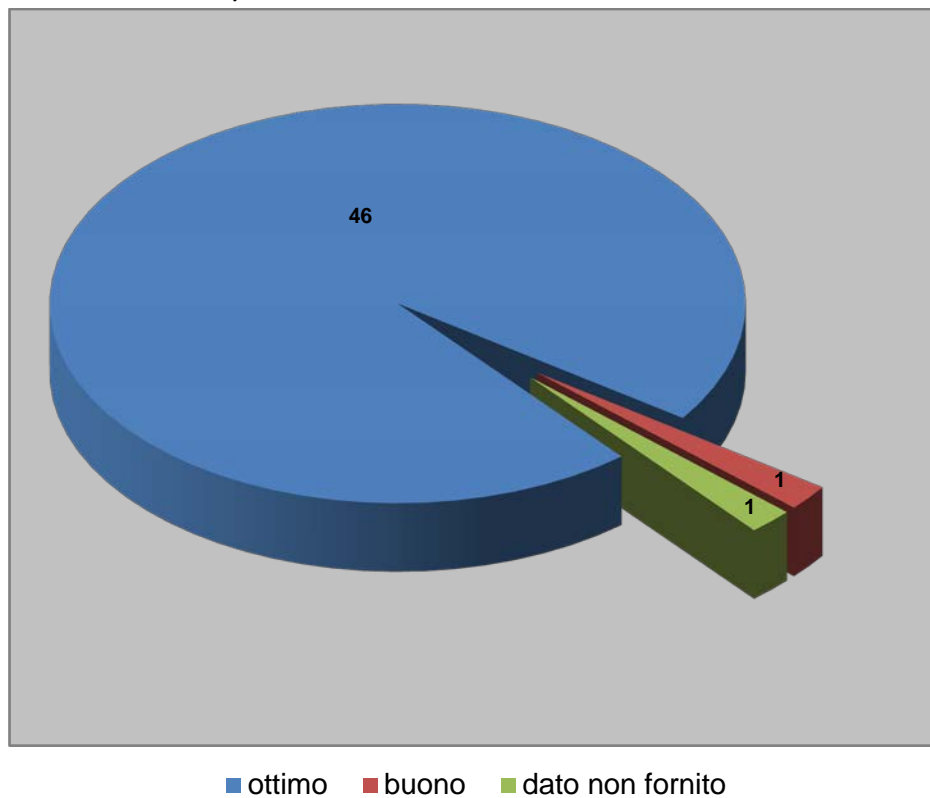
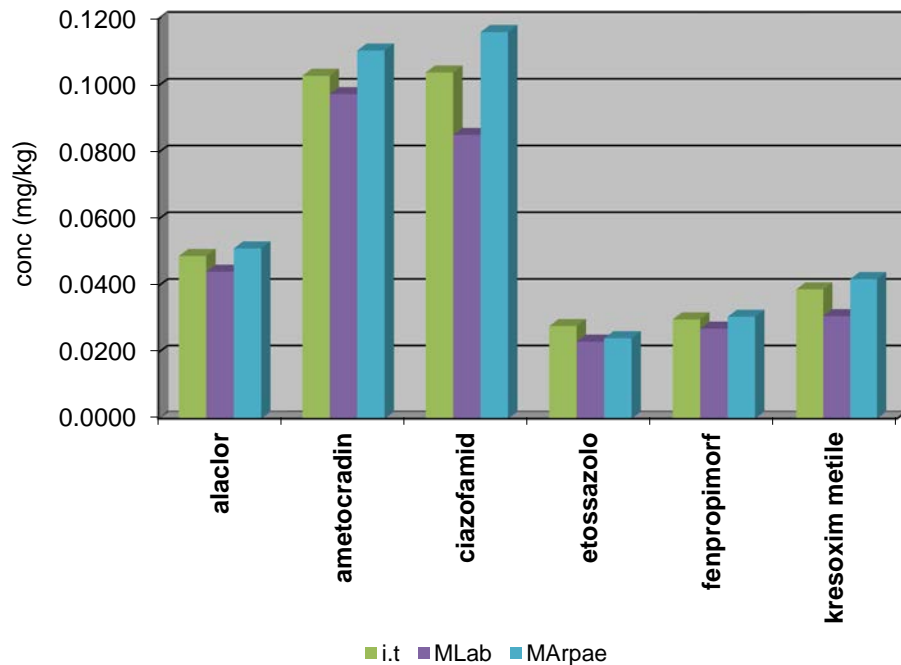


Grafico 3: confronto medie e incremento teorico



13. Verifica dell'omogeneità e della stabilità

In conformità alla I40441/PT "Piano statistico prove valutative interlaboratorio" e alla I40401/PT "Preparazione, omogeneità, stabilità e valore assegnato", prima della spedizione ai laboratori, ARPAE verifica l'omogeneità dei campioni. Su 10 oggetti, 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 accreditati UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005, 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 5: dati omogeneità

Descrizione p.a.	alaclor	ametocradin	ciazofamid	etossazolo	fenpropimorf	kresoxim m.
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	0.0490	0.1030	0.1040	0.0280	0.0300	0.0390
ripet. 1.1	0.0510	0.111	0.118	0.0250	0.0318	0.0436
ripet. 1.2	0.0533	0.114	0.121	0.0251	0.0316	0.0422
ripet. 1.3	0.0520	0.108	0.120	0.0245	0.0317	0.0449
ripet. 1.4	0.0516	0.109	0.121	0.0247	0.0318	0.0440
ripet. 1.5	0.0508	0.109	0.118	0.0247	0.0315	0.0425
ripet. 1.6	0.0526	0.114	0.125	0.0239	0.0319	0.0442
ripet. 1.7	0.0512	0.111	0.121	0.0241	0.0320	0.0442
ripet. 1.8	0.0517	0.110	0.120	0.0245	0.0322	0.0440
ripet. 1.9	0.0525	0.115	0.122	0.0253	0.0324	0.0445
ripet. 1.10	0.0527	0.114	0.114	0.0238	0.0306	0.0406
ripet. 2.1	0.0496	0.109	0.109	0.0237	0.0287	0.0399
ripet. 2.2	0.0514	0.112	0.113	0.0239	0.0294	0.0402
ripet. 2.3	0.0501	0.104	0.110	0.0238	0.0290	0.0395
ripet. 2.4	0.0499	0.108	0.115	0.0243	0.0304	0.0420
ripet. 2.5	0.0530	0.111	0.116	0.0243	0.0303	0.0413
ripet. 2.6	0.0502	0.111	0.113	0.0240	0.0300	0.0403
ripet. 2.7	0.0499	0.110	0.108	0.0236	0.0296	0.0407
ripet. 2.8	0.0506	0.109	0.108	0.0242	0.0299	0.0385
ripet. 2.9	0.0499	0.111	0.117	0.0250	0.0309	0.0431
ripet. 2.10	0.0513	0.109	0.116	0.0241	0.0301	0.0413

Tabella 6: verifica omogeneità

Descrizione s.a.	alaclor	ametocradin	ciazofamid	etossazolo	fenpropimorf	kresoxim metile
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	0.0490	0.1030	0.1040	0.0280	0.0300	0.0390
Media ARPAE (M_{arpae})	0.0513	0.1105	0.1161	0.0243	0.0308	0.0421
Mediana (m_{arpae})	0.0512	0.1105	0.1163	0.0243	0.0308	0.0421
num. misure (n)	20	20	20	20	20	20
gradi di libertà (gdl)	19	19	19	19	19	19
valore minimo (vm_{arpae})	0.050	0.104	0.1079	0.0236	0.0287	0.038
valore massimo (VM_{arpae})	0.0533	0.115	0.1246	0.0253	0.0324	0.0449
ds_{arpae}	1.16E-03	2.69E-03	4.94E-03	5.00E-04	1.14E-03	1.91E-03
dev. std. media (Sm_{arpae})	2.59E-04	6.01E-04	1.10E-03	1.12E-04	2.55E-04	4.26E-04
Varianza	1.34E-06	7.21E-06	2.44E-05	2.50E-07	1.30E-06	3.63E-06
Giustezza (Giu_{arpae})	2.26E-03	7.55E-03	1.21E-02	-3.67E-03	7.87E-04	3.07E-03

Tabella 7: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Descrizione s.a.	alaclor	ametocradin	ciazofamid	etossazolo	fenpropimorf	kresoxim metile
ds della media delle due ripetizioni	0.000668	0.00229	0.00208	0.000371	0.000440	0.000855
S_w	0.00132	0.00206	0.00621	0.000478	0.00146	0.00236
S_s	0.00E+00	0.00177	0.00E+00	0.000152	0.00E+00	0.00E+00
σ_{omo}	0.007689	0.0166	0.0174	0.00365	0.00462	0.00631
Valore di controllo $0.3 \sigma_{omo}$	0.002307	0.00497	0.00523	0.00109	0.00139	0.00189
$S_s \leq 0.3 \sigma_{omo}$	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass

Legenda:

S_w : scarto tipo fra le due prove dello stesso campione

S_s : scarto tipo fra le prove delle ripetizioni dei campioni

σ_{omo} : deviazione standard delle prove di omogeneità

Tabella 8: verifica stabilità A

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 2 1a analisi campione 3	giorno 2 2a analisi campione 4	MEDIA 2	(M2-M1)	σ	giudizio
alaclor	0.0511	0.0487	0.0499	0.0464	0.0509	0.0487	0.0013	0.0111	Pass
ametocradin	0.0928	0.0911	0.0920	0.0930	0.0946	0.0938	0.0018	0.0244	Pass
ciazofamid	0.101	0.0964	0.0987	0.0915	0.0962	0.0939	0.0049	0.0213	Pass
etossazolo	0.0280	0.0267	0.0274	0.0272	0.0241	0.0257	0.0017	0.0058	Pass
fenpropimorf	0.0255	0.0253	0.0254	0.0256	0.0261	0.0259	0.00045	0.0068	Pass
kresoxim met	0.0361	0.0312	0.0337	0.0313	0.0315	0.0314	0.0023	0.0078	Pass

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 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 3 1a analisi campione 5	giorno 3 2a analisi campione 6	MEDIA 2	(M2-M1)	σ	giudizio
alaclor	0.0511	0.0487	0.0499	0.0459	0.0499	0.0479	0.0020	0.0111	Pass
ametocradin	0.0928	0.0911	0.0920	0.0918	0.0975	0.0947	0.0027	0.0244	Pass
ciazofamid	0.101	0.0964	0.0987	0.0945	0.0931	0.0938	0.005	0.0213	Pass
etossazolo	0.0280	0.0267	0.0274	0.0252	0.0262	0.0257	0.0017	0.0058	Pass
fenpropimorf	0.0255	0.0253	0.0254	0.0255	0.0263	0.0259	0.0005	0.0068	Pass
kresoxim met	0.0361	0.0312	0.0337	0.0357	0.0355	0.0356	0.0020	0.0078	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

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

Tabella 10: risultati dai laboratori

Descrizione p.a. <i>incremento teorico (mg/kg)</i>	alaclor	ametocradin	ciazofamid	etossazolo	fenpropimorf	kresoxim met
	0.0490	0.1030	0.1040	0.0280	0.0300	0.0390
89	0.038	ND	0.056	0.023	0.026	0.024
119	0.033	ND	NR	0.015	0.02	0.021
134	0.047	0.098	0.087	0.023	0.047	0.028
137	0.038	ND	0.05	ND	0.028	ND
158	0.042	ND	ND	ND	0.030	ND
160	0.050	ND	0.099	0.027	0.037	0.035
163	0.05	0.1	0.094	0.027	0.030	0.036
165	0.041	0.06	0.068	0.019	0.024	0.026
168	ND	0.072	0.145	0.030	ND	0.025
178	0.0554	0.1077	0.0885	0.0203	0.022	0.0268
197	0.04	0.1	0.08	0.02	0.025	0.025
221	0.064	0.12	0.10	ND	ND	0.035
228	0.032	0.110	0.083	0.026	0.027	0.031
234	0.05	0.098	0.111	0.023	0.026	0.032
275	0.041	0.100	0.076	0.024	0.029	0.033
277	0.049	ND	ND	0.021	ND	0.029
291	0.043	0.085	0.084	0.026	0.026	0.025
323	0.044	0.080	0.078	0.021	0.025	0.027
347	0.04	ND	ND	ND	ND	0.0390
366	0.04	0.09	0.09	0.022	0.022	0.035
369	0.048	0.079	0.061	0.02	0.023	0.025
376	0.0405	0.0895	0.0885	0.0273	0.0287	0.0288
426	0.022	0.11	0.087	0.013	0.019	0.038
443	0.052	0.099	0.092	0.026	0.035	0.031
461	0.048	0.110	0.083	0.026	0.032	0.030
465	0.050	0.105	0.089	0.027	0.030	0.041
485	0.043	0.090	0.085	NR	0.035	0.037
490	NR	ND	ND	ND	ND	0.037
571	0.0420	0.098	0.083	0.022	0.025	0.0290
594	ND	ND	ND	ND	ND	ND
598	0.047	0.098	0.091	0.025	0.035	0.035
647	ND	0.114	0.095	ND	ND	0.038
655	ND	0.106	0.126	0.022	0.021	0.037
663	0.048	0.093	0.070	0.025	0.026	0.030
673	ND	0.103	0.086	ND	0.02	0.025
727	0.042	0.092	0.08	0.022	0.027	0.032
728	0.0500	0.0998	0.0939	0.0250	0.0284	0.0352
731	0.041	0.088	0.085	0.025	0.024	0.031
755	0.0440	ND	0.085	0.02	0.028	0.03
765	0.047	0.090	0.085	0.022	0.029	0.028
775	0.042	0.092	0.083	0.024	0.030	0.029
801	0.046	0.095	0.072	0.019	0.035	0.022
828	0.04	0.098	0.089	0.025	0.032	0.04
837	0.0521	0.110	0.0928	0.0320	0.0291	0.0349
867	0.040	0.100	0.081	0.025	0.028	0.033
901	0.047	0.090	0.083	0.019	0.021	0.032
946	ND	0.111	0.077	0.026	0.023	0.026
960	0.044	ND	0.082	0.021	0.026	0.029

14. Errori grossolani ovvi

Non sono presenti valori corrispondenti ad errori grossolani ovvi.

Tabella 11: statistica risultati ricevuti dai laboratori

<i>Statistica</i> <i>i.t. (mg/kg)</i>	alaclor	ametocradin	ciazofamid	etossazolo	fenpropimorf	kresoxim met
	0.0490	0.103	0.104	0.0280	0.0300	0.0390
Media Robusta	0.0443	0.0975	0.0853	0.0233	0.0272	0.0310
Mediana (m_{Lab})	0.0440	0.0980	0.0850	0.0230	0.0270	0.0310
num. misure (n)	41	37	42	39	41	45
gradi di libertà (gdl)	40	36	41	38	40	44
n° lab. con nr	1	0	1	1	0	0
n° lab. con nd	6	11	5	8	7	3
valore minimo (vm_{Lab})	0.022	0.060	0.05	0.013	0.019	0.021
valore massimo (VM_{Lab})	0.064	0.12	0.145	0.032	0.047	0.041
ds robusta	0.0057	0.0112	0.00820	0.00360	0.00470	0.00560
std dev 25%	0.0111	0.0244	0.0213	0.00582	0.0068	0.00775
dev. std. media (Sm_{Lab})	1.08E-03	1.97E-03	2.46E-03	5.97E-04	8.54E-04	7.52E-04
Varianza	4.77E-05	1.44E-04	2.55E-04	1.39E-05	2.99E-05	2.54E-05
Giustezza (Giu_{Lab})	-4.61E-03	-5.48E-03	-1.88E-02	-4.70E-03	-2.66E-03	-7.96E-03

Analisi statistica dei dati per parametro

Tabella 12: risultati alaclor

codice laboratorio	alaclor
89	0.038
119	0.033
134	0.047
137	0.038
158	0.042
160	0.050
163	0.05
165	0.041
168	ND
178	0.0554
197	0.04
221	0.064
228	0.032
234	0.05
275	0.041
277	0.049
291	0.043
323	0.044
347	0.04
366	0.04
369	0.048
376	0.0405
426	0.022
443	0.052
461	0.048
465	0.050
485	0.043
490	NR
571	0.0420
594	ND
598	0.047
647	ND
655	ND
663	0.048
673	ND
727	0.042
728	0.0500
731	0.041
755	0.0440
765	0.047
775	0.042
801	0.046
828	0.04
837	0.0521
867	0.040
901	0.047
946	ND
960	0.044

Grafico 4: alaclor

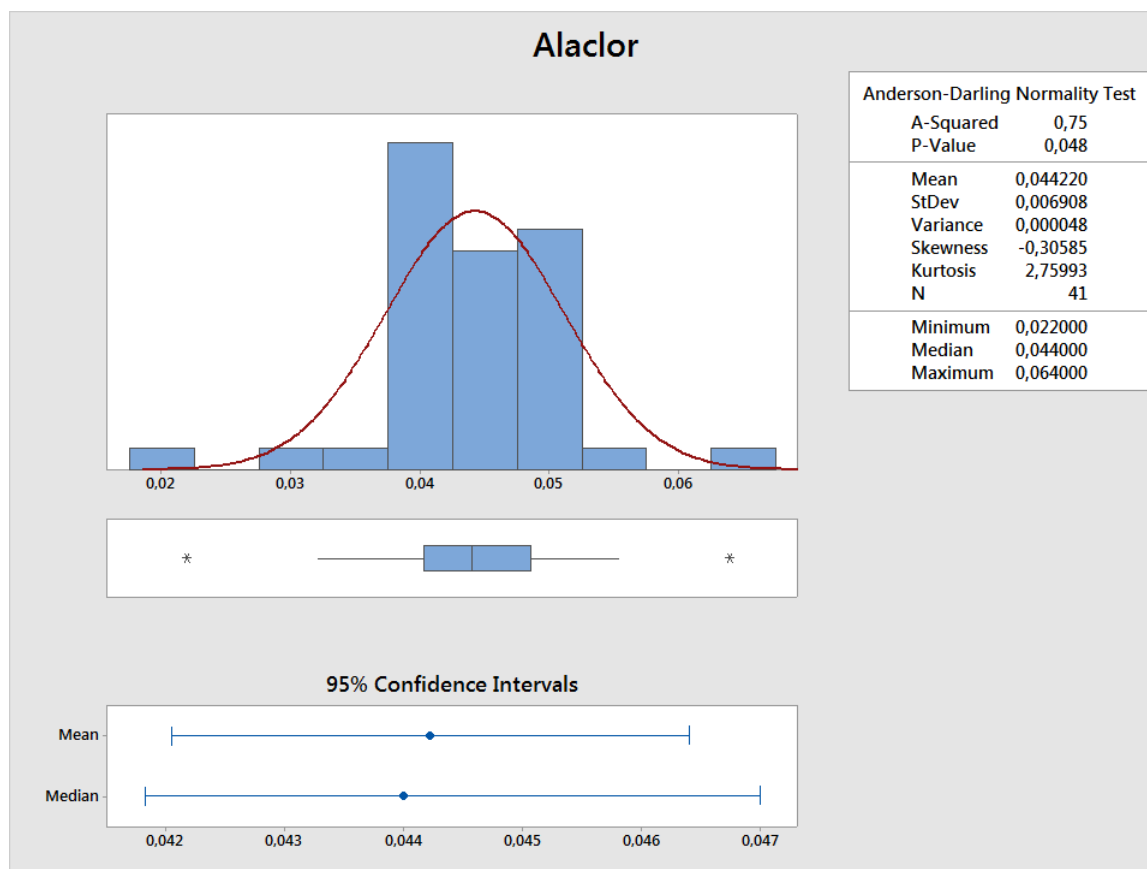


Grafico 5: alaclor

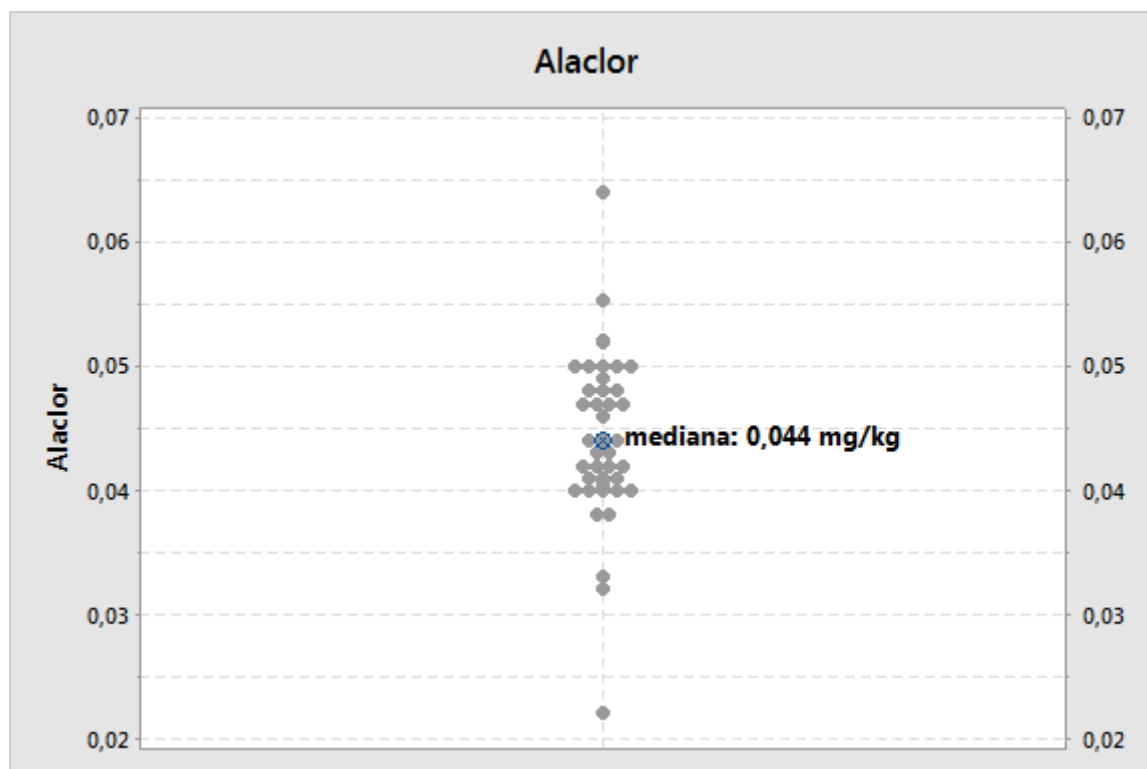


Grafico 6: alaclor - z-score

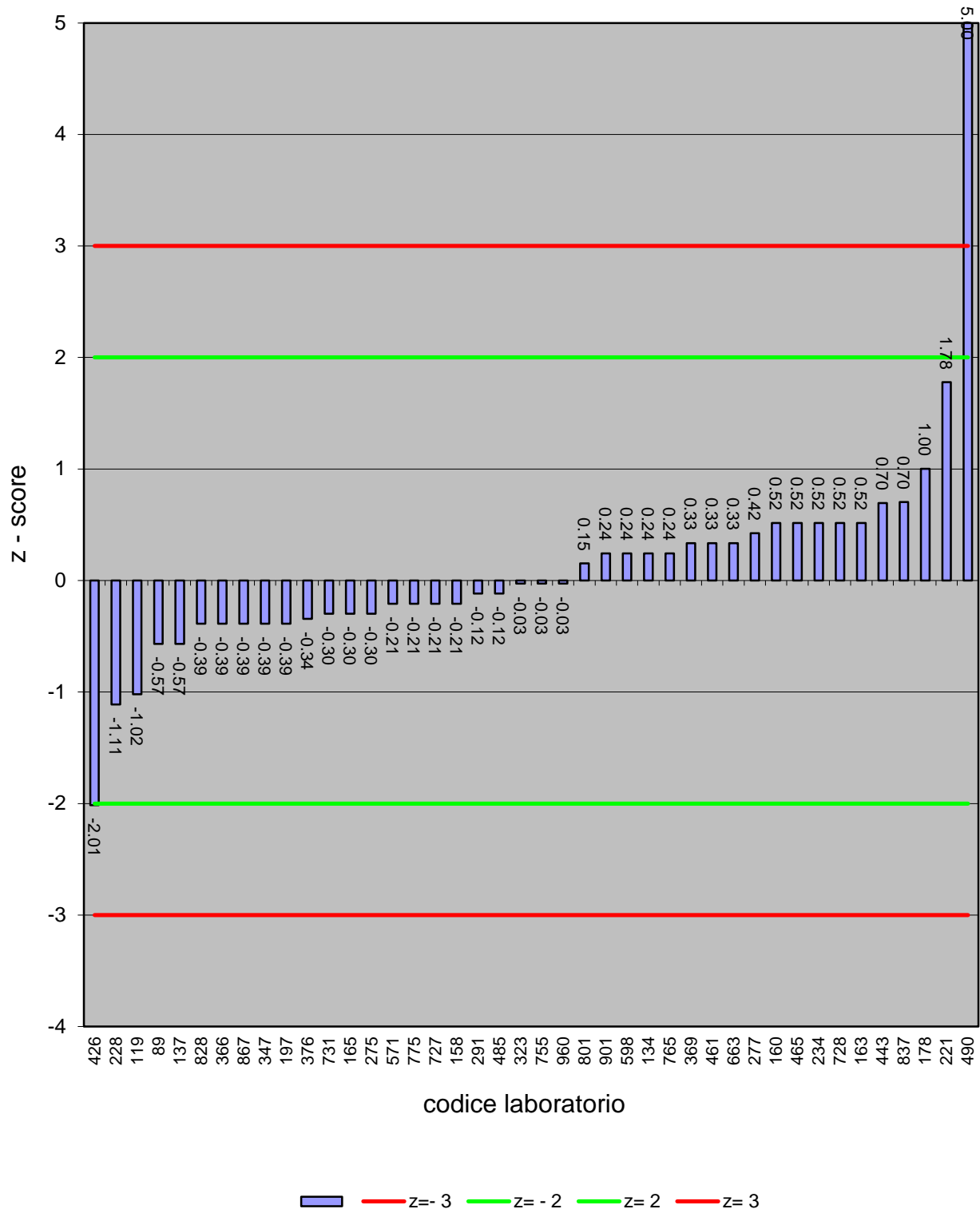


Tabella 13: risultati ametocradin

codice laboratorio	ametocradin
89	ND
119	ND
134	0.098
137	ND
158	ND
160	ND
163	0.1
165	0.06
168	0.072
178	0.1077
197	0.1
221	0.12
228	0.110
234	0.098
275	0.100
277	ND
291	0.085
323	0.080
347	ND
366	0.09
369	0.079
376	0.0895
426	0.11
443	0.099
461	0.110
465	0.105
485	0.090
490	ND
571	0.098
594	ND
598	0.098
647	0.114
655	0.106
663	0.093
673	0.103
727	0.092
728	0.0998
731	0.088
755	ND
765	0.09
775	0.092
801	0.095
828	0.098
837	0.11
867	0.100
901	0.090
946	0.111
960	ND

Grafico 7: ametocradin

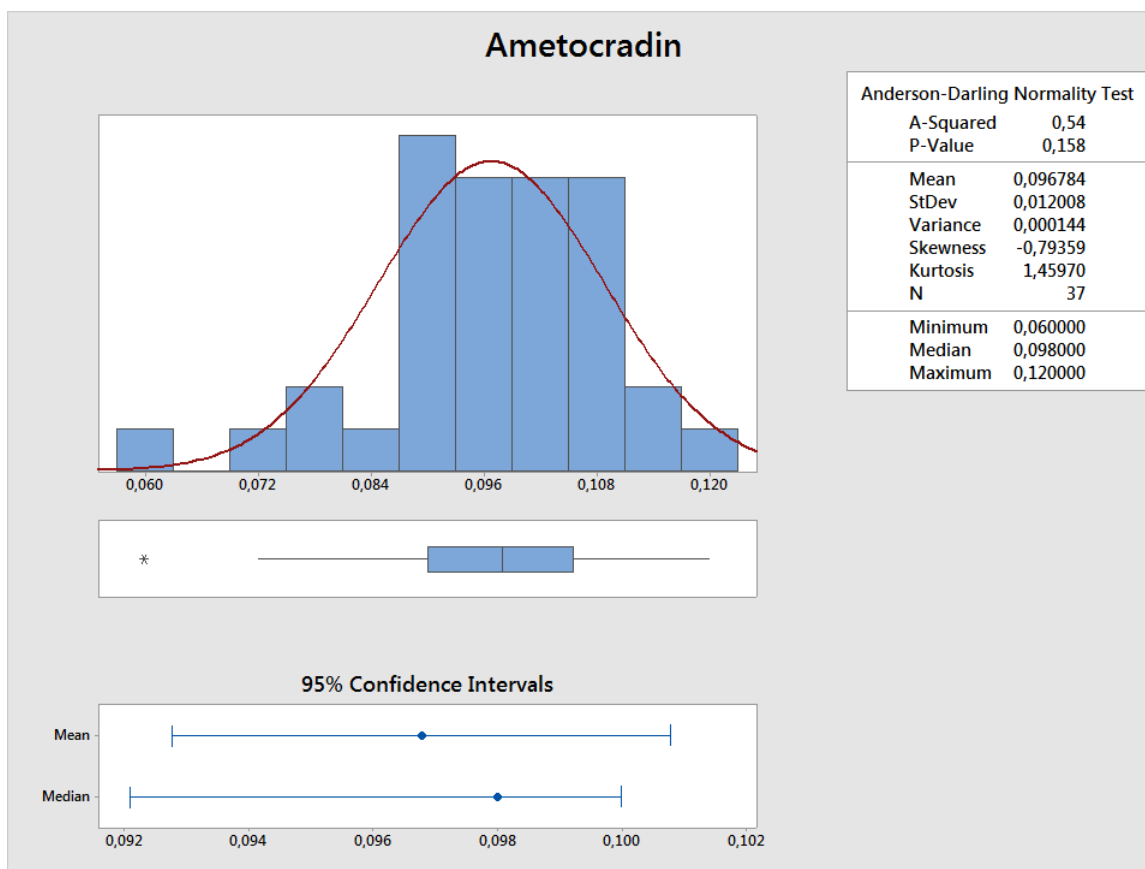


Grafico 8: ametocradin

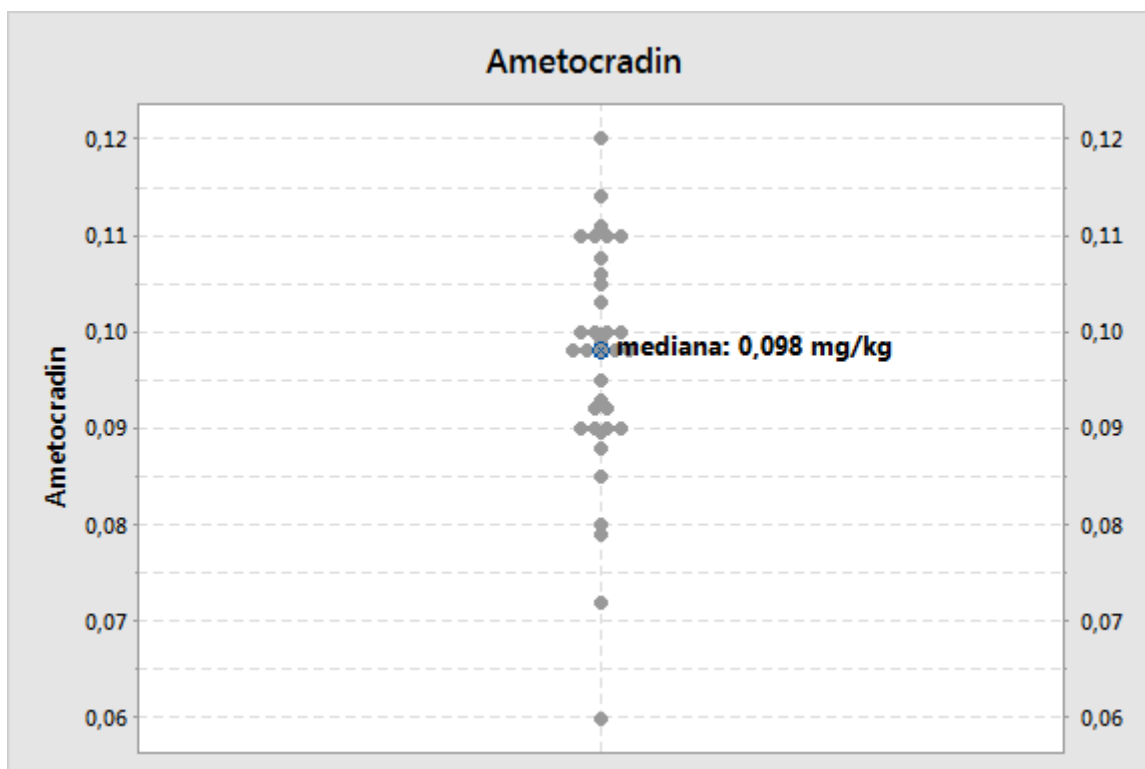
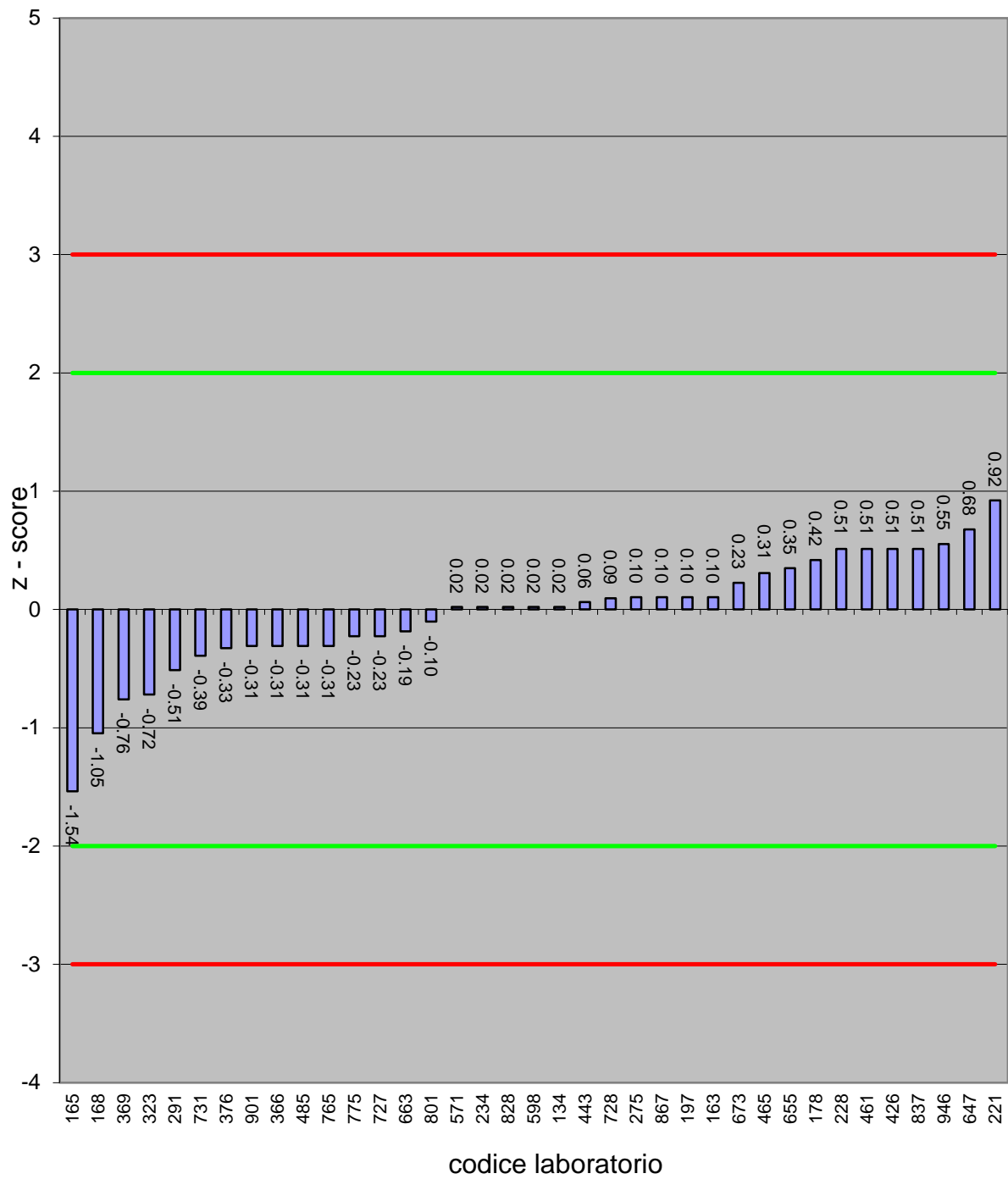


Grafico 9: ametocradin - z-score



z=- 3
 z= - 2
 z= 2
 z= 3

Tabella 14: risultati ciazofamid

codice laboratorio	ciazofamid
89	0.056
119	NR
134	0.087
137	0.05
158	ND
160	0.099
163	0.094
165	0.068
168	0.145
178	0.0885
197	0.08
221	0.1
228	0.083
234	0.111
275	0.076
277	ND
291	0.084
323	0.078
347	ND
366	0.09
369	0.061
376	0.0885
426	0.087
443	0.092
461	0.083
465	0.089
485	0.085
490	ND
571	0.083
594	ND
598	0.091
647	0.095
655	0.126
663	0.070
673	0.086
727	0.08
728	0.0939
731	0.085
755	0.085
765	0.085
775	0.083
801	0.072
828	0.089
837	0.0928
867	0.081
901	0.083
946	0.077
960	0.082

Grafico 10: ciazofamid

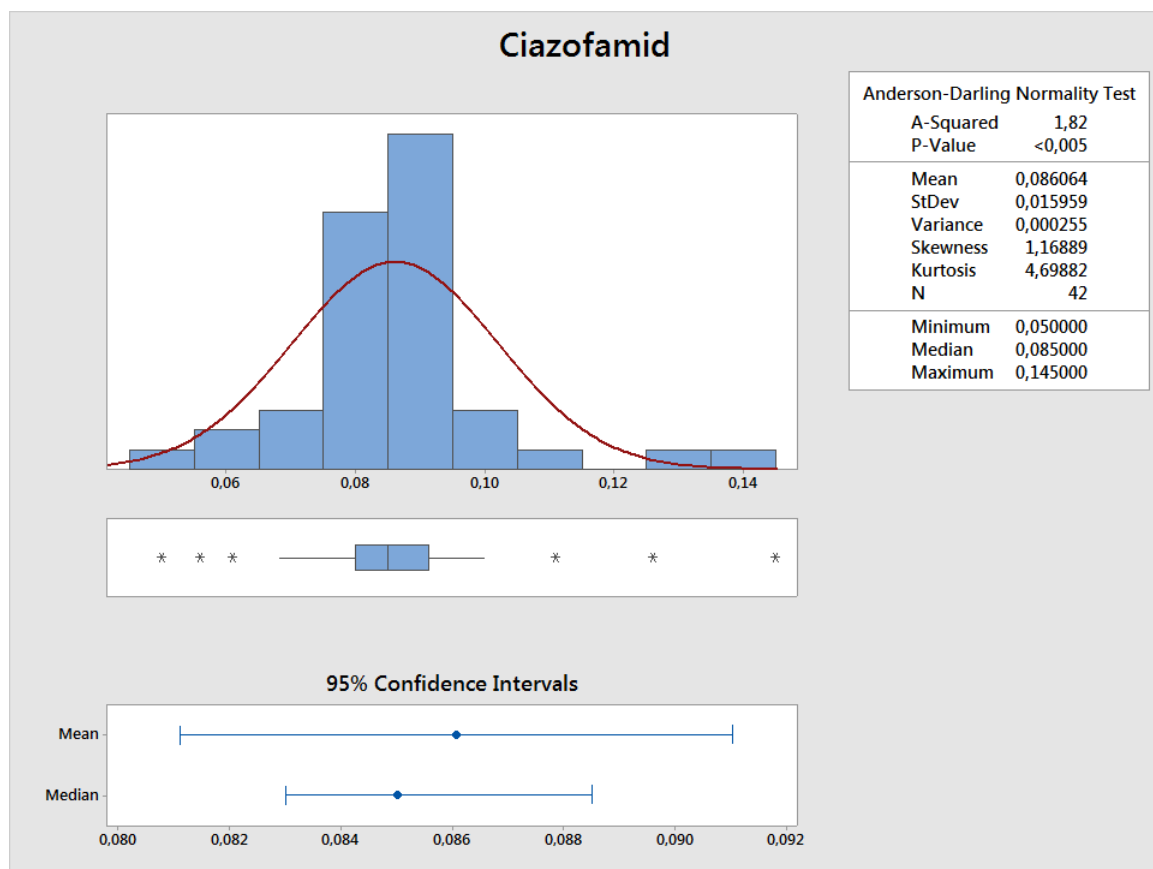


Grafico 11: ciazofamid

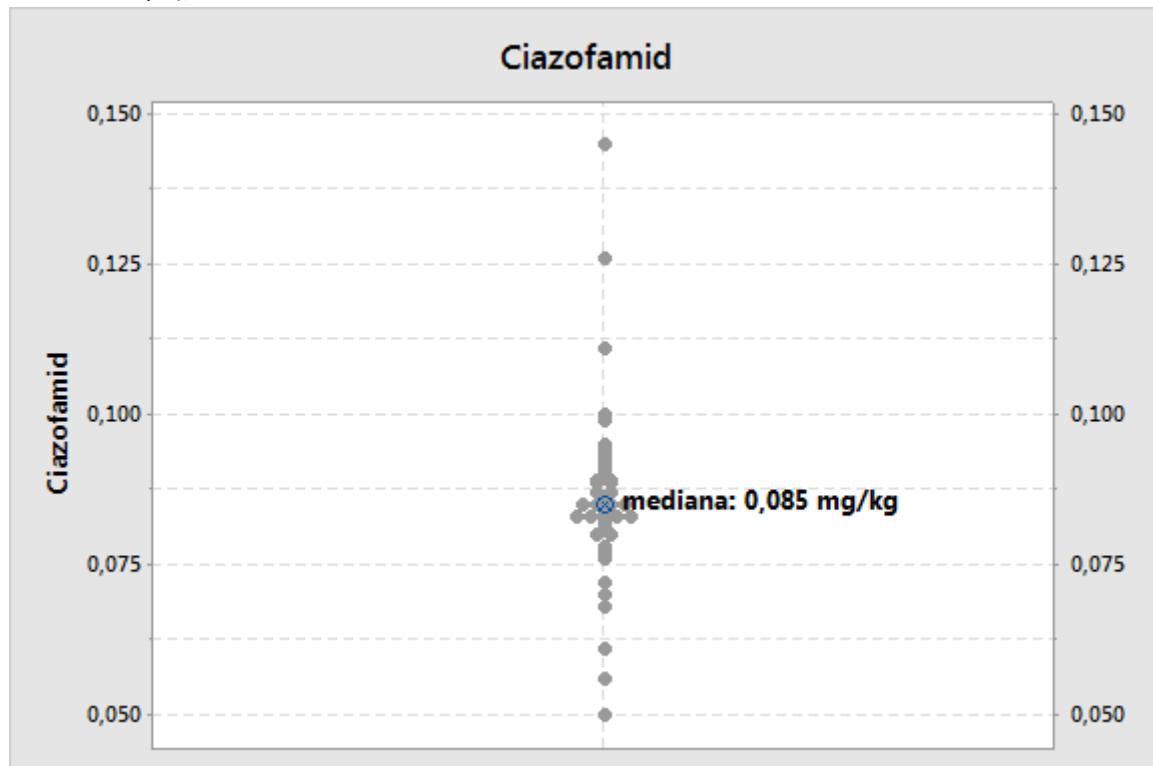


Grafico 12: ciazofamid - z-score

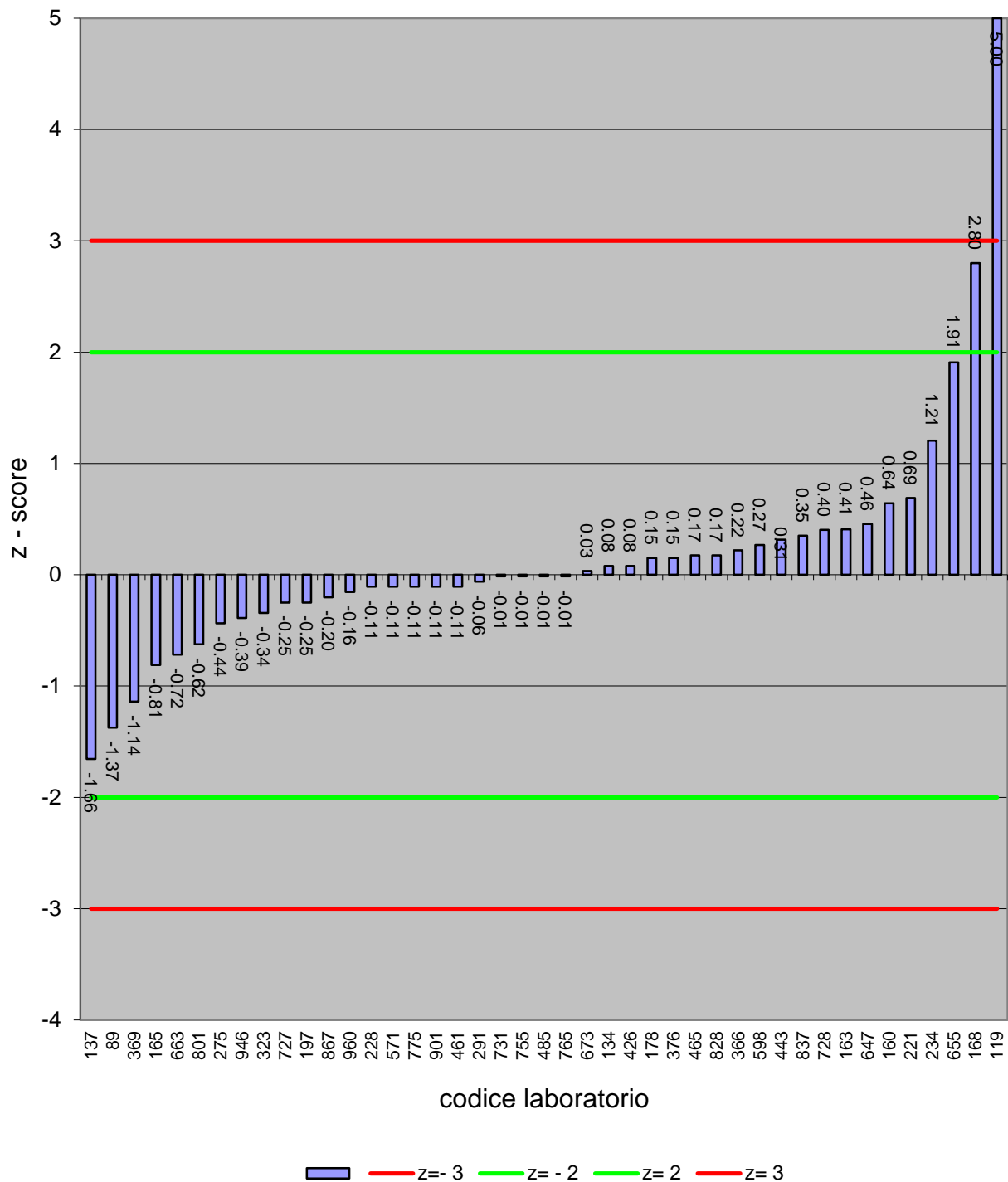


Tabella 15: risultati etossazolo

codice laboratorio	etossazolo
89	0.023
119	0.015
134	0.023
137	ND
158	ND
160	0.027
163	0.027
165	0.019
168	0.030
178	0.0203
197	0.02
221	ND
228	0.026
234	0.023
275	0.024
277	0.021
291	0.026
323	0.021
347	ND
366	0.022
369	0.02
376	0.0273
426	0.013
443	0.026
461	0.026
465	0.027
485	NR
490	ND
571	0.022
594	ND
598	0.025
647	ND
655	0.022
663	0.025
673	ND
727	0.022
728	0.025
731	0.025
755	0.02
765	0.022
775	0.024
801	0.019
828	0.025
837	0.032
867	0.025
901	0.019
946	0.026
960	0.021

Grafico 13: etossazolo

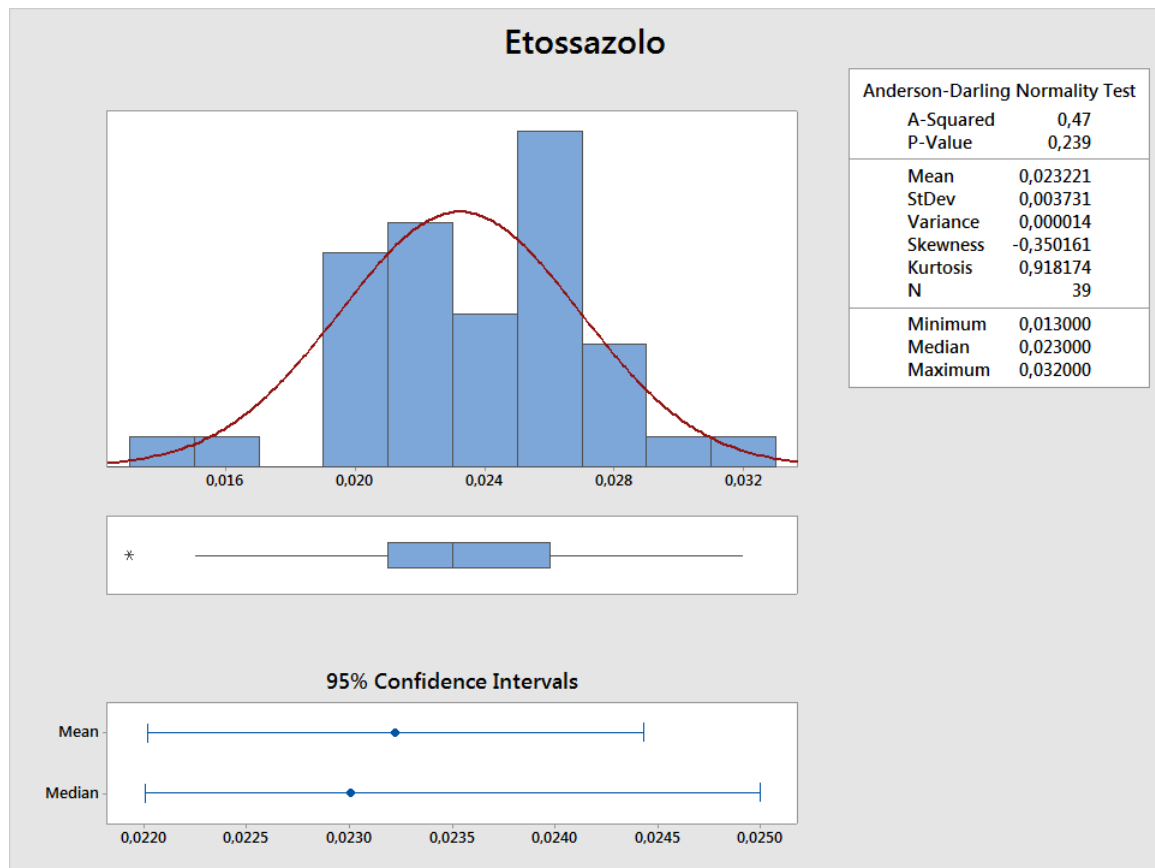


Grafico 14: etossazolo

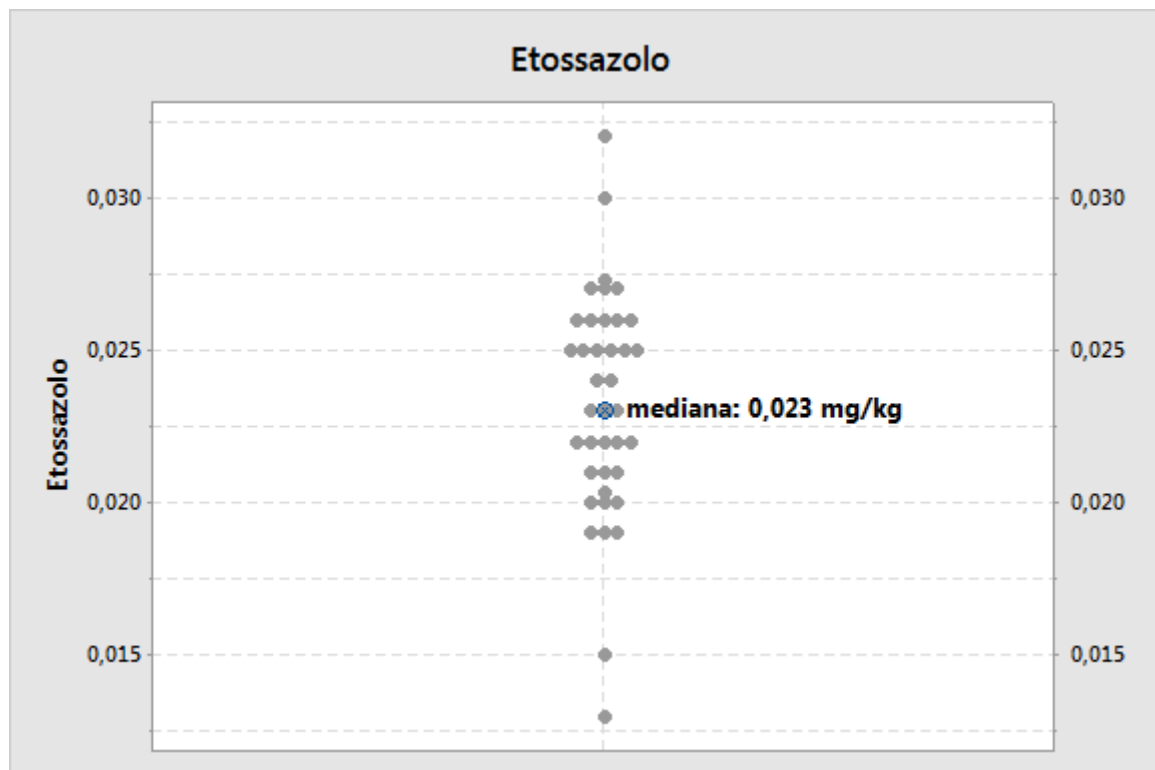
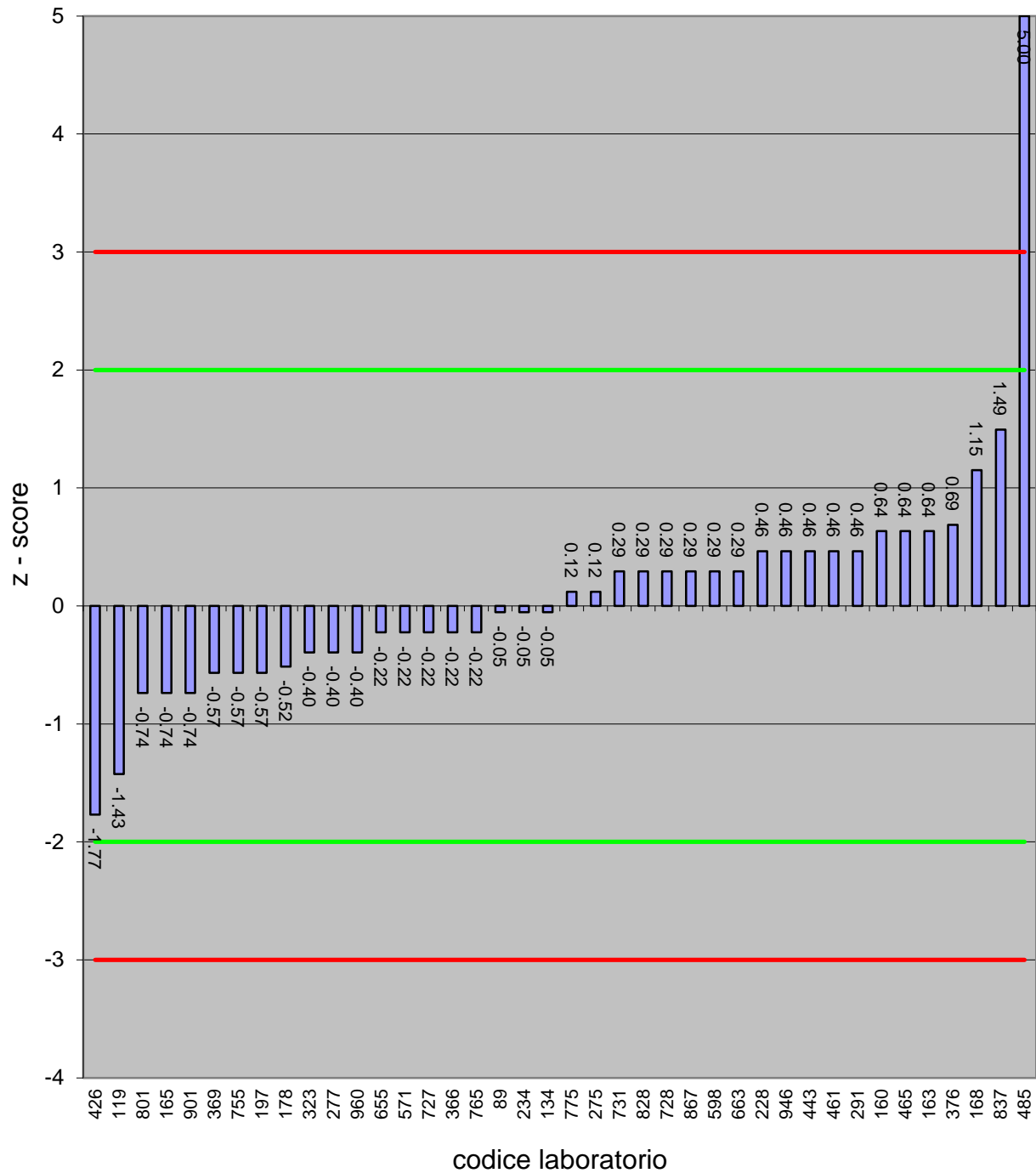


Grafico 15: etossazolo - z-score



■ z-score
 — z=- 3
 — z= - 2
 — z= 2
 — z= 3

Tabella 16: risultati fenpropimorf

codice laboratorio	fenpropimorf
89	0.026
119	0.02
134	0.047
137	0.028
158	0.030
160	0.037
163	0.030
165	0.024
168	ND
178	0.022
197	0.025
221	ND
228	0.027
234	0.026
275	0.029
277	ND
291	0.026
323	0.025
347	ND
366	0.022
369	0.023
376	0.0287
426	0.019
443	0.035
461	0.032
465	0.03
485	0.035
490	ND
571	0.025
594	ND
598	0.035
647	ND
655	0.021
663	0.026
673	0.02
727	0.027
728	0.028
731	0.024
755	0.028
765	0.029
775	0.030
801	0.035
828	0.032
837	0.0291
867	0.028
901	0.021
946	0.023
960	0.026

Grafico 16: fenpropimorf

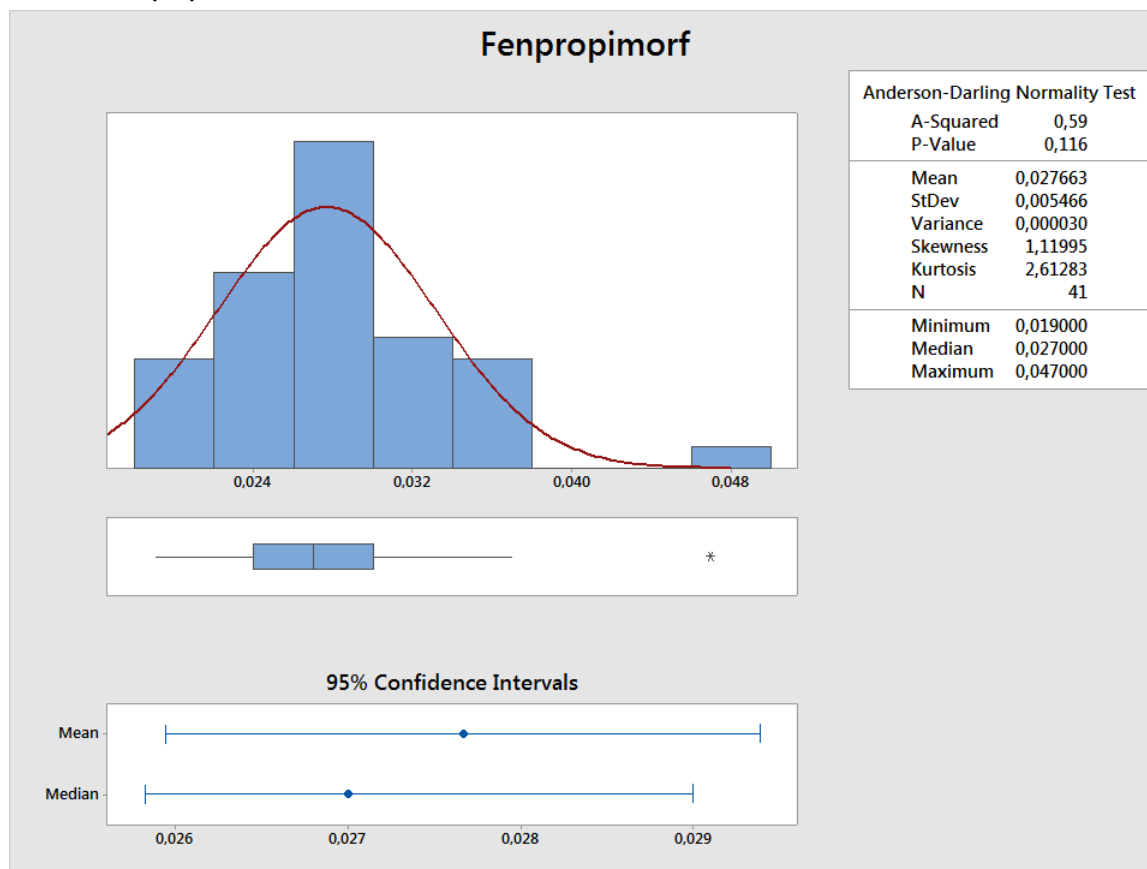


Grafico 17: fenpropimorf

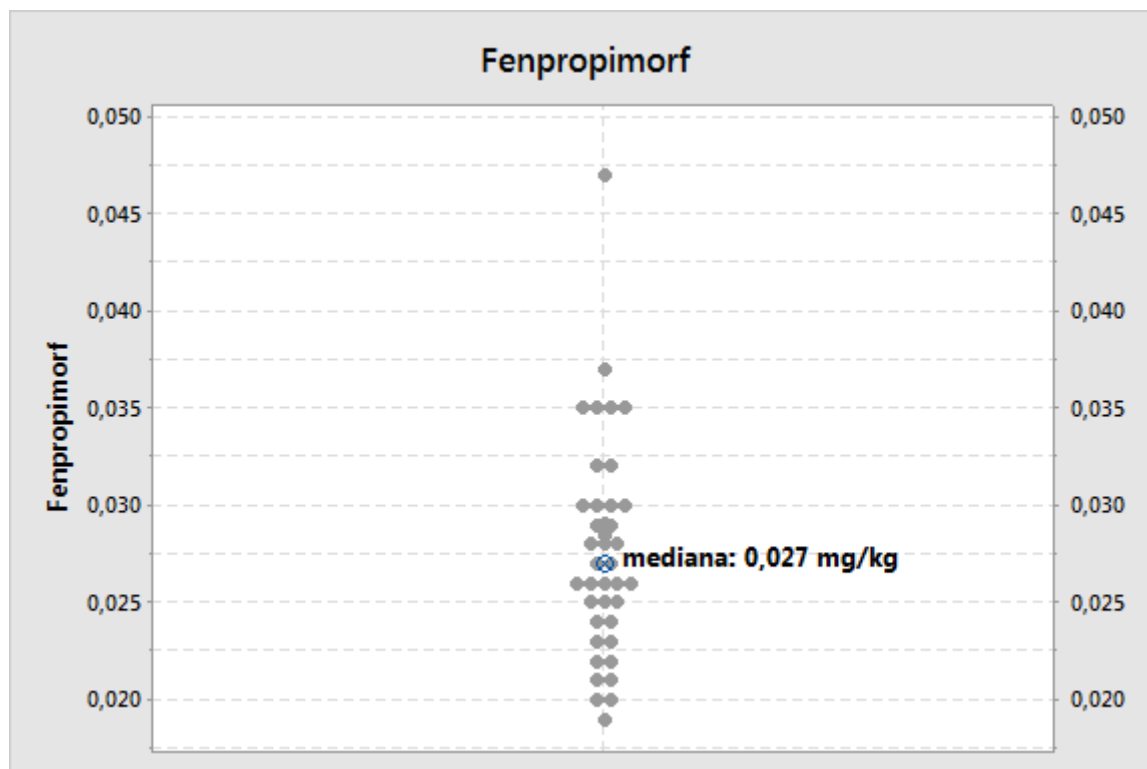
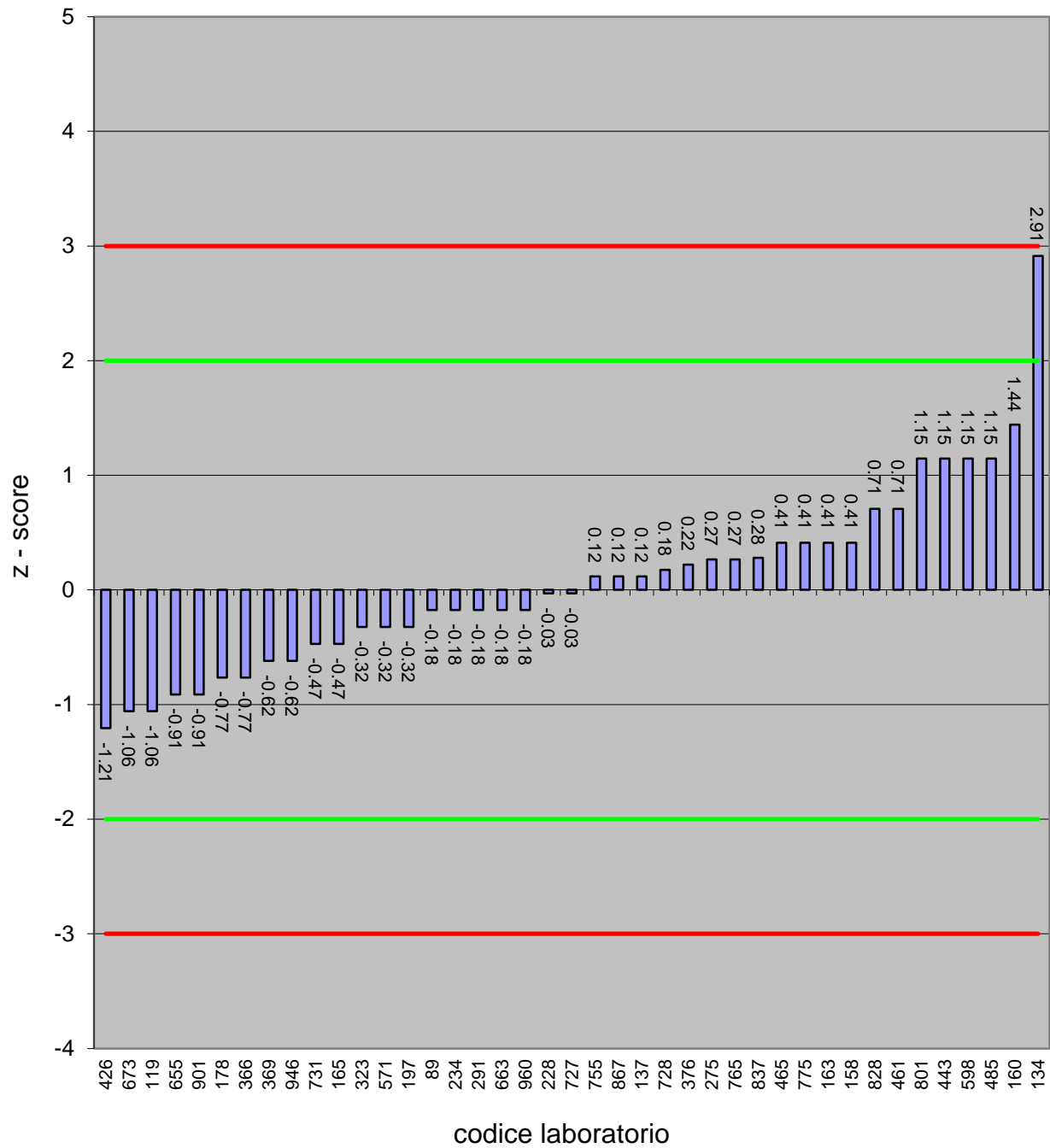


Grafico 18: fenpropimorf - z-score



z=- 3
 z= - 2
 z= 2
 z= 3

Tabella 17: risultati kresoxim metile

codice laboratorio	kresoxim metile
89	0.024
119	0.021
134	0.028
137	ND
158	ND
160	0.035
163	0.036
165	0.026
168	0.025
178	0.0268
197	0.025
221	0.035
228	0.031
234	0.032
275	0.033
277	0.029
291	0.025
323	0.027
347	0.0390
366	0.035
369	0.025
376	0.0288
426	0.038
443	0.031
461	0.030
465	0.041
485	0.037
490	0.037
571	0.0290
594	ND
598	0.035
647	0.038
655	0.037
663	0.030
673	0.025
727	0.032
728	0.035
731	0.031
755	0.03
765	0.028
775	0.029
801	0.022
828	0.04
837	0.0349
867	0.033
901	0.032
946	0.026
960	0.029

Grafico 19: kresoxim metile

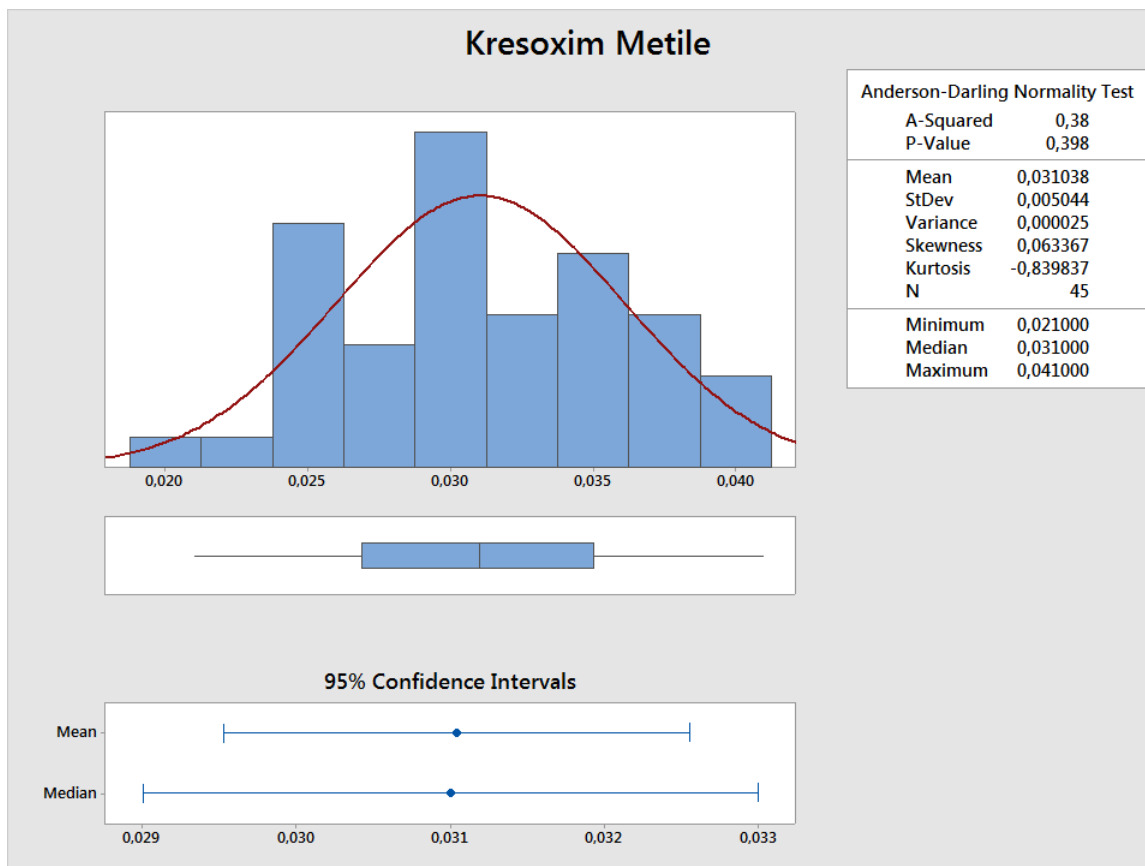


Grafico 20: kresoxim metile

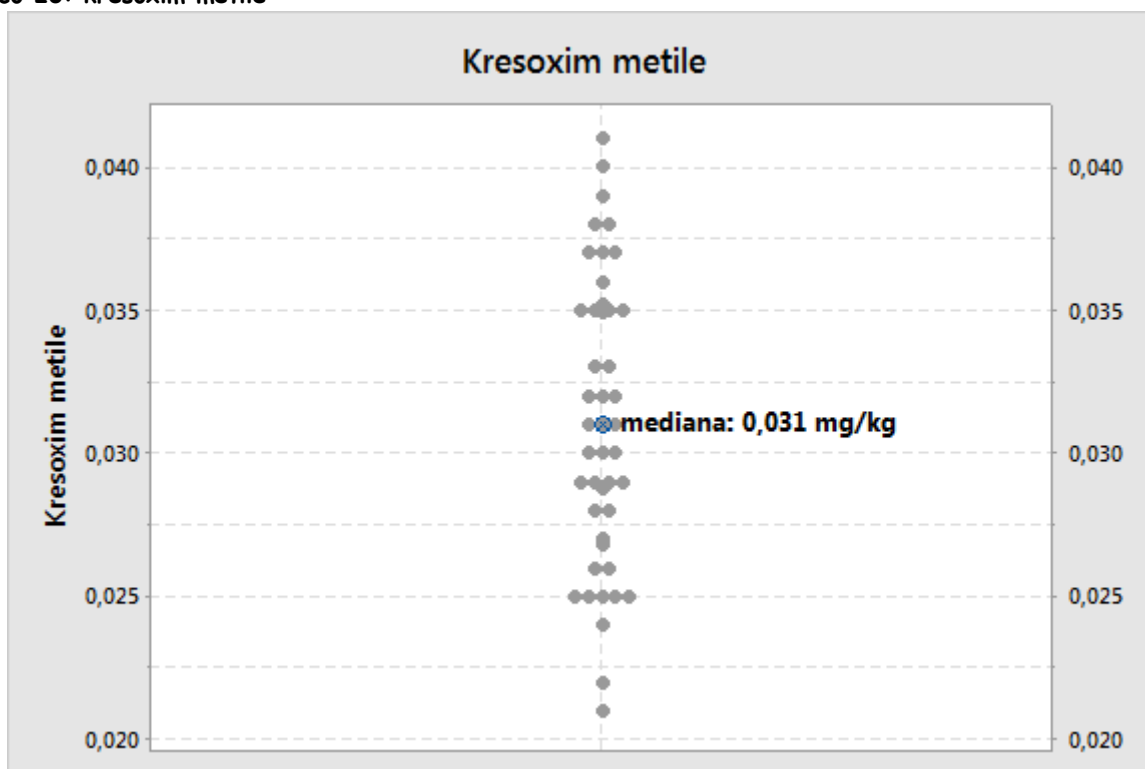
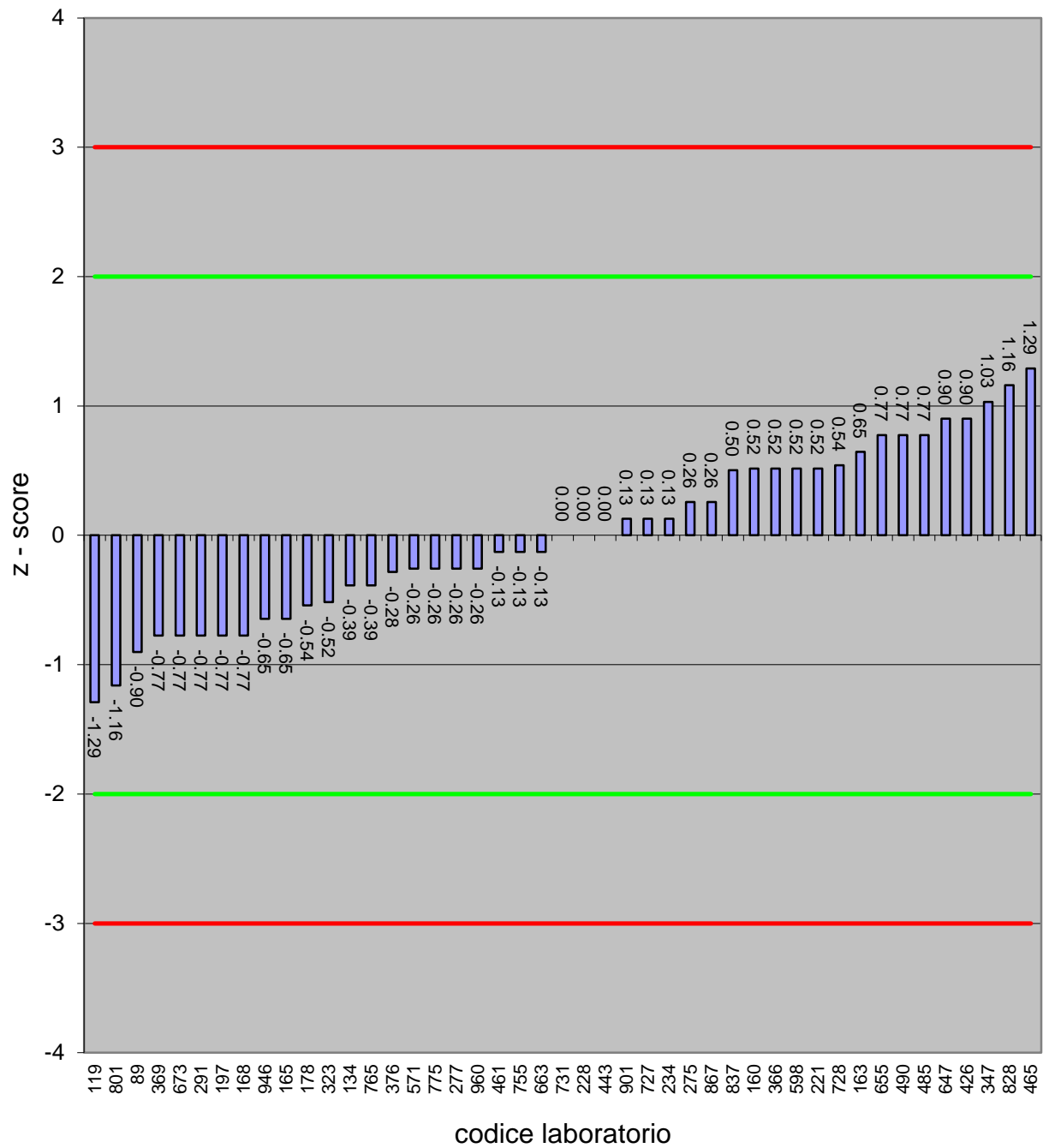


Grafico 21: kresoxim metile - z-score



z=- 3
 z= - 2
 z= 2
 z= 3

Di seguito sono riportate: Tabella 18: rappresentazione risultati attraverso z-score, consente una valutazione per sostanza attiva, Tabella 19: riassunto giudizi, consente una valutazione complessiva sull'intero test, Tabella 20: AZ2 tiene in considerazione il numero dei parametri riscontrati nel test e delle sostanze attive non addizionate.

Tabella 18: rappresentazione risultati attraverso z-score

Sostanze attive	Tot	Soddisfacente		Discutibile		Non Soddisfacente	
	s.a.	$ z \leq 2$		$2 < z \leq 3$		$ z > 3$	
	analizzati	n°	%	n°	%	n°	%
alaclor	42	40	95	1	2	1	2
ametocradin	37	37	100	0	0	0	0
ciazofamid	43	41	95	1	2	1	2
etossazolo	40	39	98	0	0	1	3
fenpropimorf	41	40	98	1	2	0	0
kresoxim metile	45	45	100	0	0	0	0

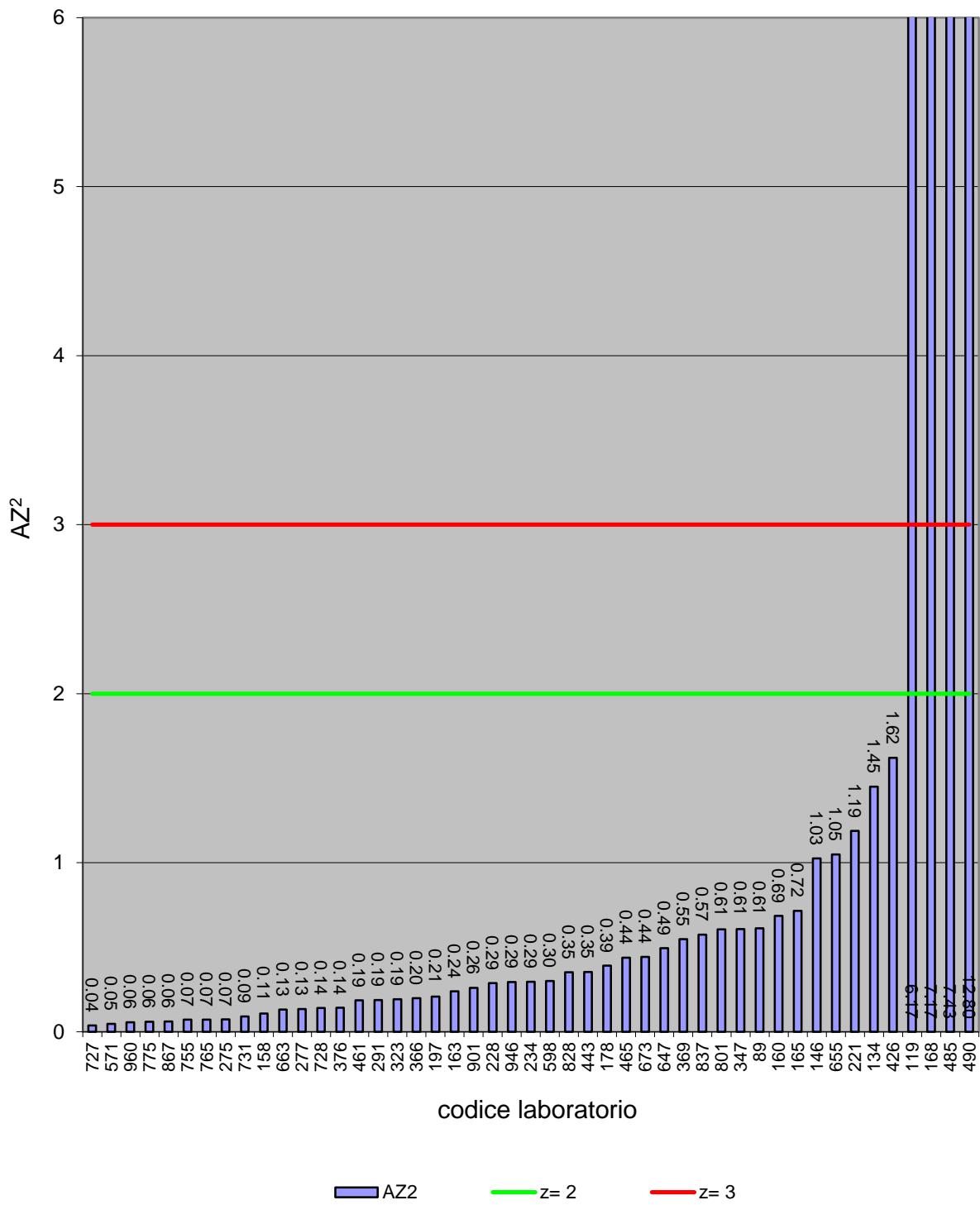
Tabella 19: riassunto giudizi

<i>Riassunto dei giudizi</i>	<i>AZ²</i>	
	n° lab	% lab
Soddisfacente	43	91.49
Discutibile	0	0.00
Non soddisfacente	4	8.51
<i>Totale laboratori</i>	<i>47</i>	<i>100.0</i>

Tabella 20: AZ²

Laboratorio	m	alacior	ametocradin	ciazofamid	etossazolo	fenpropimorf	kresoxim m.	AZ ²	Valutazione
89	5	-0.57		-1.37	-0.05	-0.18	-0.90	0.61	Soddisf
119	5	-1.02		5.00	-1.42	-1.06	-1.29	6.17	Non Soddisf
134	6	0.24	0.02	0.08	-0.05	2.91	-0.39	1.45	Soddisf
137	3	-0.57		-1.66		0.12		1.03	Soddisf
158	2	-0.21				0.41		0.11	Soddisf
160	5	0.51		0.64	0.64	1.44	0.52	0.68	Soddisf
163	6	0.51	0.10	0.41	0.64	0.41	0.65	0.24	Soddisf
165	6	-0.30	-1.54	-0.81	-0.74	-0.47	-0.65	0.72	Soddisf
168	5		-1.05	2.80	1.15		-0.77	7.17	Non Soddisf
178	6	1.00	0.42	0.15	-0.52	-0.76	-0.54	0.39	Soddisf
197	6	-0.39	0.10	-0.25	-0.57	-0.32	-0.77	0.21	Soddisf
221	4	1.78	0.92	0.69			0.52	1.19	Soddisf
228	6	-1.11	0.51	-0.11	0.46	-0.03	0.00	0.29	Soddisf
234	6	0.51	0.02	1.21	-0.05	-0.18	0.13	0.29	Soddisf
275	6	-0.30	0.10	-0.44	0.12	0.26	0.26	0.07	Soddisf
277	3	0.42			-0.39		-0.26	0.13	Soddisf
291	6	-0.12	-0.51	-0.06	0.46	-0.18	-0.77	0.19	Soddisf
323	6	-0.03	-0.72	-0.34	-0.39	-0.32	-0.52	0.19	Soddisf
347	2	-0.39					1.03	0.61	Soddisf
366	6	-0.39	-0.31	0.22	-0.22	-0.76	0.52	0.20	Soddisf
369	6	0.33	-0.76	-1.14	-0.57	-0.62	-0.77	0.55	Soddisf
376	6	-0.34	-0.33	0.15	0.69	0.22	-0.28	0.14	Soddisf
426	6	-2.01	0.51	0.08	-1.77	-1.21	0.90	1.62	Soddisf
443	6	0.70	0.06	0.31	0.46	1.15	0.00	0.35	Soddisf
461	6	0.33	0.51	-0.11	0.46	0.71	-0.13	0.19	Soddisf
465	6	0.51	0.31	0.17	0.64	0.41	1.29	0.44	Soddisf
485	7	-0.12	-0.31	-0.01	5.00	1.15	0.77	7.43	Non Soddisf
490	2	5.00					0.77	12.80	Non Soddisf
571	6	-0.21	0.02	-0.11	-0.22	-0.32	-0.26	0.05	Soddisf
594	0								
598	6	0.24	0.02	0.27	0.29	1.15	0.52	0.30	Soddisf
647	3		0.68	0.45			0.90	0.49	Soddisf
655	5		0.35	1.91	-0.22	-0.91	0.77	1.05	Soddisf
663	6	0.33	-0.18	-0.72	0.29	-0.18	-0.13	0.13	Soddisf
673	4		0.23	0.03		-1.06	-0.77	0.44	Soddisf
727	6	-0.21	-0.23	-0.25	-0.22	-0.03	0.13	0.04	Soddisf
728	6	0.51	0.09	0.40	0.29	0.18	0.54	0.14	Soddisf
731	6	-0.30	-0.39	-0.01	0.29	-0.47	0.00	0.09	Soddisf
755	5	-0.03		-0.01	-0.57	0.12	-0.13	0.07	Soddisf
765	6	0.24	-0.31	-0.01	-0.22	0.26	-0.39	0.07	Soddisf
775	6	-0.21	-0.23	-0.11	0.12	0.41	-0.26	0.06	Soddisf
801	6	0.15	-0.10	-0.62	-0.74	1.15	-1.16	0.61	Soddisf
828	6	-0.39	0.02	0.17	0.29	0.71	1.16	0.35	Soddisf
837	6	0.70	0.51	0.35	1.49	0.28	0.50	0.57	Soddisf
867	6	-0.39	0.10	-0.20	0.29	0.12	0.26	0.06	Soddisf
901	6	0.24	-0.31	-0.11	-0.74	-0.91	0.13	0.26	Soddisf
946	5		0.55	-0.39	0.46	-0.62	-0.65	0.29	Soddisf
960	5	-0.03		-0.15	-0.39	-0.18	-0.26	0.06	Soddisf

Grafico 22: AZ2



15. Errori Quali-Quantitativi

Tabella 21: Falsi positivi

Codice laboratorio	Principio attivo	concentrazione
168	Acrinatrina	0.047
485	Etopenprox	0.023

16. Confronto con altri test

La matrice “zucchine” è stata impiegata in altri precedenti test.

Tabella 22: performance per test con uguale matrice

codice test	matrice	lab. partecipanti	Lab con SSZ o AZ ² soddisf.	
		n°	n°	%
1999-2TF	zucchine	28	22	79
1S16	zucchine	47	37	79
1S19	zucchine	47	43	91

Si riscontrano sostanze attive uguali a quelle impiegate nella seconda sessione del 2019 nei seguenti test:

Tabella 23: confronto parametri comuni

Codice Test	Matrice	Parametri					
1999-1TF	actinidie						kresoxim m.
1S10	actinidie			ciazofamid			
2S16	carote						kresoxim m.
2S17	mele				etossazolo		
2S18	zucche		ametocradin				
2S19	zucchine	alaclor	ametocradin	ciazofamid	etossazolo	fenpropimorf	kresoxim m.

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 24: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati

Parametri	2S18	2S19
ametocradin	94	100
1S10	2S19	
ciazofamid	86	95
2S17	2S19	
etossazolo	100	98
1999-1TF	2S16	2S19
kresoxim metile	94	100

Tabella 25: dettaglio risultati SSZ e AZ²

codice test	matrice	Lab. partecipanti	Lab con SSZ o AZ ² soddisf.	
		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	zucchini	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	zucchini (xiii)	49	37	90
2S16	carote(xiv)	49	46	94
3S16	pere(xv)	47	42	93
1S17	mele	46	41	89
2S17	mele	41	38	93
3S17	cocomeri	50	45	90
1S18	spinaci	45	42	96
2S18	zucche	46	40	90
3S18	piselli senza baccello	49	42	86
1S19	zucche	46	42	95
2S19	zucchine	48	43	92

(*) : 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 clometazina

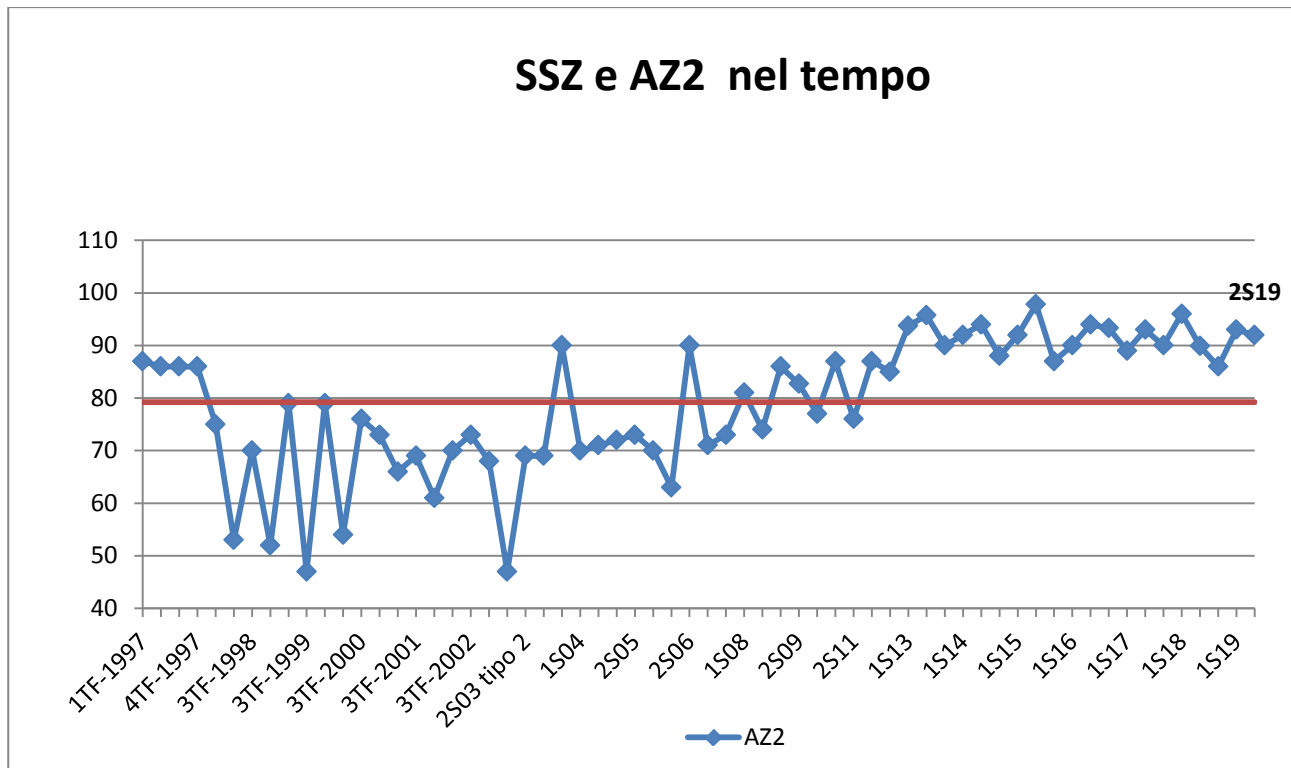
(xii) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. fenitrozin

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

(xiv) : con l'esclusione del parametro pimetrozina

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

Grafico 23: risultati nel tempo SSZ e AZ²




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 degli z -score

Dal 2017 l'andamento e' riportato in termini di AZ².

	Elaborato Finale PT	Revisione 0 del 9 agosto 2019
2S19 Fitofarmaci	Pagina 40 di 51	

17. Statistica

Errori qualitativi - falsi negativi - falsi positivi

Una sostanza attiva presente nel test, analizzata e non rilevata, a cui corrisponde un Limite di Quantificazione del partecipante minore del valore assegnato, viene considerata NR (Non Rilevata) e 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 Determinata) e non corrisponde ad alcun z-score.

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

Una sostanza attiva non presente nel test, ma rilevata, comporta un errore per cui verrà attribuito al laboratorio uno z-score pari a 5.

Verifica omogeneità e stabilità

Il controllo dell'omogeneità e della stabilità dei campioni viene attuato in accordo alle indicazioni della norma ISO 13528:2015: *"Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons"*.

Omogeneità:

Il criterio di accettabilità affinché i campioni del PT siano sufficientemente omogenei è che la varianza fra i campioni non sia maggiore della varianza all'interno del singolo campione.

Per cui:

$$S_s \leq 0.3\sigma_{om}$$


con:

S_s = scarto tipo fra i campioni, calcolato come descritto al p.to B.3 13528:2015

σ_{om} = 0,3 x FFP-RSD (fit for purpose relative standard deviation) FFP-RSD= 0,15 x valore medio dell'omogeneità di ogni sostanza attiva presente nel PT

0.3 = vedi Nota 1 paragrafo B.2.2 13528:2015

La verifica della relazione (1) attesta che la varianza fra tutte le aliquote degli oggetti (campioni test) non è più alta della varianza all'interno delle singole aliquote dei medesimi. In questo caso la popolazione, costituita dalla totalità degli oggetti, risulta sufficientemente omogenea.

	Elaborato Finale PT	Revisione 0 del 9 agosto 2019
2S19 Fitofarmaci		Pagina 41 di 51

Stabilità:

La valutazione statistica è condotta in accordo al documento ISO 13528:2015, Annex B.

Giorno 1: al momento della spedizione degli oggetti (campioni)

Giorno 2: 48 ore dopo la spedizione degli oggetti e con l'aliquota mantenuta a temperatura refrigerata.

Giorno 3: al momento del ricevimento dell'ultimo report di risultati dai partecipanti; l'aliquota mantenuta congelata.

Una sostanza attiva può essere considerata adeguatamente stabile se:

$$|x_i - y_i| \leq 0.3\sigma_{PT}$$

dove

x_i = il valore medio del primo test di stabilità.

y_i = il valore medio dell'ultimo test di stabilità.

σ_{PT} = deviazione standard usata nella valutazione del PT pari al 25% del valore assegnato


0,3: valore ricavato dall'Annex E.2 della ISO 13528:2015.

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 ISO13528:2015, 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.

	Elaborato Finale PT	Revisione 0 del 9 agosto 2019
2S19 Fitofarmaci		Pagina 42 di 51

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 ciascun sostanza attiva
- X : rappresenta il valore di concentrazione assegnato ossia la migliore stima del valore vero dell'analisi
- σ rappresenta la deviazione standard FFP pari al 25% del valore assegnato:

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

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

AZ^2 viene interpretato come segue:

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

Definizioni

Media (M_{ARPAE}): media aritmetica di una serie di n valori (x_i) e viene calcolata sommando tutti i dati ottenuti e dividendo per il numero (n) degli stessi.

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

Mediana ($m_{arpae, mLab}$): Mediana dei dati ottenuti dall'organizzatore o dai partecipanti, per ciascuna sostanza attiva. Serie di n dati ordinati x_1, x_2, \dots, x_n , il valore centrale, cioè il valore che occupa il posto $\frac{n+1}{2}$ della serie se n è dispari, $\frac{n}{2}$ ed $\frac{n}{2}+1$ se n+1 è pari.

Valore minimo ($vm_{ARPAE, vmLab}$): numero più piccolo ottenuto da SSLM in sede valutazione dell'omogeneità, o dai dati dei partecipanti.

Valore Massimo ($VM_{ARPAE, VM_{Lab}}$): numero più grande ottenuto da SSLM in sede valutazione dell'omogeneità, o dai dati dei partecipanti.

gdl: gradi di libertà

Scarto: differenza fra ciascun risultato del laboratorio ed il valore vero assegnato.

Deviazione standard (ds_{ARPAE} , ds_{Lab}): deviazione standard dei dati di omogeneità dell'organizzatore, o dei dati dei partecipanti, misura della dispersione di una serie di osservazioni. Si calcola dalla seguente relazione:

$$ds = \sqrt{\frac{(X_i - X)^2}{n - 1}}$$

Deviazione standard media (S.m.): deviazione standard diviso la radice quadrata delle n misure.

$M_{robusta}$: calcolata dalla popolazione di dati dei partecipanti, seguendo l'approccio statistico dell'Algoritmo A" presente nell'Annex C della ISO 13528:2015

$ds_{robusta}$: calcolata dalla popolazione di dati dei partecipanti, seguendo l'approccio statistico dell'Algoritmo A" presente nell'Annex C della ISO 13528:2015

σ : deviazione standard calcolata pari al 25% della media robusta.

Varianza (V): quadrato della deviazione standard.

Giustezza (Giu): grado di concordanza tra il valore medio e l'incremento teorico ($M_{robusta} - it$)

Anderson Darling A^2 : Il test di Anderson-Darling può essere applicato a qualsiasi distribuzione. Di seguito sono riportate tabelle utili alla valutazione della distribuzione normale.

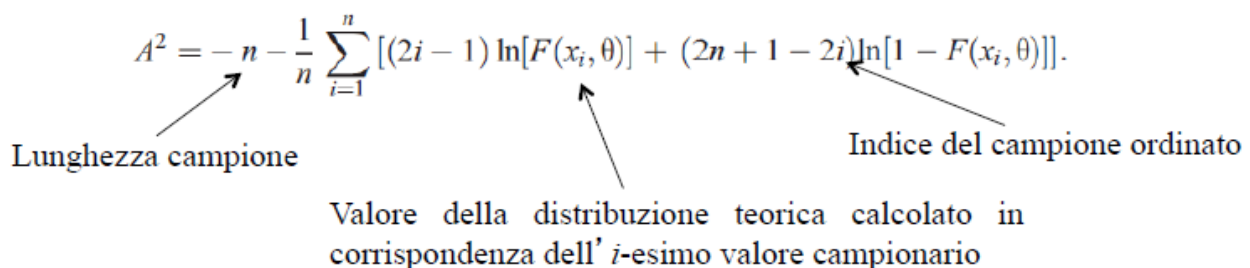
Tabella 3: Valori di riferimento Anderson Darling

A^2	0.631	0.752	0.873	1.035
p-Value	0.1	0.05	0.025	0.01

Per le distribuzioni normali e logonormali, la statistica di prova A^2 viene calcolata da

Definizione operativa della statistica test di Anderson-Darling:

$$A^2 = -n - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(2i-1) \ln[F(x_i, \theta)] + (2n+1-2i) \ln[1-F(x_i, \theta)]]$$



Lunghezza campione

Indice del campione ordinato

Valore della distribuzione teorica calcolato in corrispondenza dell' i -esimo valore campionario

dove:

n rappresenta la dimensione del campione;

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

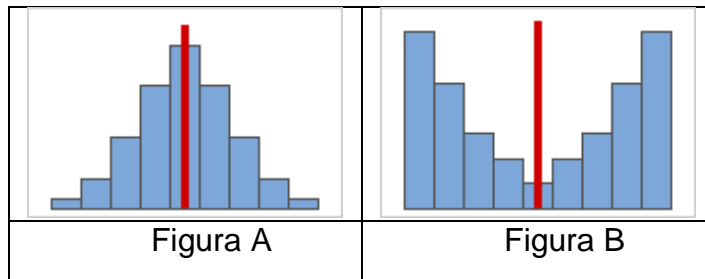
i rappresenta l' i -esimo campione

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

P-Value: il p-value è un parametro in grado di discriminare fra l'ipotesi di distribuzione normale e l'ipotesi di distribuzione non normale. Se il p-value è >0.05 si accetta l'ipotesi di distribuzione normale. Se il p-value è <0.05 si rifiuta l'ipotesi di distribuzione normale, cioè la distribuzione è non normale.

Skewness: L'asimmetria è la misura in cui i dati non sono simmetrici.

Se il valore di skewness è 0, positivo o negativo rivela informazioni sulla forma dei dati.



Fonte: MINITAB 17 (016/FE)

Distribuzioni simmetriche

Quando i dati diventano più simmetrici, il loro valore di asimmetria si avvicina a zero. La figura A mostra i dati normalmente distribuiti, che per definizione presentano una relativamente piccola asimmetria. Tracciando una linea al centro di questo istogramma di dati normali è facile vedere che i due lati si rispecchiano l'un l'altro. Ma la mancanza di asimmetria da sola non implica la normalità. La figura B mostra una distribuzione in cui i due lati si rispecchiano ancora l'uno con l'altro, sebbene i dati siano lontani dall'essere normalmente distribuiti.

Kurtosi: è una misura dell'allontanamento dalla normalità distributiva, rispetto alla quale si può verificare un maggiore appiattimento, distribuzione platicurtica, o un maggiore allungamento, distribuzione leptocurtica.

Il valore dell'indice che corrisponde alla distribuzione gaussiana è "0": un valore minore di 0 indica distribuzione platicurtica, mentre un valore maggiore di 0 indica distribuzione leptocurtica.

La Kurtosis indica come il picco e le code di una distribuzione differiscono dalla distribuzione normale.

La Kurtosis può aiutare a capire inizialmente le caratteristiche generali sulla distribuzione dei dati.

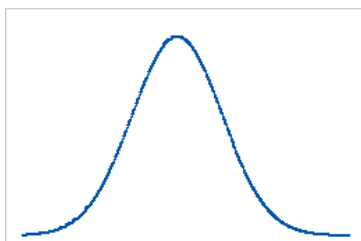


figura A

Linea di base: valore di Kurtosis pari a 0 (figura A)

I dati che seguono una distribuzione normale hanno perfettamente un valore di Kurtosis pari a 0. I dati normalmente distribuiti stabiliscono la linea di base per la Kurtosis. La Kurtosis del campione che devia significativamente da 0 può indicare che i dati non sono distribuiti normalmente.

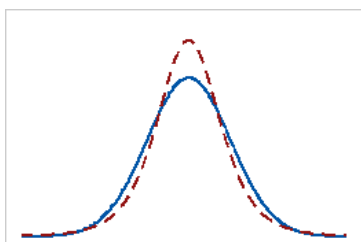


figura B

Kurtosis positiva (figura B)

Una distribuzione con un valore di Kurtosis positiva indica che la distribuzione ha code più pesanti e un picco più acuto rispetto alla distribuzione normale. Ad esempio, i dati che seguono alla distribuzione hanno un

valore di Kurtosis positiva. La linea continua mostra la distribuzione normale e la linea tratteggiata mostra una distribuzione con un valore di Kurtosis positiva.

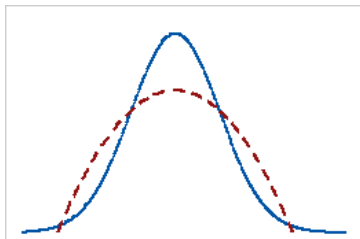


figura C
Kurtosis negativa (figura C)

Una distribuzione con un valore di Kurtosis negativo indica che la distribuzione ha code più chiare e un picco più piatto rispetto alla distribuzione normale. La linea continua mostra la distribuzione normale e la linea tratteggiata mostra una distribuzione con un valore di kurtosis negativo.

18. Appelli o Reclami

In accordo con il SGQ di Arpae, i partecipanti ai PT hanno la possibilità di presentare appelli o reclami all'ente organizzatore, inviando comunicazione scritta via email all'indirizzo di posta elettronica proficiencytesting@arpae.it; utilizzando il modulo (All. 5 I40901/PT) presente nella pagina dedicata ai Proficiency test del sito di Arpae, di cui si allega copia.

La natura del reclamo è in funzione all'erogazione del servizio: ritardi sulle tempistiche programmate, campioni scongelati o danneggiati.

L'appello può essere presentato dopo l'emissione del report finale. Il partecipante può contestare la valutazione delle proprie prestazioni presentando documentazione oggettiva delle proprie motivazioni.

Una volta ricevuto appello o reclamo Arpae comunica l'avvenuta ricezione al partecipante e ha tempo 30 giorni solari per rispondere via email ed eventualmente emendare il report finale.

19. Oggetti residui

A conclusione di ogni schema di PT gli oggetti eccedenti vengono conservati a temperatura di congelamento controllata secondo quanto riportato nel SGQ di Arpae, per un periodo di 30 giorni solari dalla data di emissione della revisione 0 del report finale. Gli oggetti rimangono a disposizione dei partecipanti che hanno facoltà di richiederne un'ulteriore aliquota qualora volessero utilizzare il materiale per proprie finalità.

Si specifica che la stabilità del materiale è garantita fino alla data della dead line della trasmissione dei risultati comunicata nella email che viene inviata alla consegna dei campioni.

La logistica e gli oneri del solo trasporto degli oggetti sono a carico del partecipante.

20. Riferimenti

- UNI CEI ISO/IEC 17043:2010 requisiti generali per proficiency testing
- UNI CEI ISO/IEC 17025:2005
- 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.
- MINITAB17

Allegato 4 – I40901/PT

Le sostanze attive di nuova introduzione nell'elenco sono riportate in grassetto rosso.

sostanza attiva	analizzata	LOQ (mg/kg)	risultato (mg/kg)
Acefate	<input type="checkbox"/>		
Acetamiprid	<input type="checkbox"/>		
Acrinatrina	<input type="checkbox"/>		
Aldicarb	<input type="checkbox"/>		
Aldicarb solfossido	<input type="checkbox"/>		
Aldicarb solfone	<input type="checkbox"/>		
Ametocradin	<input type="checkbox"/>		
Azoxistrobin	<input type="checkbox"/>		
Benalaxil (somma di isomeri)	<input type="checkbox"/>		
Bifentrin	<input type="checkbox"/>		
Bitertanolo	<input type="checkbox"/>		
Boscalid	<input type="checkbox"/>		
Bromopropilato	<input type="checkbox"/>		
Bromuconazolo	<input type="checkbox"/>		
Bupirimate	<input type="checkbox"/>		
Buprofezin	<input type="checkbox"/>		
Cadusafos	<input type="checkbox"/>		
Carbaril	<input type="checkbox"/>		
Carbendazim e benomil (somma di benomil e carbendazim espressa in carbendazim)	<input type="checkbox"/>		
Ciflutrin isomeri	<input type="checkbox"/>		
Cimoxanil	<input type="checkbox"/>		
Cipermetrina isomeri	<input type="checkbox"/>		
Ciproconazolo	<input type="checkbox"/>		
Ciprodinil	<input type="checkbox"/>		
Clofentezine	<input type="checkbox"/>		
Clomazone	<input type="checkbox"/>		
Clorantraniliprole	<input type="checkbox"/>		
Clorpirifos E	<input type="checkbox"/>		
Clorpirifos M	<input type="checkbox"/>		
Clortalonil	<input type="checkbox"/>		
Clotianidin	<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"/>		
Diniconazolo	<input type="checkbox"/>		
Disulfoton	<input type="checkbox"/>		
DMST	<input type="checkbox"/>		
Endosulfan alfa	<input type="checkbox"/>		
Endosulfan beta	<input type="checkbox"/>		
Endosulfan solfato	<input type="checkbox"/>		
EPN	<input type="checkbox"/>		
Epossiconazolo	<input type="checkbox"/>		
Eptenofos	<input type="checkbox"/>		
Esaconazolo	<input type="checkbox"/>		
Esaflumuron	<input type="checkbox"/>		
Etiofencarb	<input type="checkbox"/>		
Etopenprox	<input type="checkbox"/>		
Etoprofos	<input type="checkbox"/>		
Etoxazolo	<input type="checkbox"/>		
Famoxadone	<input type="checkbox"/>		
Fenamidone	<input type="checkbox"/>		
Fenamifos	<input type="checkbox"/>		
Fenamifos solfone	<input type="checkbox"/>		
Fenamifos solfossido	<input type="checkbox"/>		
Fenarimol	<input type="checkbox"/>		
Fenazaquin	<input type="checkbox"/>		
Fenbuconazolo	<input type="checkbox"/>		
Fenexamide	<input type="checkbox"/>		
Fenitroton	<input type="checkbox"/>		
Fenoxicarb	<input type="checkbox"/>		
Fenpiroximate	<input type="checkbox"/>		
Fenpropidin	<input type="checkbox"/>		
Fention	<input type="checkbox"/>		
Fention oxone	<input type="checkbox"/>		
Fention oxosulfone	<input type="checkbox"/>		
Fention oxosulfoxide	<input type="checkbox"/>		
Fention sulfone	<input type="checkbox"/>		
Fenthion sulfoxide	<input type="checkbox"/>		
Fenvalerate e esfenvalerate (somma degli isomeri RS, SR, RR e SS)	<input type="checkbox"/>		
Fipronil	<input type="checkbox"/>		
Fipronil solfone (MB46136)	<input type="checkbox"/>		
Flonicamid	<input type="checkbox"/>		
TNFG	<input type="checkbox"/>		
TNFA	<input type="checkbox"/>		
Fluazinam	<input type="checkbox"/>		
Fludioxonil	<input type="checkbox"/>		

Flufenoxuron	<input type="checkbox"/>		
Fluquinconazolo	<input type="checkbox"/>		
Flusilazolo	<input type="checkbox"/>		
Flutolanil	<input type="checkbox"/>		
Fluvalinate	<input type="checkbox"/>		
Formetanato	<input type="checkbox"/>		
Fosalone	<input type="checkbox"/>		
Fosfamidone	<input type="checkbox"/>		
Fosmet	<input type="checkbox"/>		
Fosmet oxone	<input type="checkbox"/>		
Fostiazato	<input type="checkbox"/>		
Hexytiazox	<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"/>		
Isoprotiolano	<input type="checkbox"/>		
Kresoxim metile	<input type="checkbox"/>		
Lambdacialotrina	<input type="checkbox"/>		
Lufenuron	<input type="checkbox"/>		
Malation	<input type="checkbox"/>		
Malaoxon	<input type="checkbox"/>		
Mandipropamide	<input type="checkbox"/>		
Mepanipirim	<input type="checkbox"/>		
Metaflumizone (somma degli isomeri E e Z)	<input type="checkbox"/>		
Metalaxyl e metalaxyl-M	<input type="checkbox"/>		
Metamidofos	<input type="checkbox"/>		
Metidation	<input type="checkbox"/>		
Metolachlor e metolachlor-S	<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"/>		
Paration metile	<input type="checkbox"/>		
Paraoxon metile	<input type="checkbox"/>		
Penconazolo	<input type="checkbox"/>		
Permetrina	<input type="checkbox"/>		
Pimetrozine	<input type="checkbox"/>		
Piraclostrobin	<input type="checkbox"/>		
Pirazofos	<input type="checkbox"/>		
Piridaben	<input type="checkbox"/>		
Piridafention	<input type="checkbox"/>		

Pirimetanil	<input type="checkbox"/>		
Pirimicarb	<input type="checkbox"/>		
Pirimicarb desmetil	<input type="checkbox"/>		
Pirimifos E	<input type="checkbox"/>		
Pirimifos M	<input type="checkbox"/>		
Piriproxifen	<input type="checkbox"/>		
Procimidone	<input type="checkbox"/>		
Procloraz (solo Procloraz tal quale)	<input type="checkbox"/>		
Propargite	<input type="checkbox"/>		
Propiconazolo	<input type="checkbox"/>		
Propoxur	<input type="checkbox"/>		
Prosulfocarb	<input type="checkbox"/>		
Protioconazolo (Protioconazolo destio(somma di isomeri))	<input type="checkbox"/>		
Quinoxifen	<input type="checkbox"/>		
Rotenone	<input type="checkbox"/>		
Spinosad (somma di spinosyn A e spinosyn D, espressa in spinosad)	<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"/>		
Tiacloprid	<input type="checkbox"/>		
Tiametoxam	<input type="checkbox"/>		
Tiodicarb	<input type="checkbox"/>		
Tolclofos M	<input type="checkbox"/>		
Tolilfluanide	<input type="checkbox"/>		
Triadimefon	<input type="checkbox"/>		
Triadimenol	<input type="checkbox"/>		
Trifloxistrobin	<input type="checkbox"/>		
Triflumuron	<input type="checkbox"/>		
Vinclozolin	<input type="checkbox"/>		

sostanza attiva	analizzata	LOQ (mg/kg)	risultato (mg/kg)
Nitrati (NO ₃)	<input type="checkbox"/>		

MODULO PER PRESENTARE APPELLI/RECLAMI

Denominazione del laboratorio partecipante

Codice identificativo del laboratorio partecipante

Codice/Matrice del proficiency test

APPELLO

Valutazione delle prestazioni *(dimostrazione oggettiva)*

Errori sul report finale

RECLAMO

Tempistica non rispettata *(consegna degli oggetti, consegna del report)*

Condizioni del campione *(scongelato, omogeneizzazione inadeguata)*

Breve descrizione:

.....

.....

.....


.....

Data:

Firma:

.....

.....

	Elaborato Finale PT	Revisione 0 del 9 agosto 2019
2S19 Fitofarmaci		Pagina 51 di 51

Hanno collaborato alla realizzazione del test:

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

Fine Rapporto
