

PT Fitofarmaci: 3a sessione test prodotti fitosanitari anno 2021

Natura della modifica: prima emissione		
Redazione	Alessandro Tieghi Diego Tamoni Erika Roncarati	atieghi@arpae.it dtamoni@arpae.it eroncarati@arpae.it
Autorizzazione all'emissione del report finale	Ivan Scaroni	iscaroni@arpae.it
Coordinatore	Alessandro Tieghi	atieghi@arpae.it
Organizzatore	Stefano Forti	sforti@arpae.it

Documento firmato digitalmente secondo la normativa vigente

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 |

Indice

Premessa	4
1. Riservatezza.....	6
2. Matrice	6
3. Verifica dell'eventuale presenza di residui di prodotti fitosanitari	6
4. Preparazione della matrice	7
5. Preparazione del bianco e relativo codice	7
6. Preparazione degli standard	7
7. Preparazione delle soluzioni per incrementare l'omogenato	7
8. Preparazione dei campioni incrementati e relativo codice.....	7
9. Conservazione dei bianchi e dei campioni incrementati	7
10. Consegna dei test al corriere	7
11. Ricevimento dei risultati	7
12. Verifica dell'omogeneità e della stabilità	12
13. Valutazione adeguatezza del metodo	14
14. Errori grossolani ovvi.....	16
15. Errori Quali-Quantitativi	37
16. Confronto con altri test	38
17. Statistica	42
18. Appelli o Reclami.....	48
19. Oggetti residui	48
20. Riferimenti	48

Tabelle

Tabella 1: aspetti generali.....	5
Tabella 2: elenco dei laboratori	6
Tabella 3: riassunto informazioni dai laboratori	8
Tabella 4: dati omogeneità	12
Tabella 5: verifica omogeneità.....	12
Tabella 6: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità	13
Tabella 7: verifica stabilità A.....	13
Tabella 8: verifica stabilità B.....	13
Tabella 9: valore assegnato della concentrazione, std dev = 25% e metodo di valutazione	14
Tabella 10: valutazione adeguatezza del metodo	14
Tabella 11: risultati dai laboratori.....	15
Tabella 12: statistica risultati ricevuti dai laboratori	16
Tabella 13: risultati diclorvos	17
Tabella 14: risultati fenpirazamina.....	20
Tabella 15: risultati metalaxil	23
Tabella 16: risultati profenofos	26
Tabella 17: risultati quinalfos	29
Tabella 18: risultati spinetoram.....	32
Tabella 19: rappresentazione risultati attraverso z-score.....	35
Tabella 20: riassunto giudizi	35
Tabella 21: AZ ²	36
Tabella 22: confronto parametri comuni	38
Tabella 23: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati.....	39
Tabella 24: dettaglio risultati SSZ e AZ ²	40

Grafici

Grafico 1: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempoinore	9
Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo	10
Grafico 3: Metodi di analisi	10
Grafico 4: confronto medie e incremento teorico	11
Grafico 5: diclorvos	18
Grafico 6: diclorvos	18
Grafico 7: diclorvos- z-score	19
Grafico 8: fenpirazamina.....	21
Grafico 9: fenpirazamina.....	21
Grafico 10: fenpirazamina- z-score	22
Grafico11: metalaxil	24
Grafico12: metalaxil	24
Grafico 13: metalaxil-z-score	25
Grafico 14: profenofos	27
Grafico 15: profenofos	27
Grafico 16: profenofos- z'-score	28
Grafico17: quinalfos.....	30
Grafico18: quinalfos.....	30
Grafico 19: quinalfos- z'-score.....	31
Grafico 20: spinetoram	33
Grafico 21: spinetoram	33
Grafico 22: spinetoram-z-score	34
Grafico 23: AZ ²	37
Grafico 24: risultati nel tempo SSZ e AZ ²	41

Premessa

Da anni la sede 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.

ARPAE risulta accreditata come provider di proficiency test dal 25/09/2019, in conformità alla norma UNI CEI ISO/IEC 17043:2010, a cui è stato assegnato il codice PTP N°: 0020P.

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>	23/09/2021
<i>Data di consegna al corriere per la spedizione ai laboratori</i>	11/10/2021
<i>Corriere utilizzato</i>	Traser
<i>Campioni (incrementati e bianco) conservati con</i>	ghiaccio secco
<i>Numero campioni incrementati preparati</i>	78
<i>Numero campioni bianchi</i>	78
<i>Numero laboratori cui è stato inviato il test</i>	47
<i>Numero laboratori che hanno fornito risultati</i>	43 pari al 91%
<i>Elenco dei laboratori che hanno partecipato al test</i>	Tabella 2: elenco dei laboratori
<i>Matrice utilizzata</i>	Vino
<i>Numero di sostanze attive nel test</i>	6
<i>Descrizione sostanze attive</i>	diclorvos, fenpirazamina, metalaxil, profenofos, quinalfos, spinetoram
<i>Livello di concentrazione</i>	Tabella 9: valore assegnato della concentrazione

Nel mese di settembre 2021 è stato preparato il terzo test sui prodotti fitosanitari dell'anno 2021. Il test è stato inviato a 47 laboratori, di cui alla Tabella 2: elenco dei laboratori.

Tabella 2: elenco dei laboratori

ADESUD
AGRIBIOECO
AGRIPARADIGMA RA
AGRIPARADIGMA SR
AGROBIOLAB
AGROLAB ITALIA
ALPHA ECOLOGIA
ALS ITALIA
BIOCHEMIELAB
BONASSISA
BONDUELLE FRESCO ITALIA
BUCCIARELLI LABORATORIO
CADIR LAB
CENTRO ANALISI BIOCHIMICHE
DR VENTRE
CHELAB PO
CHELAB TV
CHEMISERVICE
CHI.BI.LAB
CONSERVE ITALIA
CONSORZIO GLOBAL QUALITY
MOFLAB
D'ANIELLO
ECOCONTROL SUD
EOS

EPTANORD
EUROFINS
EUROLAB
EUROQUALITY LAB
FLORAMO
FRUTTAGE
GE.PRO.TER.
GREIT
LA LINEA VERDE
LABCAM
LABORATORIO REI
LAIMBURG
LIFEANALYTICS dr GIUSTO
LIFEANALYTICS Firenze S.R.L
SYNLAB
MARINO
PH
REGIONE PIEMONTE
S&P DI A.SCHETTINO
SAMER c/o C.C.I.A.A. DI BA
SECURITY AND QUALITY
SIALAB
SICURAL
VASSANELLILAB
WATER & LIFE

1. Riservatezza

Per l'intera durata dello schema 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: vino. Il prodotto, d'origine italiana, è stato acquistato interamente da un fornitore in Regione Emilia Romagna.

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. Non sono state rilevate sostanze attive ricomprese nell' Allegato 4 della I40901/PT.

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".

5. Preparazione del bianco e relativo codice

All' aliquota di matrice destinata alla preparazione del bianco è stata addizionata una quantità di acqua esente da residui di prodotti fitosanitari pari circa al 8%. 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 VINO, codice 3S21.

6. Preparazione degli standard

A partire dagli standards puri, nel rispetto dell' istruzione operativa I65003/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 Radwag XA82/2204Y campo di pesata da 0 a 40 g $U_e < 0.0002$ g; tarata secondo quanto riportato nella I65002/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 con i 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, 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, i volumi di soluzione primaria per preparare la soluzione di incremento. La soluzione di incremento è stata aggiunta alla matrice, che in seguito è stata agitata meccanicamente per circa 10 minuti, un tempo sufficiente a renderla omogenea, come confermato dai test riportati nella Tabella 5: verifica omogeneità, Tabella 6: 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 VINO, codice test 3S31.

L'aggiunta della soluzione d'incremento ha abbassato il punto crioscopico dell'omogenato dei campioni incrementati, tale abbassamento si è evidenziato come un congelamento solo parziale dei campioni.

Dai risultati delle prove di stabilità, così come descritte al punto 12 del presente report finale, si evince che tale stato non ha inficiato l'esito dello schema.

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 $-13 \pm 5^\circ\text{C}$, 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 I65001/LM "Taratura e utilizzo di strumenti di misura per la temperatura" e I65001/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 11/10/2021.

Ad ogni laboratorio sono stati consegnati un campione bianco ed un campione incrementato.

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

11. 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 3S21 Fitofarmaci è stata individuata come "dead line" il 05/11/2021.

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. Analogamente, viene inserito direttamente dai partecipanti, lo stato dei campioni all'arrivo, il tempo impiegato per la consegna e il metodo utilizzato per la determinazione dei residui. Al momento della dead line viene tolta la condivisione e la possibilità di modifica, e viene inviato via mail, ad singolo partecipante, il file in formato pdf del proprio Foglio di Google compilato. Tali informazioni sono riportate nella Tabella 3: riassunto informazioni dai laboratori. Nel Grafico 1: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempoinore e nel Grafico 2: il dettaglio di quanto indicato in tabella.

Tabella 3: 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	47				
			< 24	21	45
ottimo	41	87	24	19	40
buono	2	4	48	2	4
scarso			72		
dato non fornito	4	9	> 72	1	2
			dato non fornito	4	9
moduli	47	100	risultati	47	100

METODI DI ANALISI		
	<i>n°</i>	<i>%</i>
campioni inviati	47	
EN 15662:2018	41	87
Ripartizione liquido:liquido	0	0
altro	2	4
dato non fornito	4	9
moduli	47	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 tempoinore

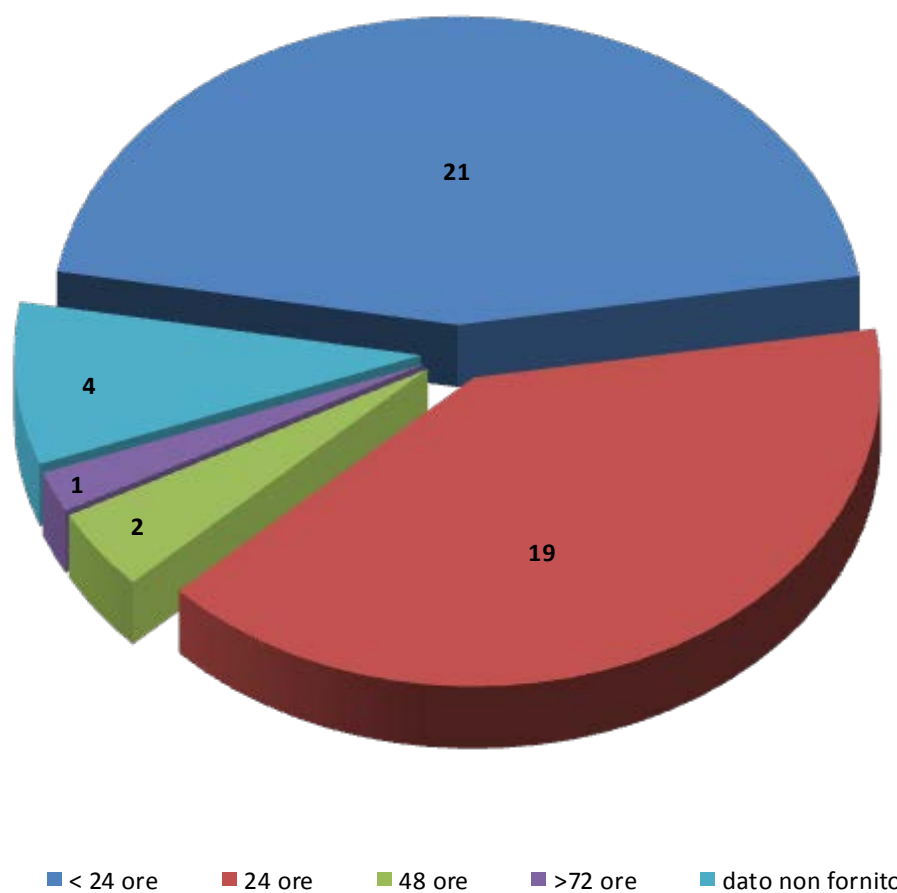


Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo

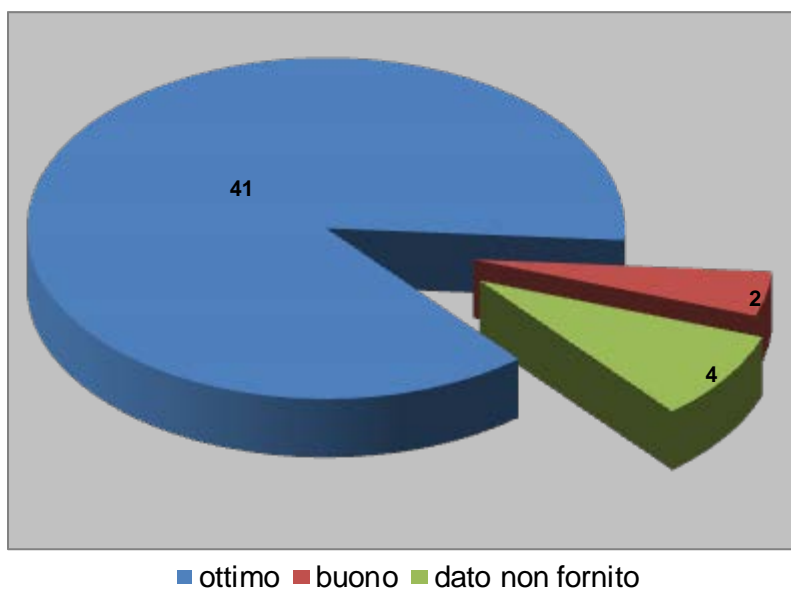


Grafico 3: Metodi di analisi

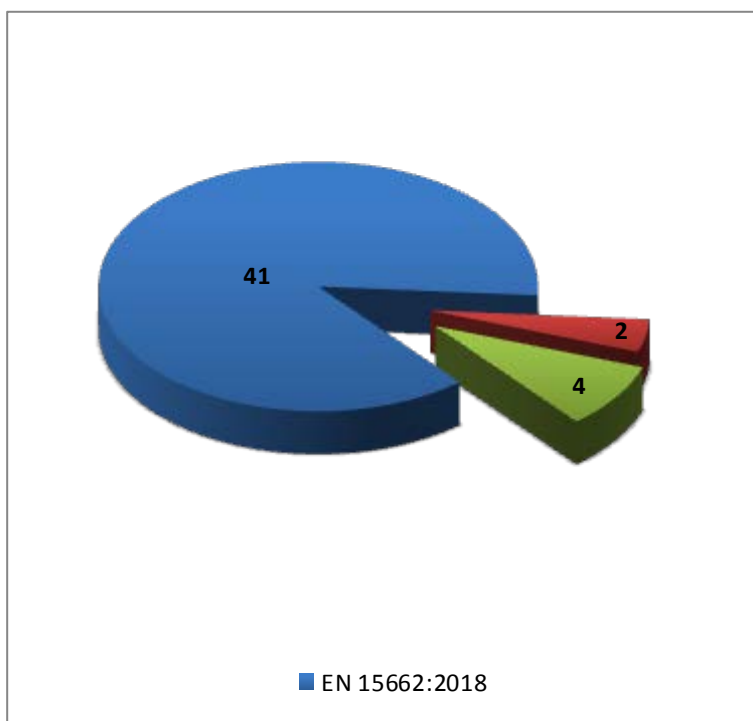
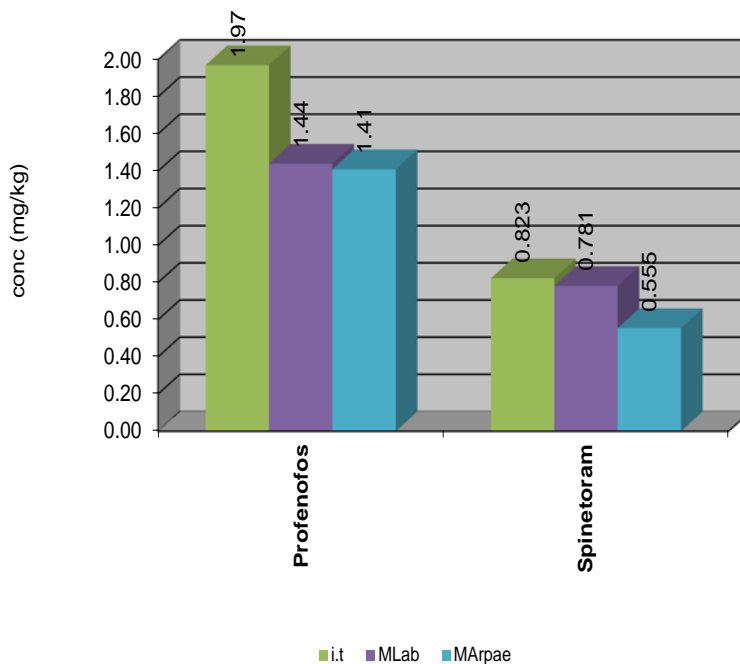
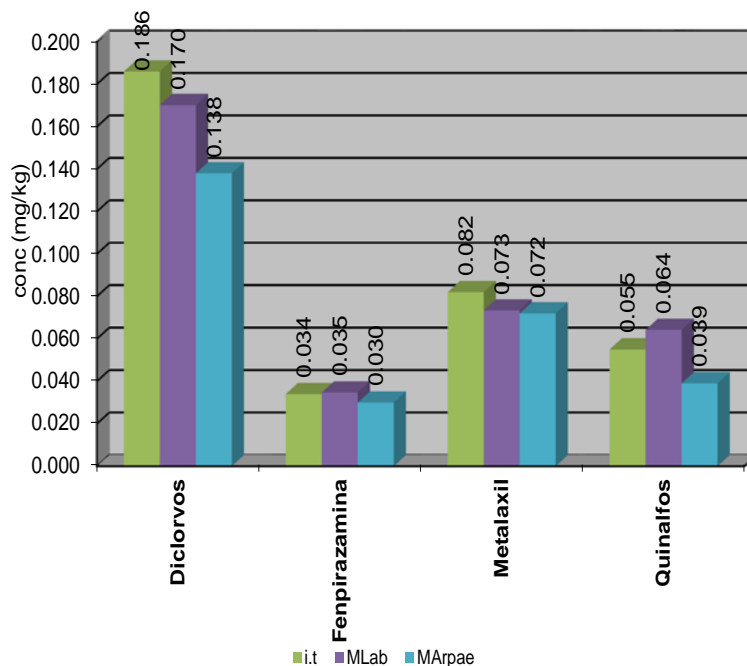


Grafico 4: confronto medie e incremento teorico



12. 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.

Le procedure di prova utilizzate sono accreditate UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018, 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 4: dati omogeneità

Descrizione p.a.	diclorvos	fenpirazamina	metalaxil	profenofos	quinalfos	spinetoram
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	0.186	0.034	0.082	1.965	0.055	0.823
ripet. 1.1	0.142	0.029	0.071	1.394	0.039	0.511
ripet. 1.2	0.134	0.028	0.071	1.392	0.038	0.488
ripet. 1.3	0.141	0.030	0.073	1.413	0.038	0.549
ripet. 1.4	0.138	0.030	0.071	1.415	0.039	0.564
ripet. 1.5	0.136	0.030	0.071	1.455	0.038	0.552
ripet. 1.6	0.134	0.030	0.070	1.364	0.039	0.554
ripet. 1.7	0.138	0.030	0.071	1.380	0.039	0.509
ripet. 1.8	0.138	0.030	0.073	1.326	0.038	0.524
ripet. 1.9	0.139	0.034	0.070	1.366	0.038	0.586
ripet. 1.10	0.140	0.030	0.071	1.340	0.039	0.554
ripet. 2.1	0.144	0.031	0.074	1.417	0.040	0.570
ripet. 2.2	0.143	0.030	0.074	1.464	0.039	0.577
ripet. 2.3	0.137	0.030	0.072	1.408	0.038	0.567
ripet. 2.4	0.137	0.029	0.074	1.374	0.039	0.543
ripet. 2.5	0.134	0.030	0.070	1.408	0.039	0.545
ripet. 2.6	0.136	0.031	0.072	1.452	0.039	0.557
ripet. 2.7	0.131	0.029	0.069	1.362	0.037	0.548
ripet. 2.8	0.137	0.030	0.072	1.459	0.038	0.596
ripet. 2.9	0.144	0.031	0.073	1.531	0.039	0.624
ripet. 2.10	0.138	0.031	0.073	1.401	0.040	0.576

Tabella 5: verifica omogeneità

Descrizione s.a.	diclorvos	fluopicolide	metalaxil	piridaben	quinalfos	spinetoram
Media ARPAE (M_{arpae})	0.138	0.030	0.072	1.41	0.039	0.555
Mediana (m_{arpae})	0.1380	0.030	0.0715	1.40	0.039	0.5540
num. misure (n)	20	20	20	20	20	20
gradi di libertà (gdl)	19	19	19	19	19	19
valore minimo (vm_{arpae})	0.1310	0.0280	0.0690	1.3260	0.0370	0.4880
valore massimo (VM_{arpae})	0.1440	0.0340	0.0740	1.5310	0.0400	0.6240
ds_{arpae}	0.00352	0.0012	0.0015	0.0485	0.00075	0.03131
dev. std. media (Sm_{arpae})	0.00079	0.00026	0.000331	0.010845	0.000167	0.007000
Varianza	1.24E-05	1.40E-06	2.20E-06	2.35E-03	5.55E-07	9.80E-04
Giustezza (Giu_{arpae})	-0.0480	-0.004	-0.010	-0.5590	-0.0164	-0.2683

Tabella 6: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Descrizione s.a.	diclorvos	fenpirazamina	metalaxil	profenofos	quinalfos	spinetoram
S_w	3.07E-03	1.02E-03	1.60E-03	5.76E-02	6.71E-04	3.23E-02
S_s	1.75E-03	6.06E-04	0.00E+00	0.00E+00	3.33E-04	0.00E+00
σ_{omo}	2.07E-02	4.52E-03	1.08E-02	2.11E-01	5.80E-03	8.32E-02
Valore di controllo $0.3 \sigma_{omo}$	6.21E-03	1.36E-03	3.23E-03	6.33E-02	1.74E-03	2.50E-02
$S_s \leq 0.3 \sigma_{omo}$	VERO	VERO	VERO	VERO	VERO	VERO

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 7: 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
diclorvos	0.128	0.127	0.128	0.127	0.121	0.1240	0.0035	0.043	Pass
fenpirazamina	0.023	0.023	0.023	0.024	0.023	0.024	0.0005	0.0087	Pass
metalaxil	0.058	0.059	0.059	0.057	0.055	0.056	0.0025	0.018	Pass
profenofos	1.36	1.37	1.365	1.36	1.35	1.355	0.010	0.36	Pass
quinalfos	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.029	0.000	0.016	Pass
spinetoram	0.58	0.56	0.57	0.57	0.61	0.592	0.025	0.20	Pass

Nota: giorno1 = giorno della spedizione

giorno2 = trascorsi 2 giorni di parziale scongelamento dal giorno1

Tabella 8: 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 3	(M3-M1)	σ	giudizio
diclorvos	0.128	0.127	0.128	0.135	0.136	0.136	0.0080	0.043	Pass
fenpirazamina	0.023	0.023	0.023	0.020	0.023	0.022	0.0015	0.0087	Pass
metalaxil	0.058	0.059	0.059	0.054	0.056	0.055	0.004	0.018	Pass
profenofos	1.36	1.37	1.37	1.26	1.31	1.29	0.080	0.36	Pass
quinalfos	0.029	0.029	0.029	0.029	0.030	0.030	0.000	0.016	Pass
spinetoram	0.58	0.56	0.57	0.52	0.55	0.53	0.035	0.20	Pass

Nota: giorno1 = giorno della spedizione

giorno 3 = trascorsi 10 gg dal ricevimento dell'ultimo risultato

Elenco delle sostanze attive, valore assegnato della concentrazione e deviazione standard

Lo z-score viene calcolato utilizzando come deviazione standard il 25% del valore assegnato.

Il valore vero assegnato è ottenuto dalla media robusta dei risultati dei laboratori, calcolata con l'Algoritmo A, con l'esclusione dei soli valori anomali grossolani ovvi.

La seguente tabella riassume l'elenco dei parametri oggetto del test, il valore assegnato, la deviazione standard pari al 25% del valore assegnato e il criterio adottato per la valutazione della performance, in base alla relazione tra l'incertezza associata al parametro e la deviazione standard del PT.

Lo z'-score viene calcolato nel caso in cui non siano rispettate uno o più delle seguenti condizioni: omogeneità, stabilità, relazione fra σ_{PT} ed incertezza $u_{(xPT)}$.

Trattandosi di valori di consenso si ritiene influente la descrizione della riferibilità metrologica.

Tabella 9: valore assegnato della concentrazione, std dev = 25% e metodo di valutazione

parametri	media robusta (mg/kg)	Std dev 25%	$u_{(xPT)}$	$u_{(xPT)} > 0.3\sigma_{PT}$	metodo di valutazione
diclorvos	0.170	0.043	0.0044	no	Z-score
fenpirazamina	0.0347	0.0087	0.0007	no	Z-score
metalaxil	0.0734	0.0183	0.0016	no	Z-score
profenofos	1.44	0.36	0.05	no	Z-score
quinalfos	0.0642	0.0160	0.0018	no	Z-score
spinetoram	0.781	0.079	0.016	no	Z-score

13. Valutazione adeguatezza del metodo

In conformità al punto B1.1 della norma ISO 13528:2015, viene richiesto, per ogni parametro, di valutare se lo scarto di ripetibilità del laboratorio che ha eseguito le analisi di omogeneità, calcolato ad un livello di concentrazione prossimo a quello della sostanza attiva oggetto di valutazione, è sufficientemente piccolo per poter valutare effetti di disomogeneità. Viene utilizzata la seguente relazione:

$$\frac{S_{rval\ ARPAE}}{\sigma_{PT}} < 0.5$$

dove:

$S_{rval\ ARPAE}$: rappresenta lo scarto tipo ottenuto in sede di validazione dal PTP

σ_{PT} : deviazione standard pari al 25% della media robusta.

Tabella 10: valutazione adeguatezza del metodo

Sostanza attiva	media robusta (mg/kg)	$S_{rval\ ARPAE}$	$\frac{S_{rval\ ARPAE}}{\sigma_{PT}} < 0.5$	Valutazione
diclorvos	0.170	0.0028	0.081	sì
fenpirazamina	0.0347	0.00044	0.058	sì
metalaxil	0.0734	0.00243	0.135	sì
profenofos	1.44	0.0022	0.0063	sì
quinalfos	0.0642	0.00039	0.0404	sì
spinetoram	0.781	0.031	0.224	sì

Tabella 11: risultati dai laboratori

Descrizione p.a.	diclorvos	fenpirazamina	metalaxil	profenofos	quinalfos	spinetoram
34	0.158	0.033	0.065	1.447	0.062	ND
40	0.23	0.036	0.098	1.8	0.089	0.85
66	0.266	0.036	0.059	0.92	0.046	0.575
68	0.14	0.033	0.074	1.454	0.065	ND
123	0.162	0.034	0.064	1.45	0.065	0.79
141	0.199	0.0354	0.0789	1.49	0.0658	0.811
143	0.17	0.03	0.068	1.6	0.07	0.755
145	0.116	0.013	0.04	0.788	0.035	0.716
183	0.162	0.03	0.061	1.448	0.062	0.776
199	NR	0.03	0.05	1.25	0.05	0.62
221	0.171	0.034	0.074	1.606	0.08	0.803
234						
253	ND	ND	0.089	ND	ND	0.78
281	0.156	0.038	0.077	1.502	0.835	0.746
283	0.176	0.035	0.058	1.625	0.069	0.823
288	0.166	0.036	0.071	1.459	0.064	0.641
304	0.16	0.038	0.078	1.35	0.057	0.81
306	ND	ND	0.076	1.08	0.055	ND
327	0.21	0.036	0.071	1.823	0.061	0.889
335	0.181	0.041	0.087	1.08	0.067	0.774
352	0.160	0.030	0.061	1.440	0.062	0.800
366	0.17	0.035	0.078	1.54	0.07	0.781
374	0.144	0.034	0.079	1.33	0.052	0.932
384	0.180	0.036	0.076	1.450	0.098	0.760
468	0.18	0.047	0.084	1.4	0.061	0.62
494	0.197	0.039	0.085	1.68	0.07	0.808
509						
547	0.148	0.035	0.073	1.470	0.056	0.920
573	0.16	0.04	0.09	1.15	0.07	0.7
616	0.162	0.03	0.065	1.455	0.06	0.782
658	0.082	0.033	0.097	1.81	0.068	0.768
660	0.16	0.03	0.07	1.45	0.05	0.81
667	0.173	0.036	0.071	1.61	0.072	0.815
673						
723	ND	ND	0.075	ND	ND	ND
800	0.22	0.033	0.1	2	0.078	0.87
804	ND	ND	NR	NR	NR	ND
880	0.163	ND	0.077	1.25	0.067	0.74
888	0.17	0.035	0.073	1.3	0.08	0.7
890	0.15	0.032	0.07	1.4	0.06	0.75
916	0.185	ND	0.072	ND	ND	1.09
934						
942	ND	ND	0.069	ND	0.057	0.76
948	0.173	0.035	0.076	1.543	0.066	0.708
951	ND	ND	0.07	1.34	0.071	ND
971	0.17	0.036	0.075	1.61	0.063	0.92
987	0.202	0.04	0.067	1.107	0.058	NR

14. Errori grossolani ovvi

Di seguito sono riportati i valori grossolani ovvi

Codice laboratorio	Parametro	Valore
281	Quinalfos	0.835

Tabella 12: statistica risultati ricevuti dai laboratori

Statistica	diclorvos	fenpirazamina	metalaxil	profenofos	quinalfos	spinetoram
Media Robusta	0.170	0.0347	0.0734	1.44	0.0642	0.781
Mediana (m_{Lab})	0.170	0.0350	0.0735	1.45	0.0650	0.781
num. misure (n)	36	35	42	38	39	36
gradi di libertà (gdl)	35	34	41	37	38	35
n° lab. con nr	1	0	1	1	1	1
n° lab. con nd	6	8	0	4	3	6
valore minimo (vm_{Lab})	0.082	0.013	0.040	0.788	0.035	0.575
valore massimo (VM_{Lab})	0.266	0.047	0.100	2	0.8	1.1
ds robusta	0.021	0.0033	0.0083	0.225	0.0087	0.0788
Std dev 25%	0.0426	0.0087	0.0183	0.3601	0.016	0.195
Incertezza ($u_{(XPT)}$)	0.0044	0.0007	0.0016	0.0456	0.0018	0.0164
dev. std. media (Sm_{Lab})	0.0052	0.00088	0.00183	0.0398	0.0198	0.0162
Varianza	9.76E-04	2.71E-05	1.41E-04	6.03E-02	1.53E-02	9.44E-03
Giustezza (Giu_{Lab})	-1.55E-02	6.52E-04	-8.45E-03	-5.25E-01	9.68E-03	-4.18E-02

Analisi statistica dei dati per parametro

Tabella 13: risultati diclorvos

codice laboratorio	diclorvos
34	0.158
40	0.23
66	0.266
68	0.14
123	0.162
141	0.199
143	0.17
145	0.116
183	0.162
199	NR
221	0.171
234	
253	ND
281	0.156
283	0.176
288	0.166
304	0.16
306	ND
327	0.21
335	0.181
352	0.160
366	0.17
374	0.144
384	0.180
468	0.18
494	0.197
509	
547	0.148
573	0.16
616	0.162
658	0.082
660	0.16
667	0.173
673	
723	ND
800	0.22
804	ND
880	0.163
888	0.17
890	0.15
916	0.185
934	
942	ND
948	0.173
951	ND
971	0.17
987	0.202

Grafico 5: diclorvos

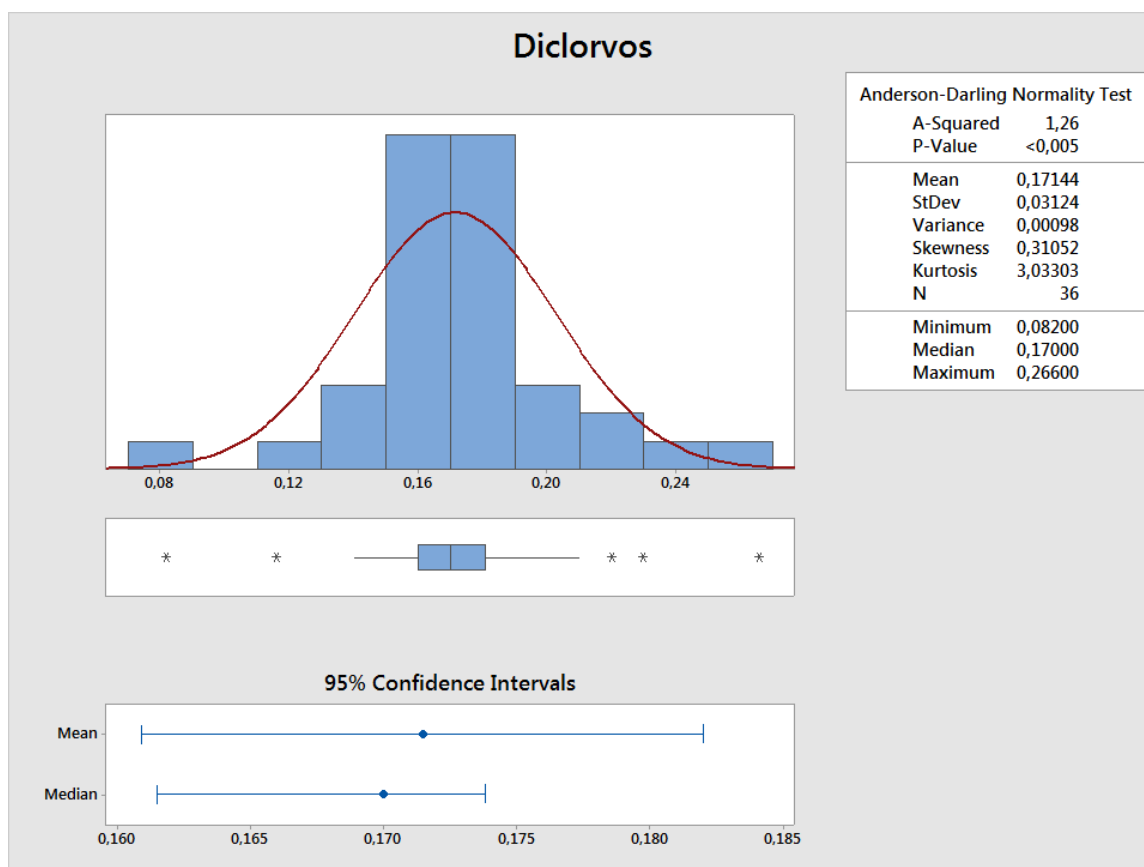


Grafico 6: diclorvos

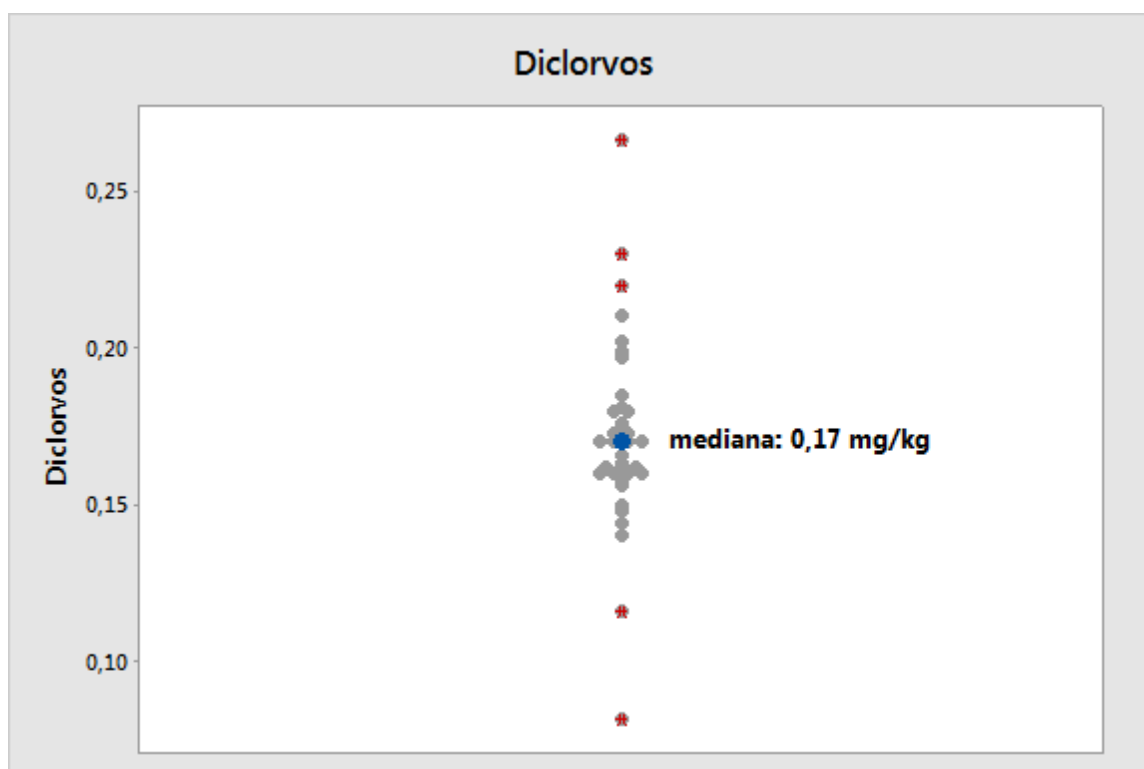


Grafico 7: diclorvos- z-score

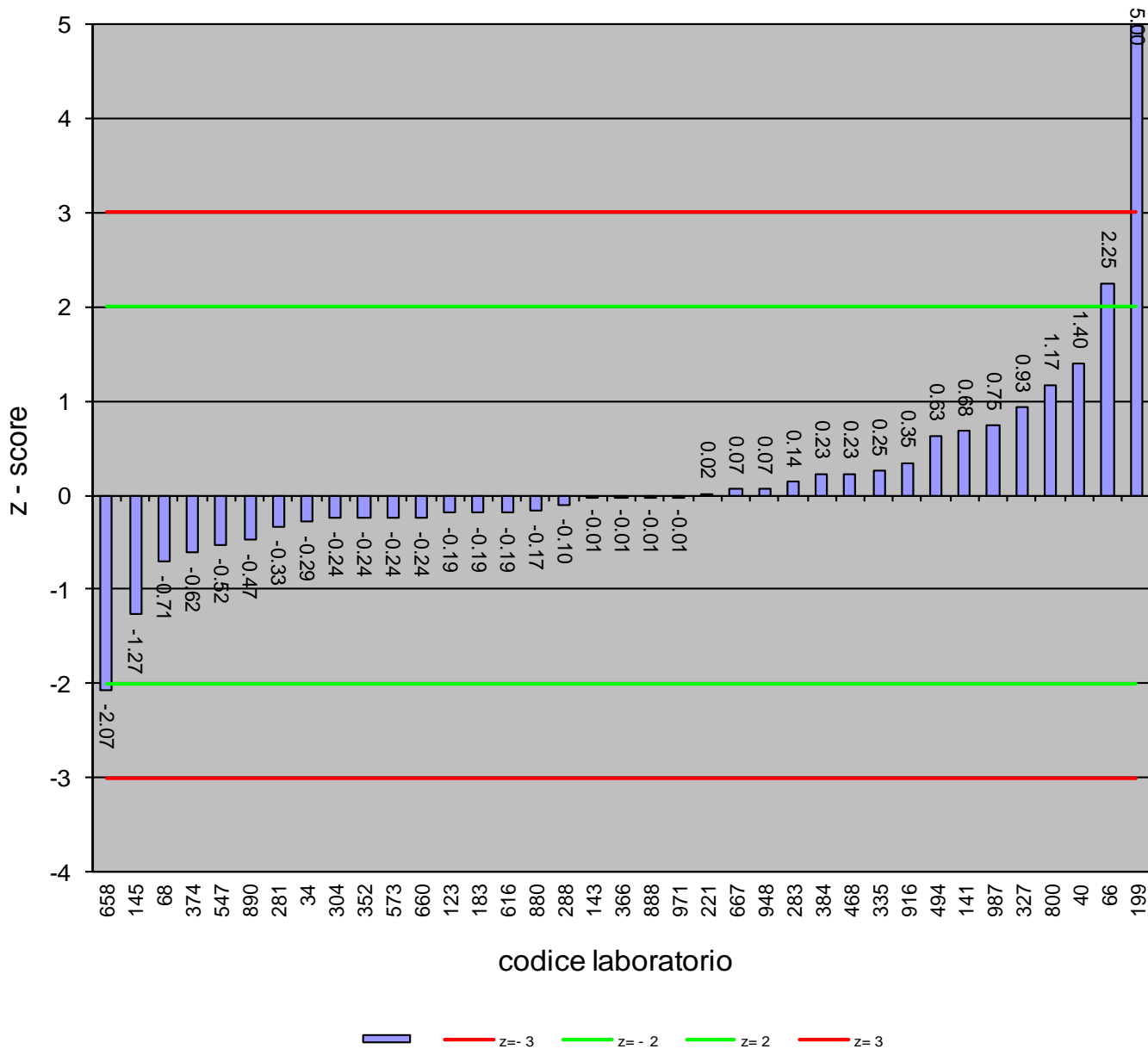


Tabella 14: risultati fenpirazamina

codice laboratorio	fenpirazamina
34	0.033
40	0.036
66	0.036
68	0.033
123	0.034
141	0.0354
143	0.03
145	0.013
183	0.03
199	0.03
221	0.034
234	
253	ND
281	0.038
283	0.035
288	0.036
304	0.038
306	ND
327	0.036
335	0.041
352	0.030
366	0.035
374	0.034
384	0.036
468	0.047
494	0.039
509	
547	0.035
573	0.04
616	0.03
658	0.033
660	0.03
667	0.036
673	
723	ND
800	0.033
804	ND
880	ND
888	0.035
890	0.032
916	ND
934	
942	ND
948	0.035
951	ND
971	0.036
987	0.04

Grafico 8: fenpirazamina

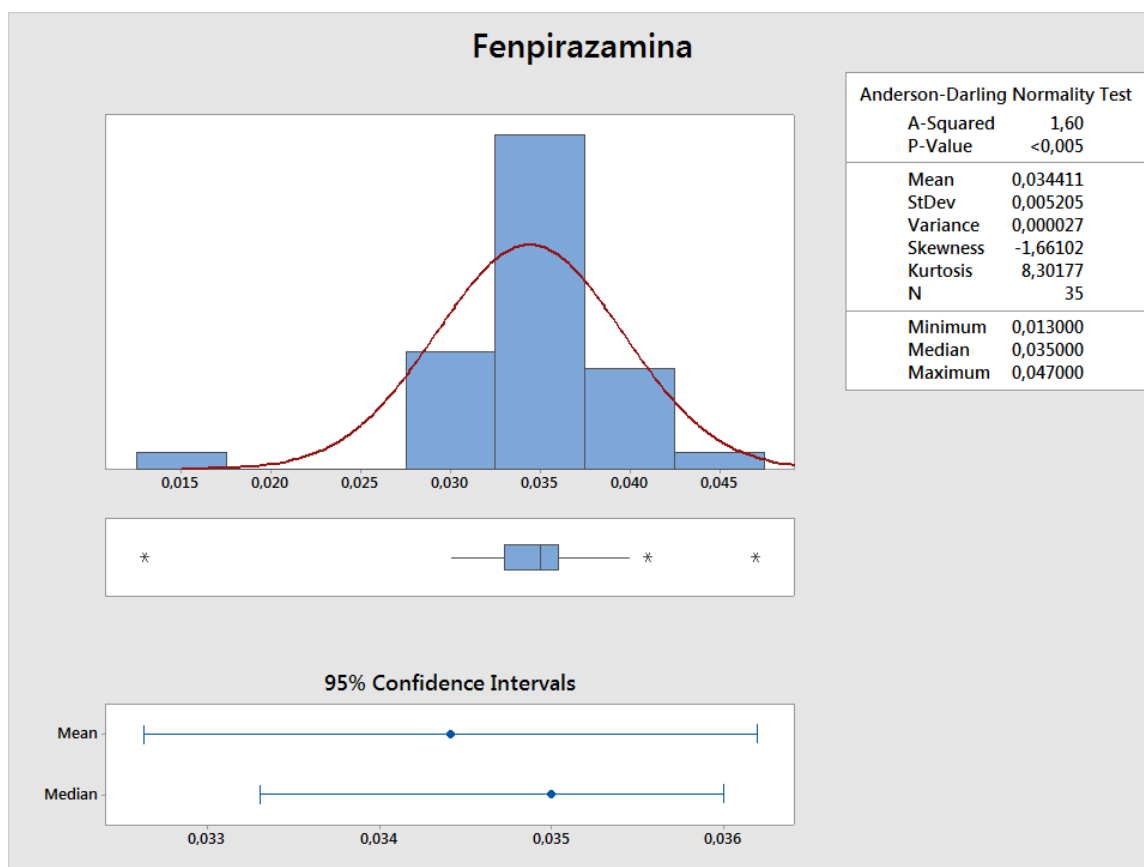


Grafico 9: fenpirazamina

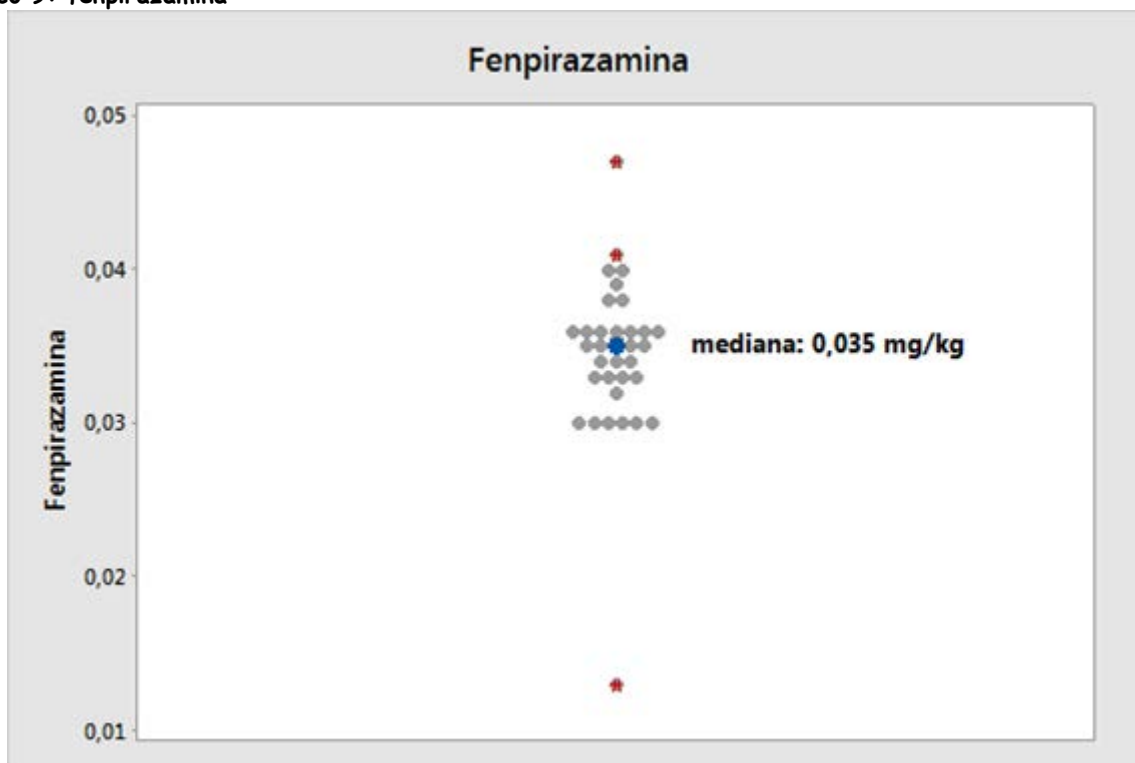


Grafico 10: fenpirazamina- z-score

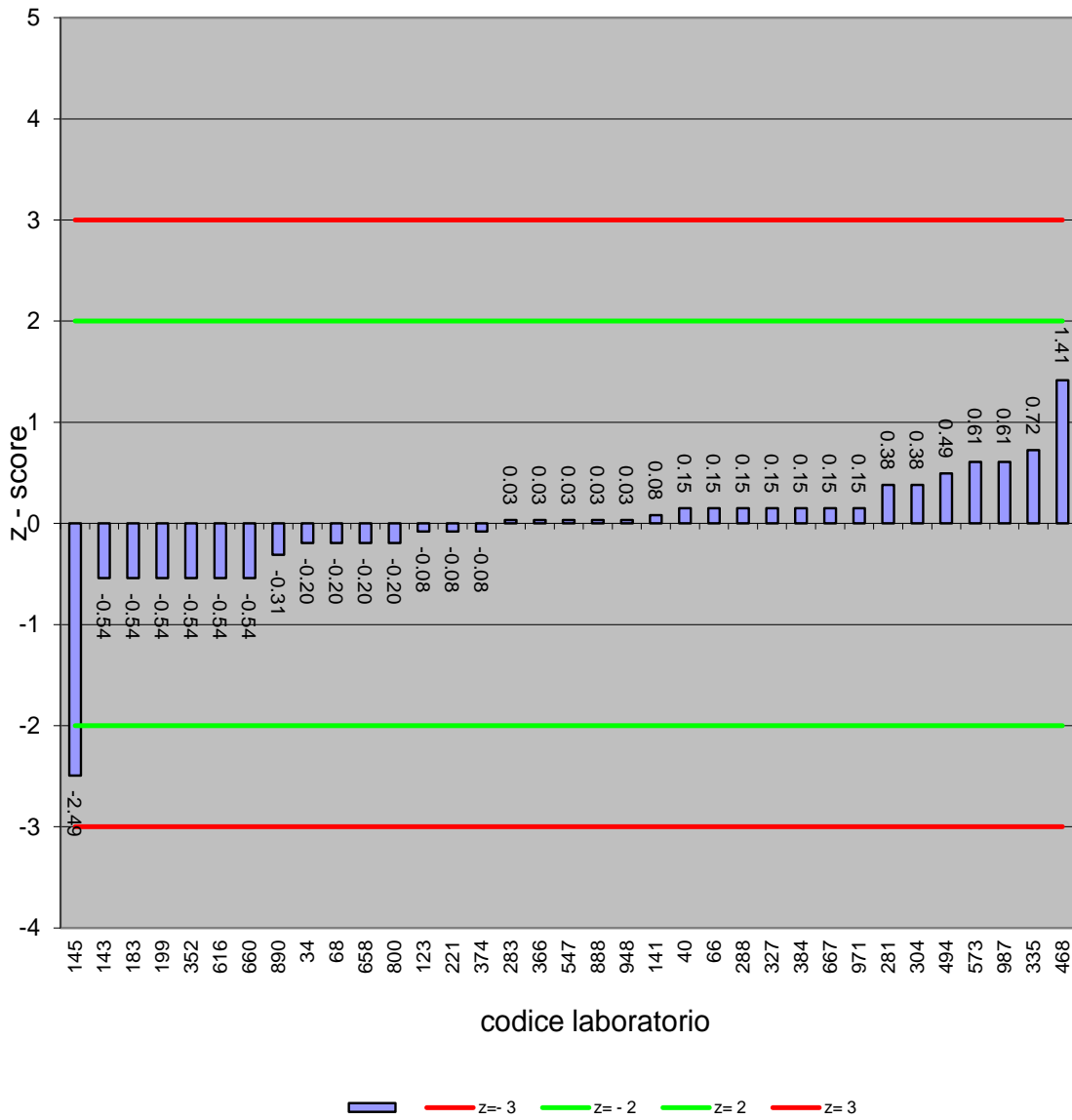


Tabella 15: risultati metalaxil

codice laboratorio	metalaxil
34	0.065
40	0.098
66	0.059
68	0.074
123	0.064
141	0.0789
143	0.068
145	0.04
183	0.061
199	0.05
221	0.074
234	
253	0.089
281	0.077
283	0.058
288	0.071
304	0.078
306	0.076
327	0.071
335	0.087
352	0.061
366	0.078
374	0.079
384	0.076
468	0.084
494	0.085
509	
547	0.073
573	0.09
616	0.065
658	0.097
660	0.07
667	0.071
673	
723	0.075
800	0.1
804	NR
880	0.077
888	0.073
890	0.07
916	0.072
934	
942	0.069
948	0.076
951	0.07
971	0.075
987	0.067

Grafico11: metalaxil

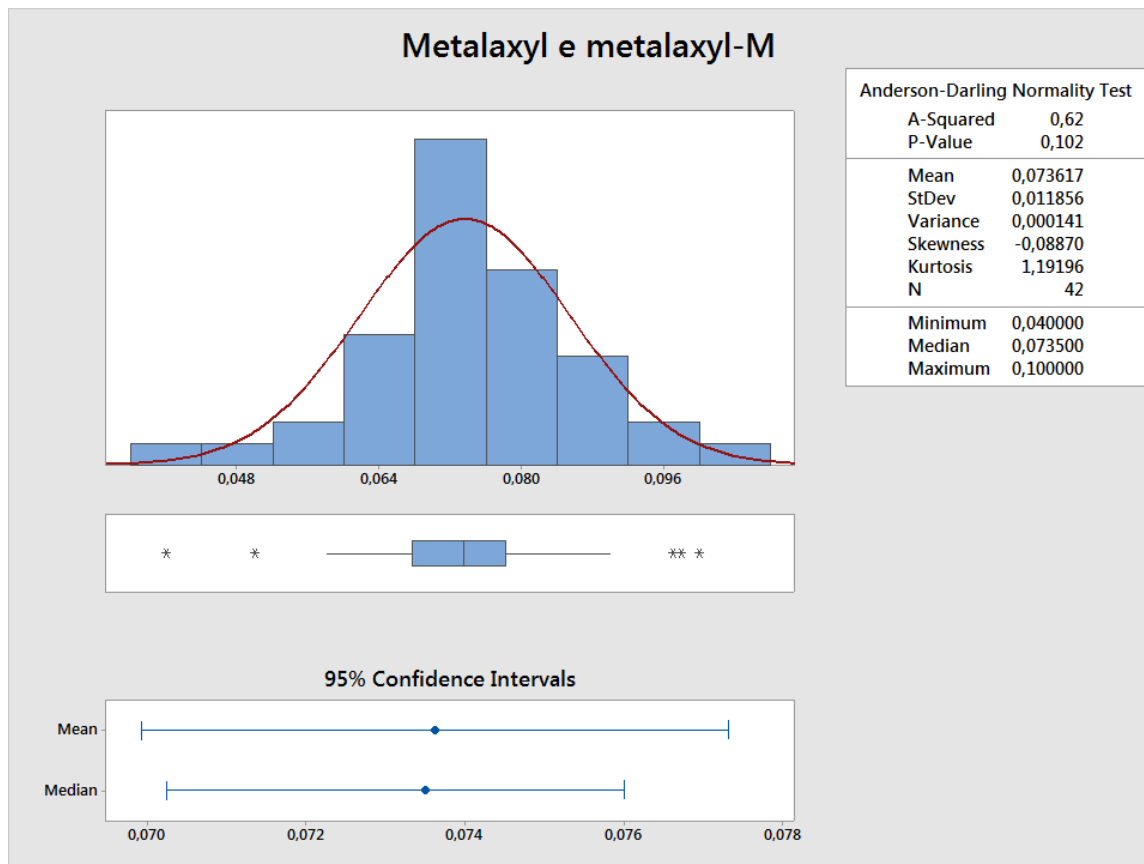


Grafico12: metalaxil

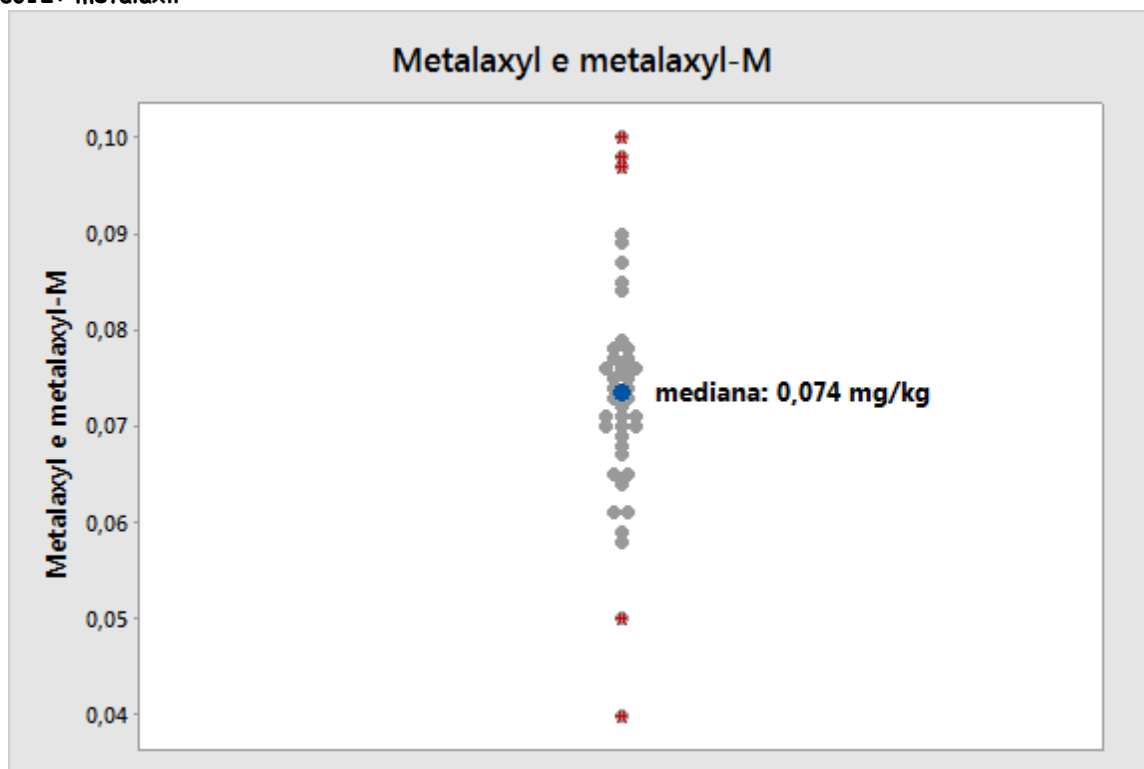


Grafico 13: metalaxil-z-score

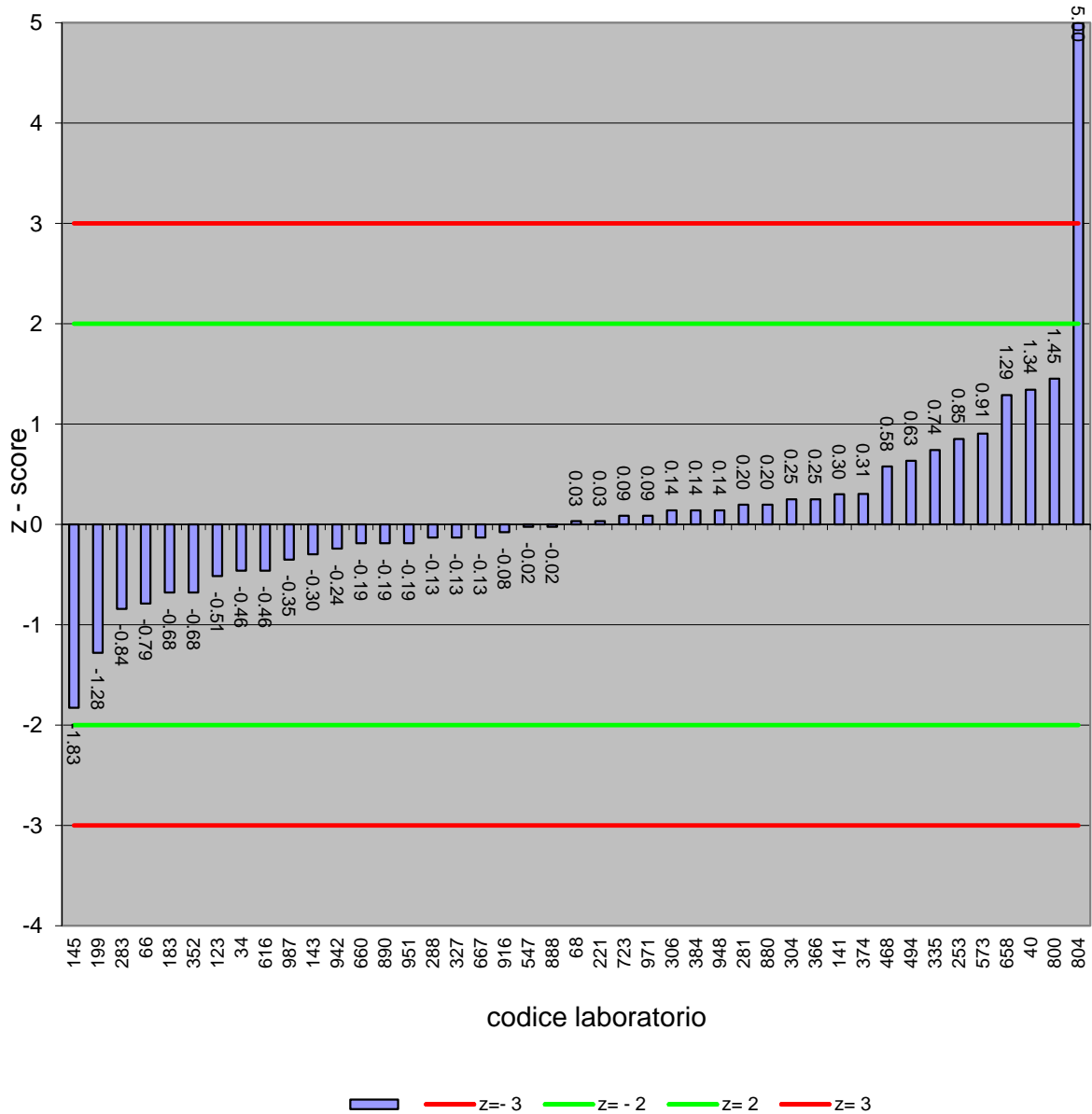


Tabella 16: risultati profenofos

codice laboratorio	profenofos
34	1.447
40	1.8
66	0.92
68	1.454
123	1.45
141	1.49
143	1.6
145	0.788
183	1.448
199	1.25
221	1.606
234	
253	ND
281	1.502
283	1.625
288	1.459
304	1.35
306	1.08
327	1.823
335	1.08
352	1.440
366	1.54
374	1.33
384	1.450
468	1.4
494	1.68
509	
547	1.470
573	1.15
616	1.455
658	1.81
660	1.45
667	1.61
673	
723	ND
800	2
804	NR
880	1.25
888	1.3
890	1.4
916	ND
934	
942	ND
948	1.543
951	1.34
971	1.61
987	1.107

Grafico 14: profenofos

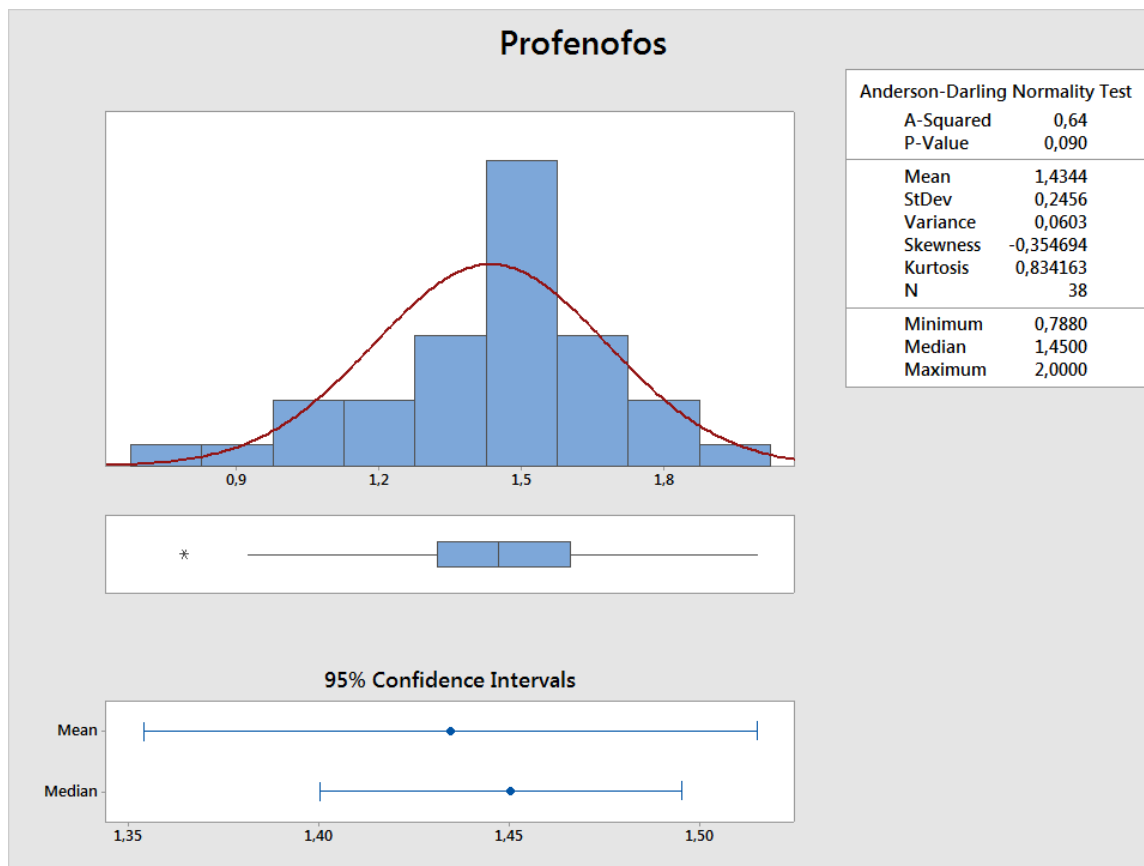


Grafico 15: profenofos

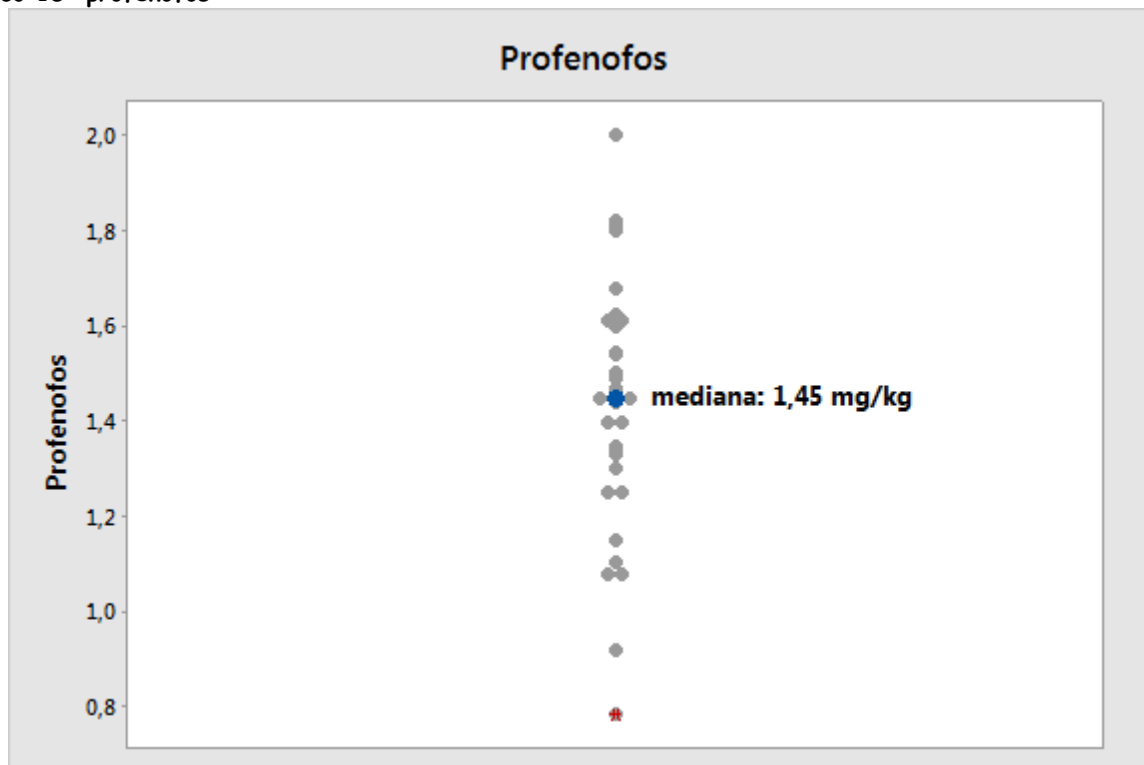


Grafico 16: profenofos- z-score

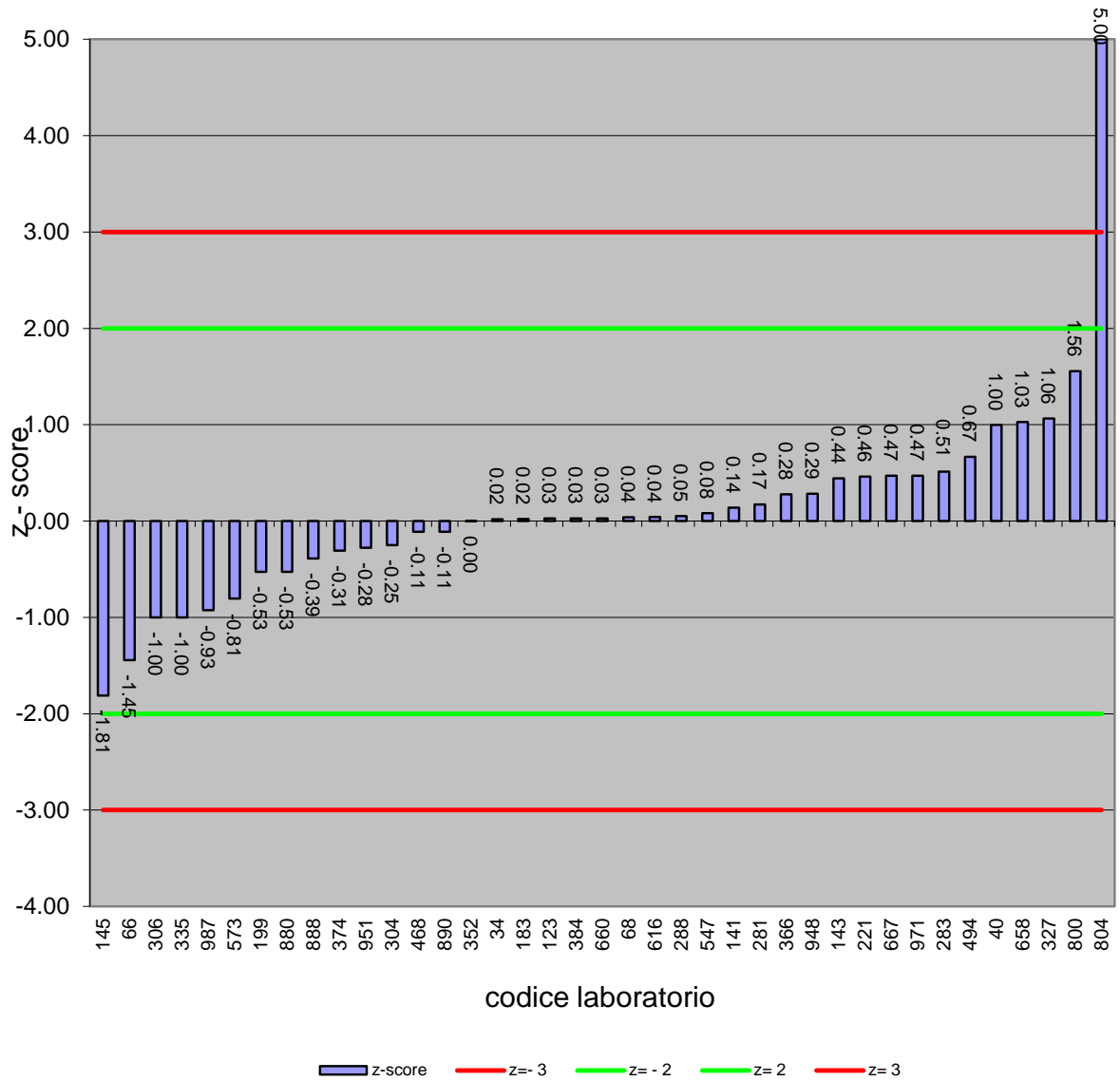


Tabella 17: risultati quinalfos

codice laboratorio	quinalfos
34	0.062
40	0.089
66	0.046
68	0.065
123	0.065
141	0.0658
143	0.07
145	0.035
183	0.062
199	0.05
221	0.08
234	
253	ND
281	0.835
283	0.069
288	0.064
304	0.057
306	0.055
327	0.061
335	0.067
352	0.062
366	0.07
374	0.052
384	0.098
468	0.061
494	0.07
509	
547	0.056
573	0.07
616	0.06
658	0.068
660	0.05
667	0.072
673	
723	ND
800	0.078
804	NR
880	0.067
888	0.08
890	0.06
916	ND
934	
942	0.057
948	0.066
951	0.071
971	0.063
987	0.058

Grafico17: quinalfos

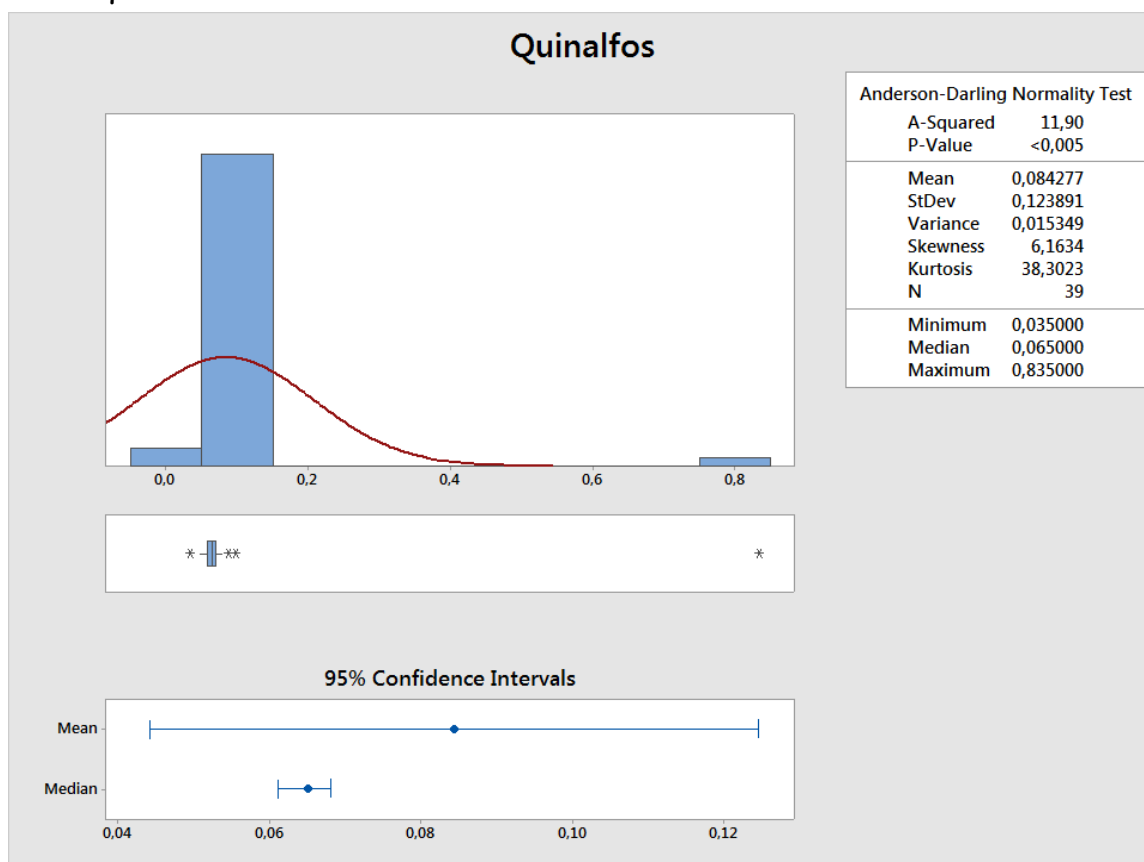


Grafico18: quinalfos

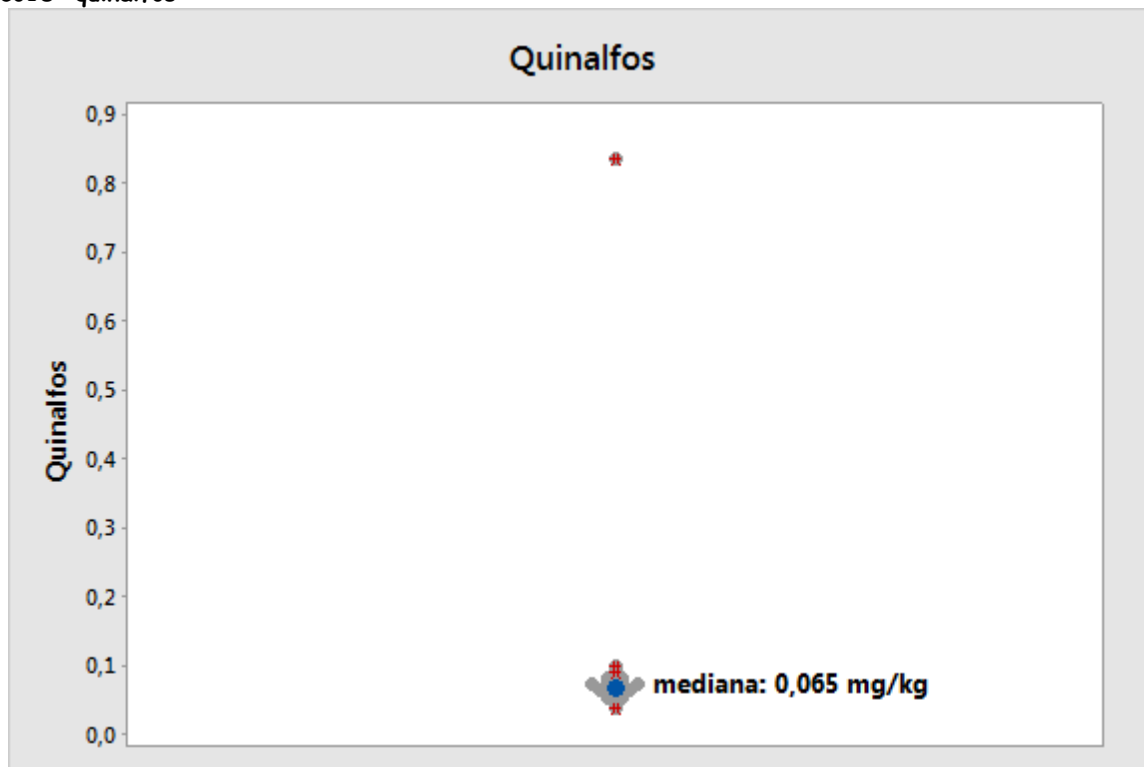


Grafico 19: quinalfos- z-score

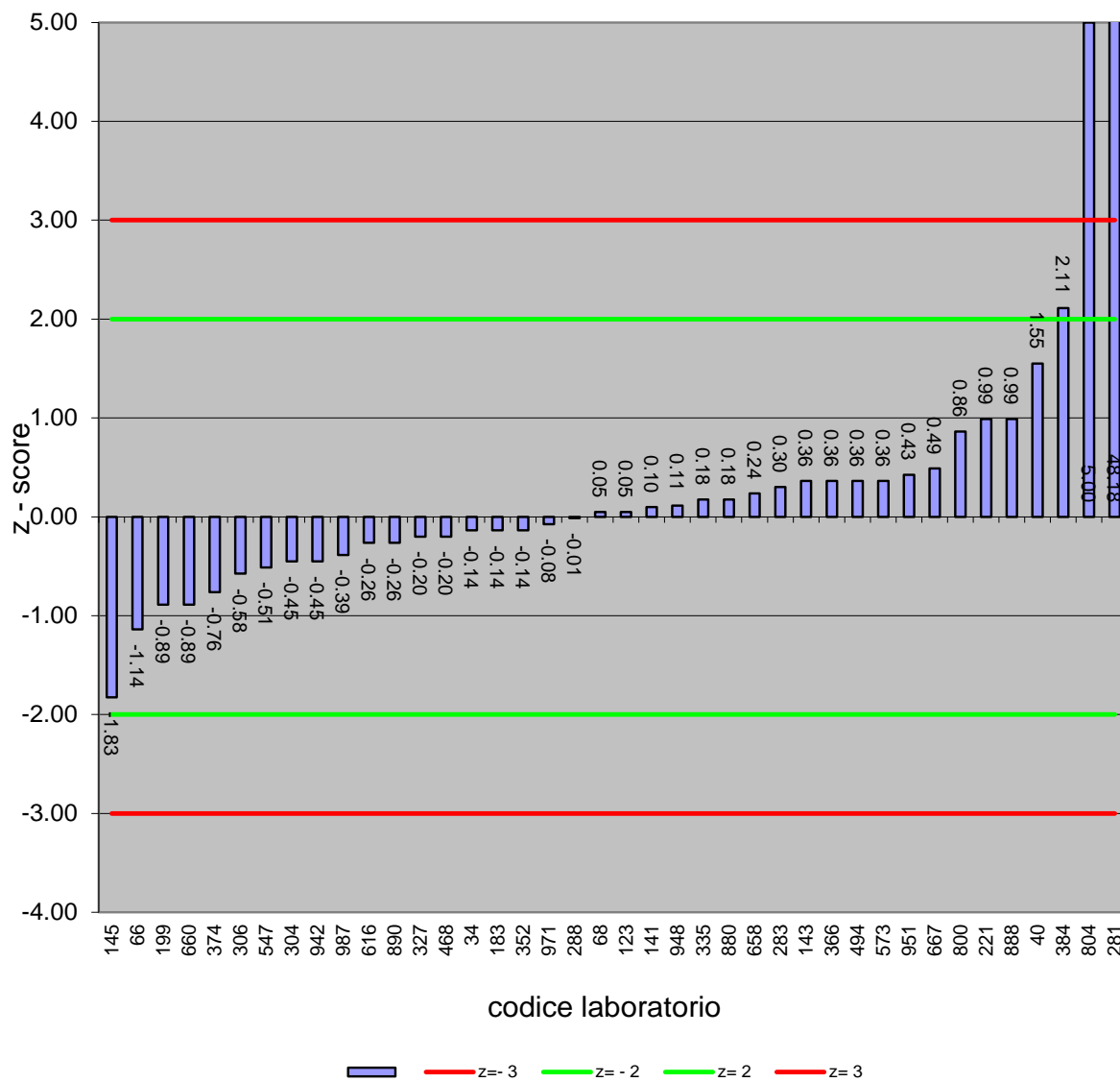


Tabella 18: risultati spinetoram

codice laboratorio	spinetoram
34	ND
40	0.85
66	0.575
68	ND
123	0.79
141	0.811
143	0.755
145	0.716
183	0.776
199	0.62
221	0.803
234	
253	0.78
281	0.746
283	0.823
288	0.641
304	0.81
306	ND
327	0.889
335	0.774
352	0.800
366	0.781
374	0.932
384	0.760
468	0.62
494	0.808
509	
547	0.920
573	0.7
616	0.782
658	0.768
660	0.81
667	0.815
673	
723	ND
800	0.87
804	ND
880	0.74
888	0.7
890	0.75
916	1.09
934	
942	0.76
948	0.708
951	ND
971	0.92
987	NR

Grafico 20: spinetoram

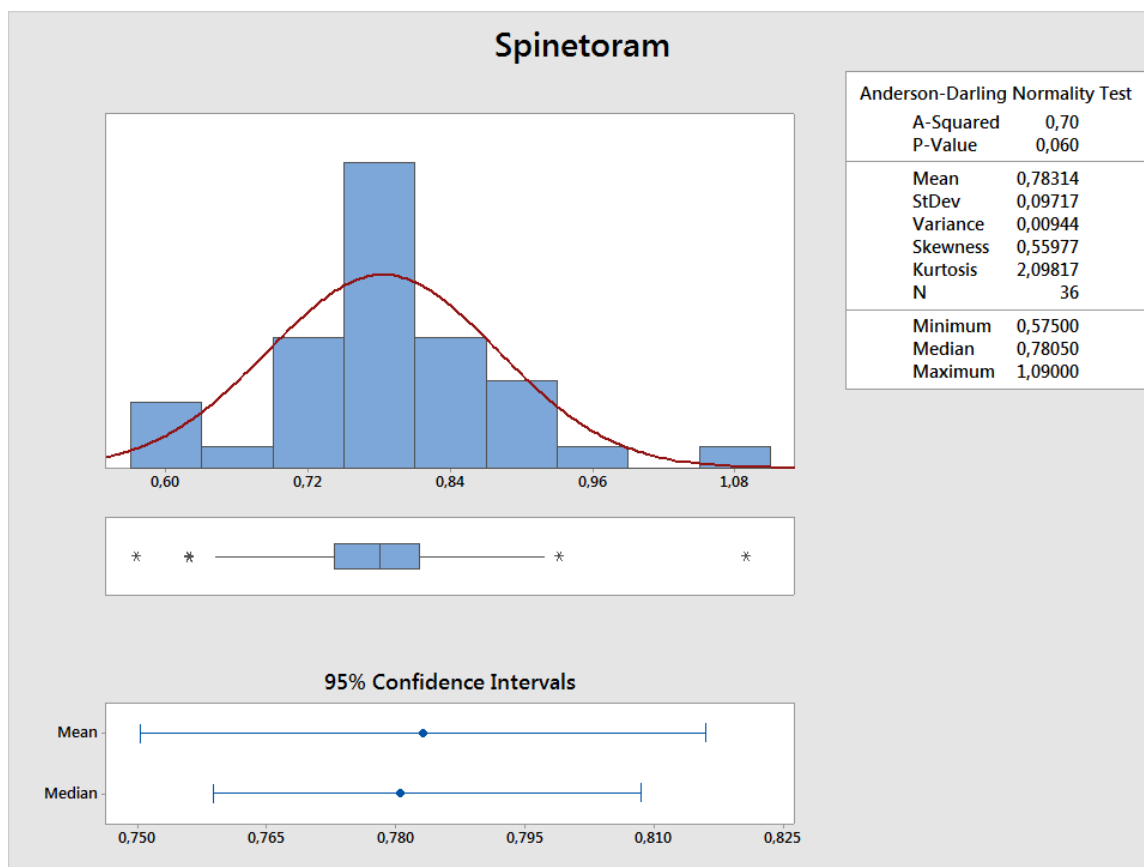


Grafico 21: spinetoram

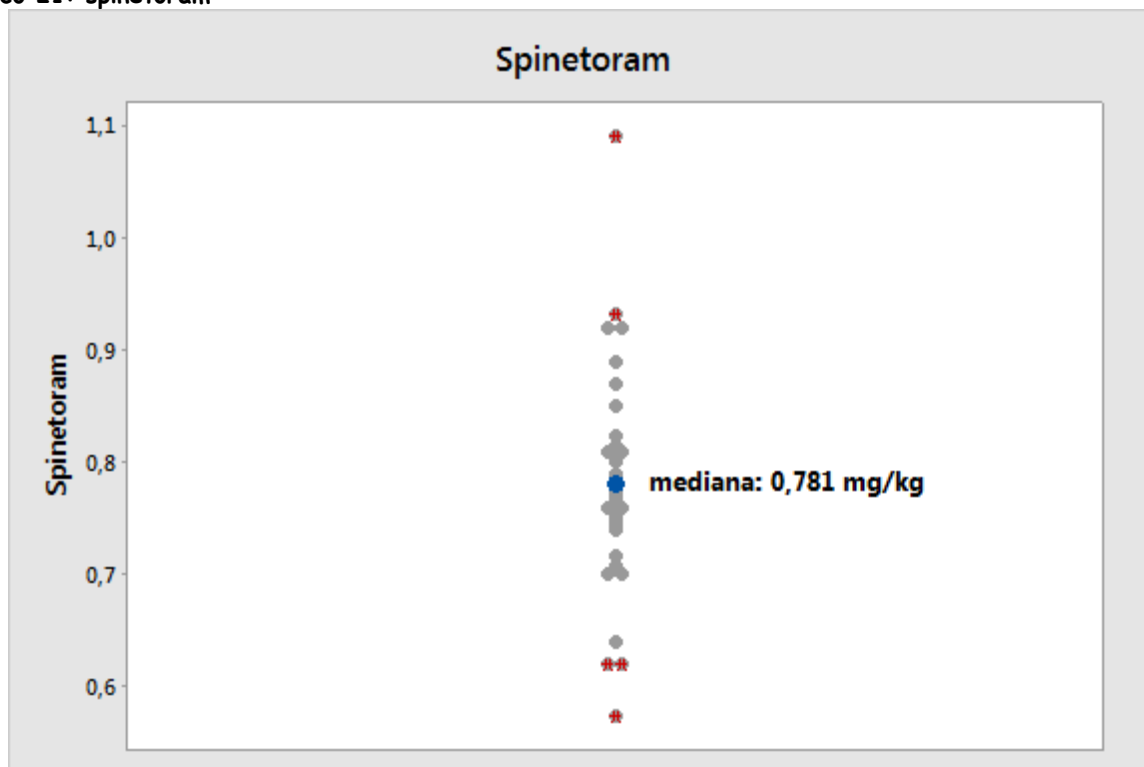
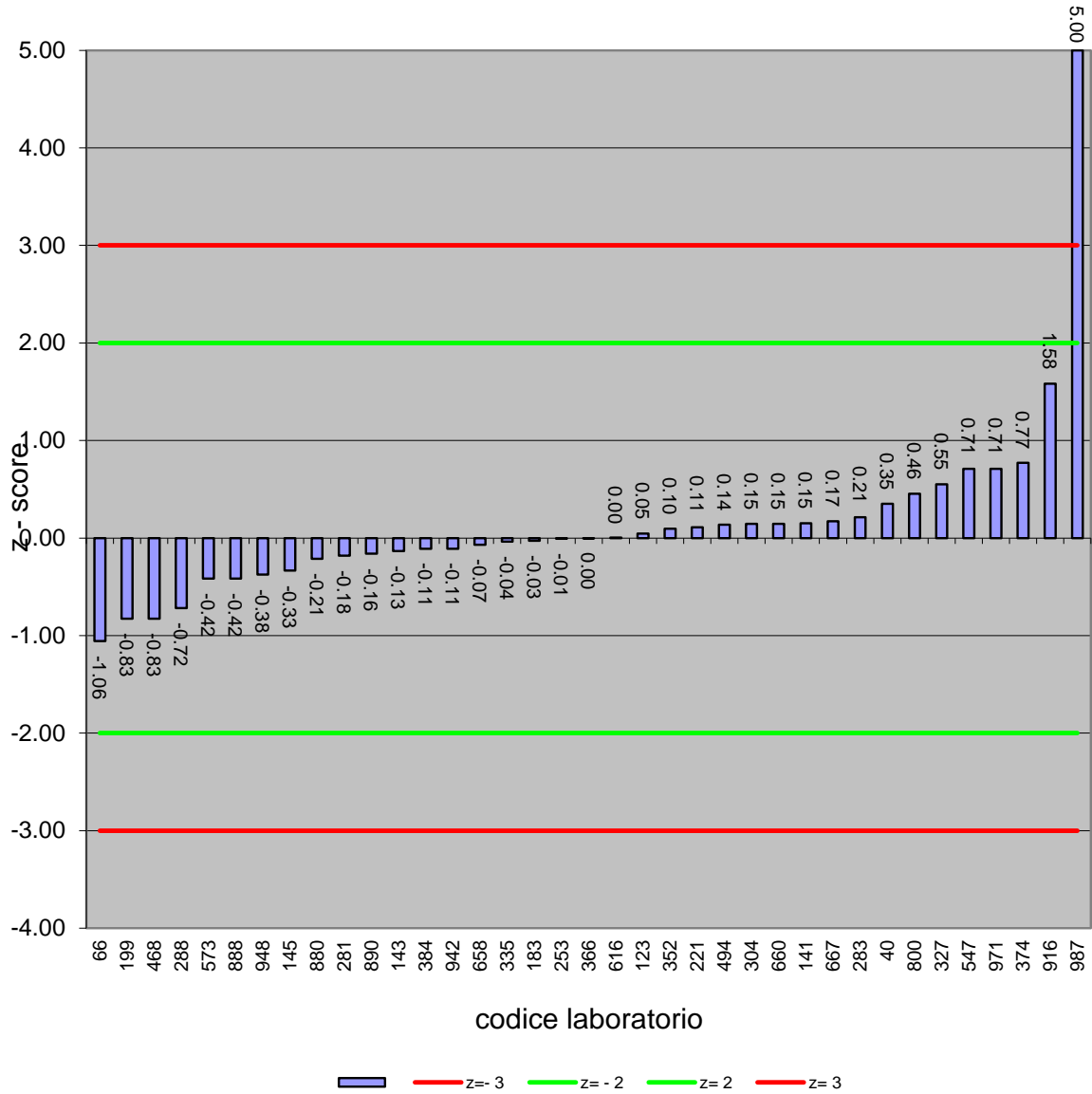


Grafico 22: spinetoram-z-score



Dall'analisi delle frequenze dei risultati per ogni sostanza attiva si assume che le distribuzioni siano unimodali.

Di seguito sono riportate: Tabella 19: rappresentazione risultati attraverso z-score, consente una valutazione per sostanza attiva, Tabella 20: riassunto giudizi, consente una valutazione complessiva sull'intero test, Tabella 21: AZ2 tiene in considerazione il numero dei parametri riscontrati nel test e delle sostanze attive non addizionate.

Tabella 19: rappresentazione risultati attraverso z-score

Sostanze attive	Tot s.a. analizzati	Soddisfacente		Discutibile		Non Soddisfacente	
		z ≤ 2		2 < z ≤ 3		z > 3	
		n°	%	n°	%	n°	%
diclorvos	37	34	92	2	5	1	3
fenpirazamina	35	34	97	1	3	0	0
metalaxil	43	42	98	0	0	1	2
profenofos	39	38	97	0	0	1	3
quinalfos	40	37	93	1	3	2	5
spinetoram	37	36	97	0	0	1	3

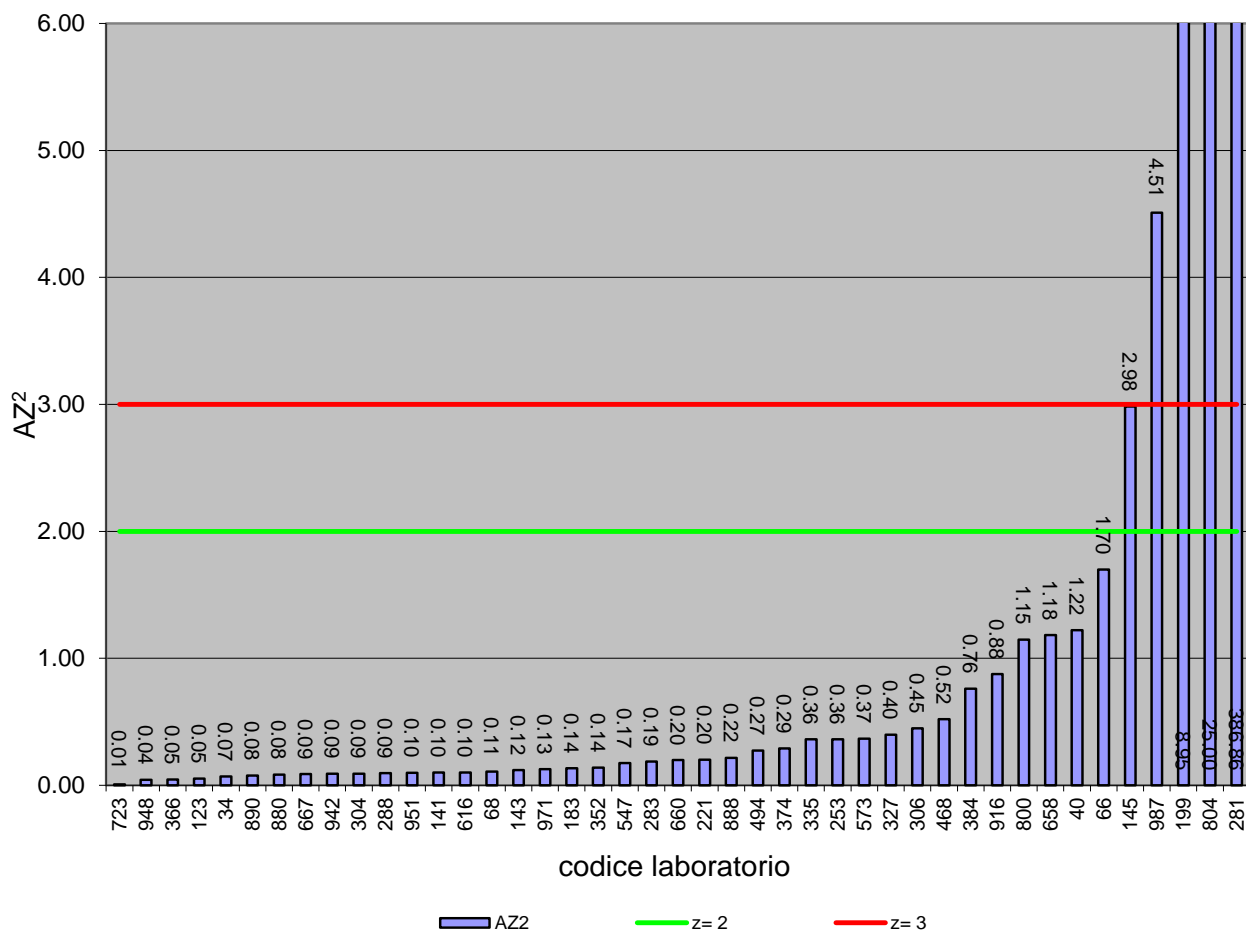
Tabella 20: riassunto giudizi

<i>Riassunto dei giudizi</i>	<i>AZ²</i>	
	n° lab	% lab
Soddisfacente	38	88.4
Discutibile	1	2.3
Non soddisfacente	4	9.3
<i>Totale laboratori</i>	43	100.0

Tabella 21: AZ²

Lab	m	diclorvos	fenpirazamina	metalaxil	profenofos	quinalfos	spinetoram	AZ ²	Valutazione
34	5	-0.29	-0.20	-0.46	0.02	-0.14		0.07	Soddisf
40	6	1.40	0.15	1.34	1.00	1.55	0.35	1.22	Soddisf
66	6	2.25	0.15	-0.79	-1.45	-1.14	-1.06	1.70	Soddisf
68	5	-0.71	-0.20	0.03	0.04	0.05		0.11	Soddisf
123	6	-0.19	-0.08	-0.51	0.03	0.05	0.05	0.05	Soddisf
141	6	0.68	0.08	0.30	0.14	0.10	0.15	0.10	Soddisf
143	6	-0.01	-0.54	-0.30	0.44	0.36	-0.13	0.12	Soddisf
145	6	-1.27	-2.49	-1.83	-1.81	-1.83	-0.33	2.98	Discut
183	6	-0.19	-0.54	-0.68	0.02	-0.14	-0.03	0.14	Soddisf
199	6	5.00	-0.54	-1.28	-0.53	-0.89	-0.83	8.95	Non Soddisf
221	6	0.02	-0.08	0.03	0.46	0.99	0.11	0.20	Soddisf
234	0								
253	2			0.85			-0.01	0.36	Soddisf
281	6	-0.33	0.38	0.20	0.17	48.18	-0.18	386.86	Non Soddisf
283	6	0.14	0.03	-0.84	0.51	0.30	0.21	0.19	Soddisf
288	6	-0.10	0.15	-0.13	0.05	-0.01	-0.72	0.09	Soddisf
304	6	-0.24	0.38	0.25	-0.25	-0.45	0.15	0.09	Soddisf
306	3			0.14	-1.00	-0.58		0.45	Soddisf
327	6	0.93	0.15	-0.13	1.06	-0.20	0.55	0.40	Soddisf
335	6	0.25	0.72	0.74	-1.00	0.18	-0.04	0.36	Soddisf
352	6	-0.24	-0.54	-0.68	0.00	-0.14	0.10	0.14	Soddisf
366	6	-0.01	0.03	0.25	0.28	0.36	0.00	0.05	Soddisf
374	6	-0.62	-0.08	0.31	-0.31	-0.76	0.77	0.29	Soddisf
384	6	0.23	0.15	0.14	0.03	2.11	-0.11	0.76	Soddisf
468	6	0.23	1.41	0.58	-0.11	-0.20	-0.83	0.52	Soddisf
494	6	0.63	0.49	0.63	0.67	0.36	0.14	0.27	Soddisf
509	0								
547	6	-0.52	0.03	-0.02	0.08	-0.51	0.71	0.17	Soddisf
573	6	-0.24	0.61	0.91	-0.81	0.36	-0.42	0.37	Soddisf
616	6	-0.19	-0.54	-0.46	0.04	-0.26	0.00	0.10	Soddisf
658	6	-2.07	-0.20	1.29	1.03	0.24	-0.07	1.18	Soddisf
660	6	-0.24	-0.54	-0.19	0.03	-0.89	0.15	0.20	Soddisf
667	6	0.07	0.15	-0.13	0.47	0.49	0.17	0.09	Soddisf
673	0								
723	1			0.09				0.01	Soddisf
800	6	1.17	-0.20	1.45	1.56	0.86	0.46	1.15	Soddisf
804	3			5.00	5.00	5.00		25.00	Non Soddisf
880	5	-0.17		0.20	-0.53	0.18	-0.21	0.08	Soddisf
888	6	-0.01	0.03	-0.02	-0.39	0.99	-0.42	0.22	Soddisf
890	6	-0.47	-0.31	-0.19	-0.11	-0.26	-0.16	0.08	Soddisf
916	3	0.35		-0.08			1.58	0.88	Soddisf
934	0								
942	3			-0.24		-0.45	-0.11	0.09	Soddisf
948	6	0.07	0.03	0.14	0.29	0.11	-0.38	0.04	Soddisf
951	3			-0.19	-0.28	0.43		0.10	Soddisf
971	6	-0.01	0.15	0.09	0.47	-0.08	0.71	0.13	Soddisf
987	6	0.75	0.61	-0.35	-0.93	-0.39	5.00	4.51	Non Soddisf

Grafico 23: AZ²



15. Errori Quali-Quantitativi

Codice laboratorio	Principio attivo	concentrazione
199	dicofol	0.15 mg/kg

16. Confronto con altri test

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

codice test	matrice	lab. partecipanti	Lab con SSZ e AZ ² soddisf.	
		n°		
3S20	vino	50	45	90
3S21	vino	43	38	88

Si riscontrano sostanze attive uguali a quelle impiegate nella terza sessione del 2021 nei seguenti test:

Tabella 22: confronto parametri comuni

Codice Test	Matrice	Parametri					
2001-3TF	uve			<i>Metalaxil</i>			
2003-2S03/1	pomodoro			<i>Metalaxil</i>			
2003-2S03/3	pomodoro			<i>Metalaxil</i>			
1S05	kiwi					<i>Quinalfos</i>	
1S10	kiwi	<i>Diclorvos</i>					
2S10	pesche			<i>Metalaxil</i>			
3S21	vino	<i>Diclorvos</i>	<i>Fenpirazamina</i>	<i>Metalaxil</i>	<i>Profenofos</i>	<i>Quinalfos</i>	<i>Spinetoram</i>

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 23: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati

Codice Test	Parametri					
	Diclorvos	Fenpirazamina	Metalaxil	Profenofos	Quinalfos	Spinetoram
2001-3TF			89			
2003-2S03/1			73			
2003-2S03/3			88			
1S05					83	
1S10	96					
2S10			100			
3S21	92	97	98	97	93	97

Tabella 24: dettaglio risultati SSZ e AZ²

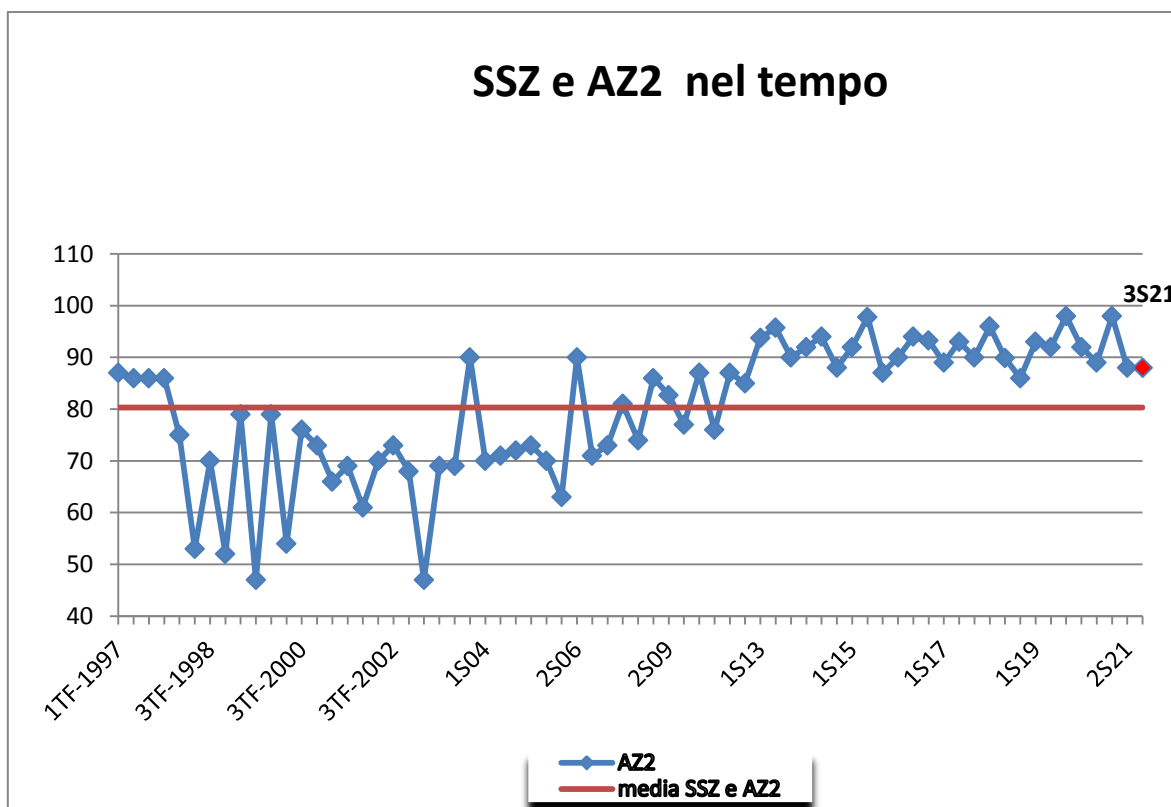
codice test	matrice	Lab. partecipanti	Lab con SSZ o AZ ² soddisf.	
			n°	%
	<i>tipo</i>	<i>n°</i>	<i>n°</i>	<i>%</i>
1TF-1997	mela	15	13	87
2TF-1997	fragola	21	18	86
3TF-1997	pesca	21	18	86
4TF-1997	arancia	22	19	86
1TF-1998	actinidia	28	21	75
2TF-1998	pomodoro	32	17	53
3TF-1998	pere	30	21	70
1TF-1999	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
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
3S19	pomodori(xvi)	49	48	98
1S20	spinaci	47	43	92
2S20	kiwi(xvii)	45	40	89
3S20	Vino	50	45	90
1S21	Spinaci	45	44	98
2S21	Kiwi	52	46	88
3S21	Vino	43	38	88

Note:

- (*) : 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, pirifenox, triadimenol, triflumuron

- (vi) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. tolilfluanide
- (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. fenitroton
- (xiii) : con l'esclusione dei parametri fenamifos e tolilfluanide
- (xiv) : con l'esclusione del parametro pimetrozina
- (xv) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. carbaril
- (xvi) : con l'esclusione del parametro dimetomorf
- (xvii) : con l'esclusione del parametro clorpirifos metile

Grafico 24: 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.

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 dellanormalSO 13528:2015: *"Statistical methods for use in proficiencytestingbyinterlaboratorycomparisons"*.

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.

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

Come stabilito al punto D.1.3.1 dell'Annex D della ISO 13528:2015, per procedere alla valutazione statistica occorre un numero di misure non inferiore a 12 ($n > 12$). Nel caso non si disponga di un numero sufficiente di dati verrà eseguita la valutazione statistica, specificando nel report finale che tali parametri non saranno oggetto di valutazione delle prestazioni.

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.

Valutazione delle performances

A corredo del valore assegnato viene calcolata l'incertezza associata utilizzando la formula riportata al punto 7.7.3 della ISO 13528:2015.

$$u_{(XPT)} = 1.25 \times \frac{S^*}{\sqrt{n}}$$

dove:

$u_{(XPT)}$: rappresenta l'incertezza associata al valore assegnato per ogni analita

S^* : rappresenta la deviazione standard robusta, calcolata secondo quanto riportato nell'Annex C della norma ISO 13528:2015.

n : rappresenta il numero di misure.

Il calcolo della deviazione standard "fit for purpose" corrisponde al 25% della media robusta per i PT Fitofarmaci, così come riportato nell'articolo del "Journal of Agricultural and Food Chemistry", 2011, 59 (14), 7609-7619, e del 12% della media robusta per i PT Nitrati in base ad una valutazione dei passati PT

Per la valutazione delle prestazioni dei partecipanti viene calcolato il parametro z-score attraverso la relazione matematica:

$$Z = \frac{X_i - X_{PT}}{\sigma_{PT}}$$

dove:

$x_{(i)}$: rappresenta il valore riscontrato dal laboratorio per una sostanza attiva

$x_{(pt)}$: rappresenta il valore riscontrato dall'elaborazione statistica robusta per il PT

$\sigma_{(pt)}$: rappresenta la deviazione standard FFP del PT d'interesse

Qualora si riscontrasse che:

$$u_{(XPT)} > 0.3\sigma_{PT}$$

dove:

$\sigma_{(pt)}$: rappresenta la deviazione standard FFP del PT d'interesse

viene calcolato il parametro z' score come descritto al punto 9.5.1 della norma ISO 13528:2015 inserendo al denominatore il contributo dell'incertezza $u(xpt)$:

$$z' = \frac{X_i - X_{PT}}{\sqrt{\sigma_{PT}^2 + u_{(XPT)}^2}}$$

dove:

$x_{(i)}$: rappresenta il valore riscontrato dal laboratorio per una sostanza attiva

$x_{(pt)}$: rappresenta il valore riscontrato dall'elaborazione statistica robusta per il PT

$\sigma_{(pt)}$: rappresenta la deviazione standard FFP del PT d'interesse

$u_{(xpt)}$: l'incertezza associata al valore assegnato per ogni analita

z-score e z' -score vengono interpretati 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 $n+1/2$ della serie se n è dispari, $n/2$ ed $n/2+1$ se $n+1/2$ è pari.

Valore minimo (vm_{ARPAE}, vm_{Lab}): 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:

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

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.

Giustizia (Giu): grado 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.

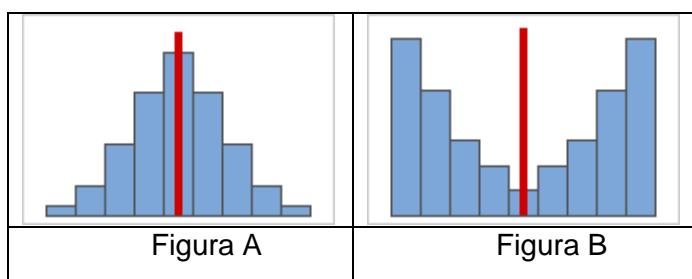
i rappresenta l'iesimo campione

<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.

Kurtosis: 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.

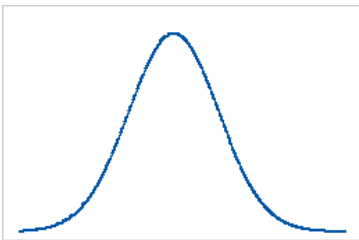


figura A
Linea di base: valore di Kurtosis pari a 0 (figura A)

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.

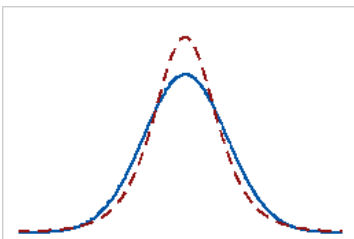


figura B
Kurtosis positiva (figura B)

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.

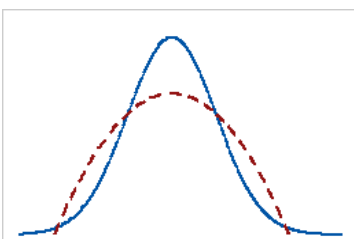


figura C
Kurtosis negativa (figura C)

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 compilando il format presente all'indirizzo:

https://service.arpae.it/interview/Reclami_Informazioni/index.asp?pg=2

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 proficiencytesting
- UNI CEI ISO/IEC 17025:2018
- ISO 13528: 2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison
- I71101/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 rosso.

sostanza attiva	analizzata	LOQ (mg/kg)	risultato (mg/kg)
2-Fenilfenolo	<input type="checkbox"/>		
Acefate	<input type="checkbox"/>		
Acetamiprid	<input type="checkbox"/>		
Acrinatrina	<input type="checkbox"/>		
Alaclor	<input type="checkbox"/>		
Aldicarb	<input type="checkbox"/>		
Ametocradin	<input type="checkbox"/>		
Azinfos metile	<input type="checkbox"/>		
Azoxistrobin	<input type="checkbox"/>		
Benalaxil (somma di isomeri)	<input type="checkbox"/>		
Benfluralin	<input type="checkbox"/>		
Bifenile	<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"/>		
Ciazofamid	<input type="checkbox"/>		
Ciflufenamide	<input type="checkbox"/>		
Ciflutrin (somma degli isomeri)	<input type="checkbox"/>		
Cimoxanil	<input type="checkbox"/>		
Cipermetrina (somma degli isomeri)	<input type="checkbox"/>		
Ciproconazolo	<input type="checkbox"/>		
Ciprodinil	<input type="checkbox"/>		
Clofentezine	<input type="checkbox"/>		
Clomazone	<input type="checkbox"/>		
Clorantraniliprolo	<input type="checkbox"/>		
Clorfenapir	<input type="checkbox"/>		
Clorfenvinfos	<input type="checkbox"/>		
Clorpirifos E	<input type="checkbox"/>		
Clorpirifos M	<input type="checkbox"/>		
Clorprofam	<input type="checkbox"/>		

Clortalonil	<input type="checkbox"/>		
Clotianidin	<input type="checkbox"/>		
Deltametrina	<input type="checkbox"/>		
Demeton-S-metilsulfone	<input type="checkbox"/>		
Diazinone	<input type="checkbox"/>		
Dicloran	<input type="checkbox"/>		
Diclorvos	<input type="checkbox"/>		
Dicofol	<input type="checkbox"/>		
Dicrototos	<input type="checkbox"/>		
Dietofencarb	<input type="checkbox"/>		
Difenilammina	<input type="checkbox"/>		
Difenoconazolo	<input type="checkbox"/>		
Diflubenzuron	<input type="checkbox"/>		
Dimetoato	<input type="checkbox"/>		
Dimetomorf	<input type="checkbox"/>		
Diniconazolo	<input type="checkbox"/>		
Disulfoton controllare	<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"/>		
Esaconazolo	<input type="checkbox"/>		
Esafлумuron	<input type="checkbox"/>		
Etion	<input type="checkbox"/>		
Etirimol	<input type="checkbox"/>		
Etofenprox	<input type="checkbox"/>		
Etoprofos	<input type="checkbox"/>		
Etossazolo	<input type="checkbox"/>		
Exitiazox	<input type="checkbox"/>		
Famoxadone	<input type="checkbox"/>		
Fenamidone	<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"/>		
Fenpirazamina	<input type="checkbox"/>		
Fenpirossimato	<input type="checkbox"/>		
Fenpropatrin	<input type="checkbox"/>		
Fenpropidin	<input type="checkbox"/>		
Fenpropimorf	<input type="checkbox"/>		
Fention	<input type="checkbox"/>		
Fentoato	<input type="checkbox"/>		
Fenvalerate e esfenvalerate (somma degli isomeri RS, SR, RR e SS)	<input type="checkbox"/>		
Fipronil	<input type="checkbox"/>		
Flonicamide	<input type="checkbox"/>		
Fluazifop-P	<input type="checkbox"/>		

Fluazinam	<input type="checkbox"/>		
Fludioxonil	<input type="checkbox"/>		
Flufenoxuron	<input type="checkbox"/>		
Fluopicolide	<input type="checkbox"/>		
Fluopiram	<input type="checkbox"/>		
Fluquinconazolo	<input type="checkbox"/>		
Flusilazolo	<input type="checkbox"/>		
Flutolanil	<input type="checkbox"/>		
Flutriafol	<input type="checkbox"/>		
Fluvalinate	<input type="checkbox"/>		
Fluxapiroxad	<input type="checkbox"/>		
Formetanato	<input type="checkbox"/>		
Formotion	<input type="checkbox"/>		
Fosalone	<input type="checkbox"/>		
Fosmet	<input type="checkbox"/>		
Fostiazato	<input type="checkbox"/>		
Foxim	<input type="checkbox"/>		
Imazalil	<input type="checkbox"/>		
Imidacloprid	<input type="checkbox"/>		
Indoxacarb	<input type="checkbox"/>		
Iprodione	<input type="checkbox"/>		
Iprovalicarb	<input type="checkbox"/>		
Isocarbofos	<input type="checkbox"/>		
Isufenfos metile	<input type="checkbox"/>		
Isoprocarb	<input type="checkbox"/>		
Isoprotiolano	<input type="checkbox"/>		
Kresoxim metile	<input type="checkbox"/>		
Lambdacialotrina	<input type="checkbox"/>		
Linuron	<input type="checkbox"/>		
Lufenuron	<input type="checkbox"/>		
Malaoxon	<input type="checkbox"/>		
Malation	<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"/>		
Metconazolo	<input type="checkbox"/>		
Metidation	<input type="checkbox"/>		
Metiocarb	<input type="checkbox"/>		
Metobromuron	<input type="checkbox"/>		
Metolachlor e metolachlor-S	<input type="checkbox"/>		
Metomil	<input type="checkbox"/>		
Metossicloro	<input type="checkbox"/>		
Metossifenoziide	<input type="checkbox"/>		
Metrafenone	<input type="checkbox"/>		
Metribuzin	<input type="checkbox"/>		
Miclobutanil	<input type="checkbox"/>		
Monocrotofos	<input type="checkbox"/>		
Nitenpiram	<input type="checkbox"/>		

Ometoato	<input type="checkbox"/>		
Ossidemeton-metile	<input type="checkbox"/>		
Oxadixil	<input type="checkbox"/>		
Oxamil	<input type="checkbox"/>		
Paclobutrazolo	<input type="checkbox"/>		
Paraoxon metile	<input type="checkbox"/>		
Paration etile	<input type="checkbox"/>		
Paration metile	<input type="checkbox"/>		
Pencicuron	<input type="checkbox"/>		
Penconazolo	<input type="checkbox"/>		
Pendimetalin	<input type="checkbox"/>		
Permetrina	<input type="checkbox"/>		
Pimetrozine	<input type="checkbox"/>		
Piraclostrobin	<input type="checkbox"/>		
Piridaben	<input type="checkbox"/>		
Pirimetanil	<input type="checkbox"/>		
Pirimicarb	<input type="checkbox"/>		
Pirimifos etile	<input type="checkbox"/>		
Pirimifos metile	<input type="checkbox"/>		
Piriproxifen	<input type="checkbox"/>		
Procimidone	<input type="checkbox"/>		
Procloraz (solo Procloraz tal quale)	<input type="checkbox"/>		
Profenofos	<input type="checkbox"/>		
Promecarb	<input type="checkbox"/>		
Propamocarb	<input type="checkbox"/>		
Propargite	<input type="checkbox"/>		
Propiconazolo	<input type="checkbox"/>		
Propoxur	<input type="checkbox"/>		
Proquinazid	<input type="checkbox"/>		
Prosulfocarb	<input type="checkbox"/>		
Protioconazolo (Protioconazolo destio(somma di isomeri))	<input type="checkbox"/>		
Protiofos	<input type="checkbox"/>		
Quinalfos	<input type="checkbox"/>		
Quinoxifen	<input type="checkbox"/>		
Rotenone	<input type="checkbox"/>		
Spinetoram	<input type="checkbox"/>		
Spinosad (somma di spinosyn A e spinosyn D, espressa in spinosad)	<input type="checkbox"/>		
Spirodiclofen	<input type="checkbox"/>		
Spiromesifen	<input type="checkbox"/>		
Spiroxamina	<input type="checkbox"/>		
Taufluvinate	<input type="checkbox"/>		
Tebuconazolo	<input type="checkbox"/>		
Tebufenozide	<input type="checkbox"/>		
Tebufenpirad	<input type="checkbox"/>		
Teflubenzuron	<input type="checkbox"/>		
Teflutrin	<input type="checkbox"/>		
Terbutilazina	<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"/>		
Tiodicarb	<input type="checkbox"/>		
Tolclofos M	<input type="checkbox"/>		
Tolilfluamide	<input type="checkbox"/>		
Triazofos	<input type="checkbox"/>		
Triciclazolo	<input type="checkbox"/>		
Trifloxistrobin	<input type="checkbox"/>		
Triflumuron	<input type="checkbox"/>		
Trifluralin	<input type="checkbox"/>		
Triticonazolo	<input type="checkbox"/>		
Vinclozolin	<input type="checkbox"/>		
Zoxamide	<input type="checkbox"/>		

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

Hanno collaborato alla realizzazione del test:

- ✓ per la parte preparativa: A. Tieghi (*firmato*), D. Tamoni (*firmato*), E. Roncarati (*firmato*).
- ✓ per la parte analitica: A. Tieghi (*firmato*), D. Tamoni (*firmato*), E. Roncarati (*firmato*).
- ✓ per la parte organizzativa, elaborazione statistica e stesura: A. Tieghi (*firmato*), D. Tamoni (*firmato*), E. Roncarati (*firmato*).

fine rapporto
