

PT Fitofarmaci: 2a sessione test prodotti fitosanitari anno 2022

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.....	40
16. Confronto con altri test	41
17. Statistica.....	45
18. Appelli o Reclami.....	51
19. Oggetti residui	51
20. Riferimenti	51

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 in mg/kg.....	15
Tabella 12: statistica risultati ricevuti dai laboratori	16
Tabella 13: risultati Boscalid in mg/kg.....	17
Tabella 14: risultati Carbari in mg/kg.....	20
Tabella 15: risultati Linuron in mg/kg.....	23
Tabella 16: risultati Monocrotofos in mg/kg.....	26
Tabella 17: risultati Oxatiapiprolin in mg/kg.....	29
Tabella 18: risultati Tiaclopid.....	32
Tabella 19: risultati Tolfenpirad in mg/kg.....	35
Tabella 20: rappresentazione risultati attraverso z-score.....	38
Tabella 21: riassunto giudizi	38
Tabella 22: AZ ²	39
Tabella 23: confronto parametri comuni.....	41
Tabella 24: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati.....	42
Tabella 25: dettaglio risultati SSZ e AZ ²	43

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: Boscalid.....	18
Grafico 6: Boscalid.....	18
Grafico 7: Boscalid - z-score	19
Grafico 8: Carbaril.....	21
Grafico 9: Carbaril.....	21
Grafico 10: Carbaril - z-score	22
Grafico11: Linuron	24
Grafico12: Linuron	24
Grafico 13: Linuron -z-score	25
Grafico 14: Monocrotofos	27
Grafico 15: Monocrotofos	27
Grafico 16: Monocrotofos - z-score	28
Grafico17: Oxatiapiprolin	30
Grafico18: Oxatiapiprolin	30
Grafico 19: Oxatiapiprolin - z-score	31
Grafico 20: Tiaclopid.....	33
Grafico 21: Tiaclopid.....	33
Grafico 22: Tiaclopid -z-score.....	34
Grafico 23: Tolfenpirad	36
Grafico 24: Tolfenpirad	36
Grafico 25: Tolfenpirad -z-score	37
Grafico 26: AZ ²	40
Grafico 27: risultati nel tempo SSZ e AZ ²	44

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>	13/04/2022
<i>Data di consegna al corriere per la spedizione ai laboratori</i>	09/05/2022
<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>	77
<i>Numero laboratori cui è stato inviato il test</i>	50
<i>Numero laboratori che hanno fornito risultati</i>	49 pari al 98%
<i>Elenco dei laboratori che hanno partecipato al test</i>	Tabella 2: elenco dei laboratori
<i>Matrice utilizzata</i>	Kiwi
<i>Numero di sostanze attive nel test</i>	7
<i>Descrizione sostanze attive</i>	boscalid, carbaril, linuron, monocrofos, oxatiapiprolin, tiaclopid, tolfenpirad.
<i>Livello di concentrazione</i>	Tabella 9: valore assegnato della concentrazione

Nel mese di aprile 2022 è stato preparato il secondo test sui prodotti fitosanitari dell'anno 2022. Il test è stato inviato a 50 laboratori, di cui alla Tabella 2: elenco dei laboratori.

Tabella 2: elenco dei laboratori

ADESUD	ECOCONTROL SUD
AGRI-BIO-ECO LABORATORI RIUNITI	EOS
AGRIPARADIGMA TENTAMUS RA	EPTA NORD
AGRIPARADIGMA TENTAMUS SR	EUROFINS CHEMICAL CONTROL
AGRO.BIOLAB LABORATORY	EUROQUALITY LAB
AGROLAB ITALIA	FRUTTAGEL
ALPHA ECOLOGIA	GE.PRO.TER.
ALS ITALIA	GREIT
ARACE LABORATORI	LA LINEA VERDE
BIOCHEMIE LAB	LABCAM
BONASSISALAB	LABORATORIO REI
BONDUELLE ITALIA	LAIMBURG
BUCCIARELLI LABORATORI	LIFEOANALYTICS LABORATORIO
CADIR LAB	ANALISI GIUSTO
CAMPOVERDE SPA AGRICOLA	LIFEOANALYTICS SRL EUROLAB
CENTRO ANALISI BIOCHIMICHE	MARINO
CENTRO ANALISI DR VECCHIO & C	NUTROPLANT
CHELAB PO	ORANFRIZER
CHELAB TV	pH
CHEMISERVICE	REGIONE PIEMONTE LABORATORIO
CHIBI LAB	AGROCHIMICO
CHIMIA	S.A.MER. C.C.I.A.A. - BARI
CONSERVE ITALIA	SIALAB
CONSORZIO GLOBAL QUALITY MOF	SICURAL CONSORTILE
LAB	VASSANELLI LAB
D'ANIELLO GENNARO & C.	WATER & LIFE
DELVIT CHIMICA	

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: kiwi. 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 di:

- una quantità di acqua esente da residui di prodotti fitosanitari pari circa al 8%,
- un volume di acetone esente da sostanze attive pari a quello utilizzato per la preparazione dei campioni incrementati.

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 KIWI, codice 2S22.

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 nelle 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 KIWI, codice test 2S22.

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 09/05/2022.

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 2S22 Fitofarmaci è stata individuata come "dead line" il 06/06/2022.

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>ore</i>	<i>n°</i>	%
campioni inviati	50				
			< 24	14	28
ottimo	49	98	24	31	62
buono	0	0	48	3	6
scarso			72	0	0
dato non fornito	1	2	> 72	1	2
			dato non fornito	1	2
moduli	50	100	risultati	50	100

METODI DI ANALISI		
	<i>n°</i>	%
campioni inviati	50	
EN 15662:2018	46	92
Ripartizione liquido:liquido	0	0
altro	3	6
dato non fornito	1	2
moduli	50	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

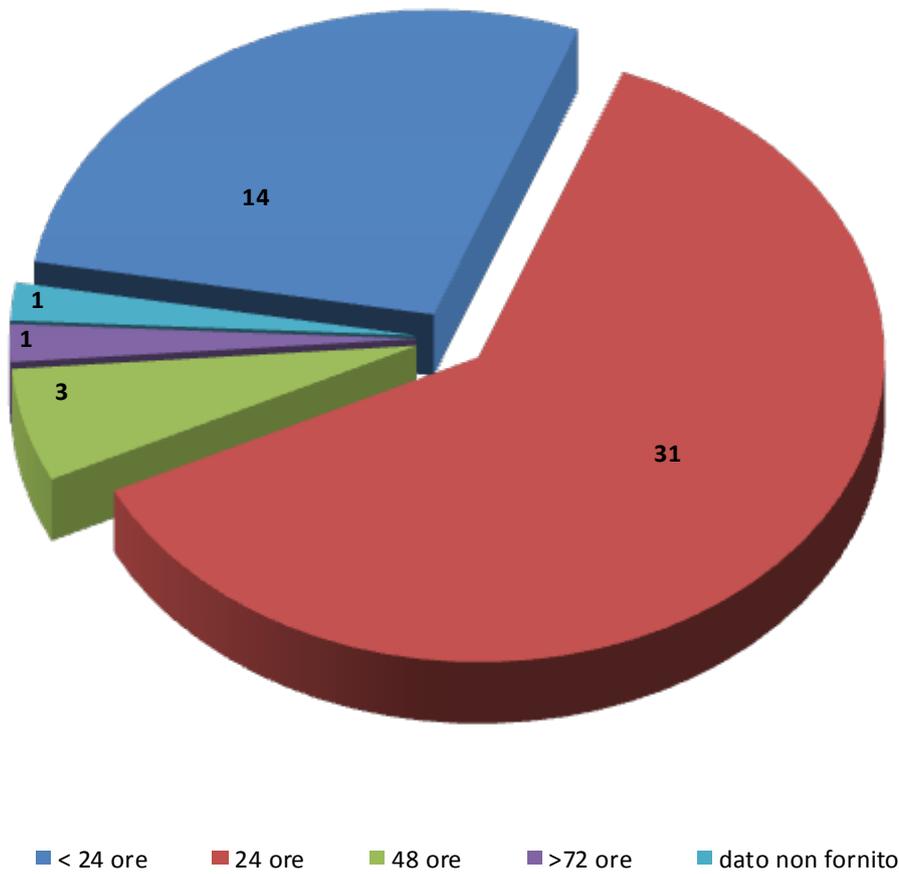


Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo

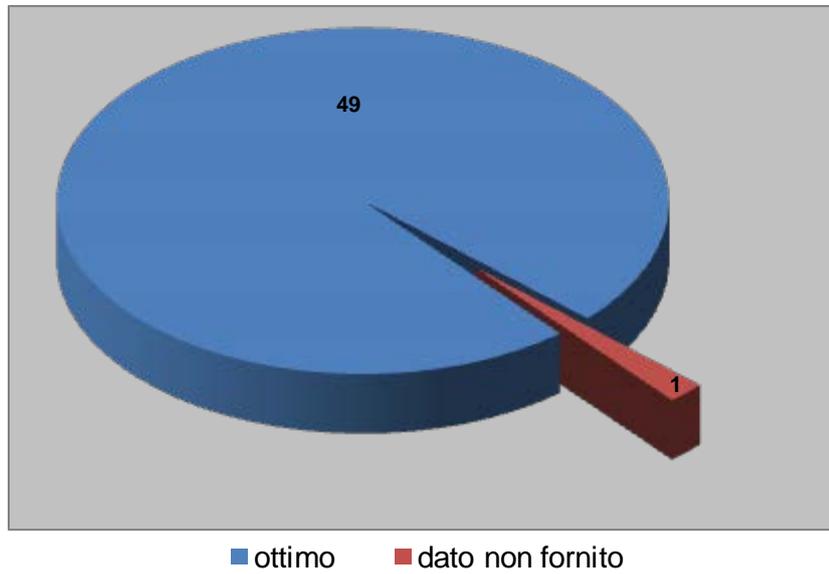


Grafico 3: Metodi di analisi

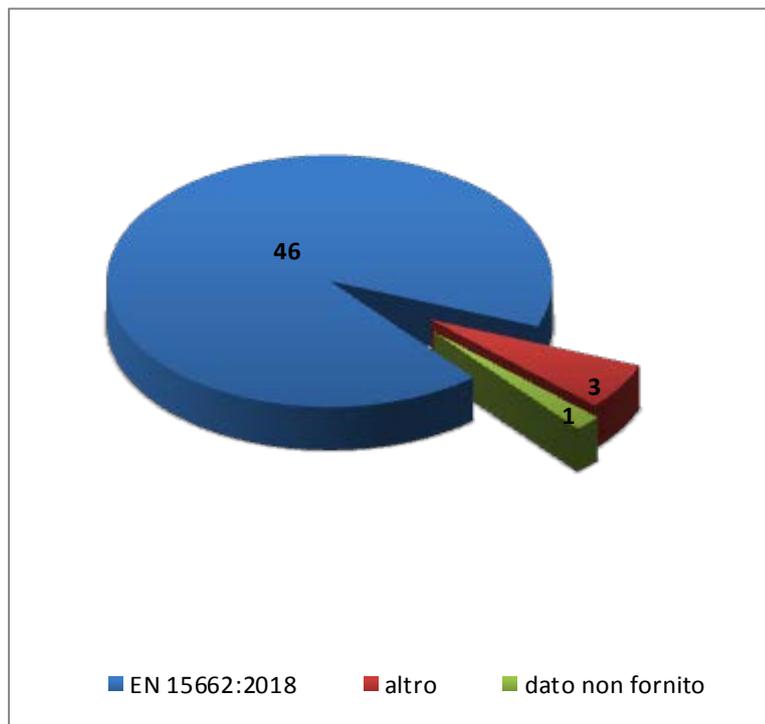
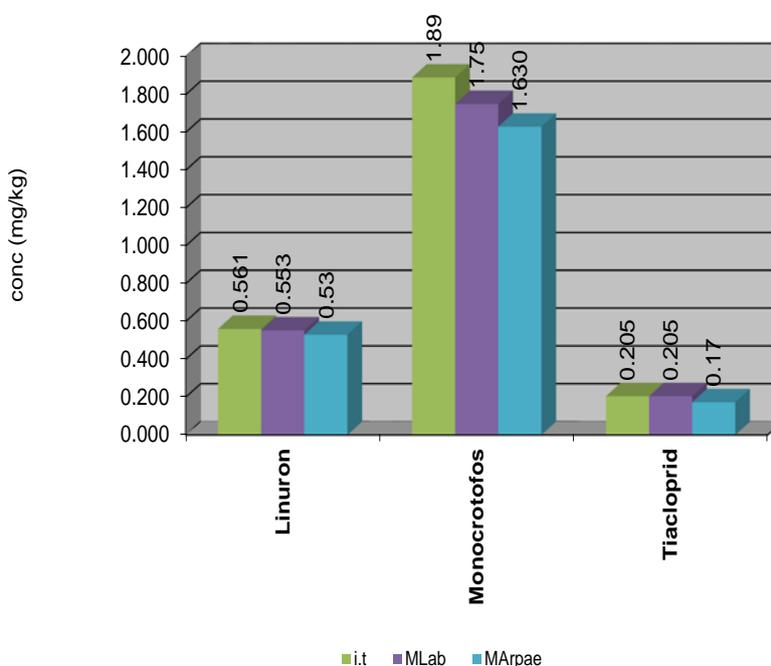
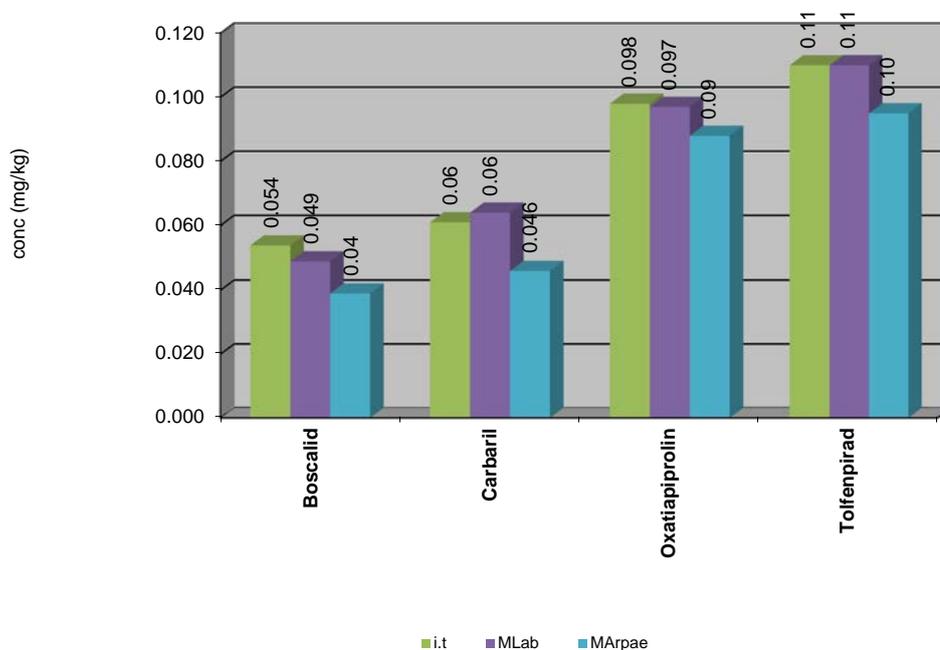


Grafico 4: confronto medie e incremento teorico



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.	Boscalid	Carbaril	Linuron	Monocrotofos	Oxatiapiprolin	Tiaclopid	Tolfenpirad
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	0.054	0.061	0.561	1.89	0.098	0.205	0.110
ripet. 1.1	0.040	0.047	0.513	1.57	0.082	0.184	0.098
ripet. 1.2	0.040	0.046	0.527	1.60	0.081	0.178	0.095
ripet. 1.3	0.041	0.046	0.539	1.63	0.084	0.179	0.094
ripet. 1.4	0.040	0.045	0.524	1.60	0.080	0.177	0.092
ripet. 1.5	0.039	0.045	0.520	1.62	0.078	0.172	0.092
ripet. 1.6	0.039	0.046	0.539	1.65	0.081	0.176	0.092
ripet. 1.7	0.039	0.045	0.526	1.65	0.078	0.173	0.091
ripet. 1.8	0.040	0.047	0.553	1.65	0.088	0.177	0.095
ripet. 1.9	0.040	0.046	0.539	1.66	0.087	0.172	0.094
ripet. 1.10	0.038	0.046	0.520	1.62	0.085	0.171	0.094
ripet. 2.1	0.039	0.045	0.532	1.65	0.087	0.172	0.092
ripet. 2.2	0.040	0.045	0.523	1.63	0.089	0.171	0.092
ripet. 2.3	0.039	0.045	0.529	1.63	0.089	0.170	0.093
ripet. 2.4	0.039	0.046	0.540	1.65	0.095	0.169	0.097
ripet. 2.5	0.038	0.045	0.516	1.59	0.096	0.168	0.096
ripet. 2.6	0.038	0.046	0.532	1.63	0.098	0.168	0.098
ripet. 2.7	0.038	0.045	0.544	1.57	0.096	0.172	0.097
ripet. 2.8	0.038	0.046	0.522	1.64	0.098	0.173	0.098
ripet. 2.9	0.037	0.045	0.535	1.64	0.095	0.170	0.095
ripet. 2.10	0.038	0.045	0.523	1.63	0.097	0.168	0.098

Tabella 5: verifica omogeneità

Descrizione s.a.	Boscalid	Carbaril	Linuron	Monocrotofos	Oxatiapiprolin	Tiaclopid	Tolfenpirad
Media ARPAE (M_{arpae})	0.039	0.046	0.530	1.63	0.088	0.173	0.095
Mediana (m_{arpae})	0.039	0.045	0.528	1.63	0.088	0.172	0.095
num. misure (n)	20	20	20	20	20	20	20
gradi di libertà (gdl)	19	19	19	19	19	19	19
valore minimo (vm_{arpae})	0.037	0.045	0.513	1.57	0.078	0.168	0.091
valore massimo (VM_{arpae})	0.041	0.047	0.553	1.66	0.098	0.184	0.098
ds_{arpae}	0.00110	0.0008	0.0103	0.0276	0.00695	0.00428	0.0024
dev. std. media (Sm_{arpae})	2.45E-04	1.77E-04	2.31E-03	6.18E-03	1.55E-03	9.56E-04	5.35E-04
Varianza	1.20E-06	6.30E-07	1.07E-04	7.64E-04	4.83E-05	1.83E-05	5.73E-06
Giustezza (Giu_{arpae})	-0.0153	-0.015	-0.032	-0.2610	-0.0098	-0.0321	-0.015

Tabella 6: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Descrizione s.a.	Boscalid	Carbaril	Linuron	Monocrotofos	Oxatiaprolin	Tiacloprid	Tolfenpirad
S_w	1.00E-03	8.37E-04	1.03E-02	3.09E-02	8.81E-03	4.73E-03	2.98E-03
S_s	4.63E-04	0.00E+00	6.06E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
σ_{omo}	5.85E-03	6.83E-03	7.95E-02	2.44E-01	1.32E-02	2.60E-02	1.42E-02
Valore di controllo $0.3 \sigma_{omo}$	1.76E-03	2.05E-03	2.38E-02	7.32E-02	3.97E-03	7.79E-03	4.26E-03
$S_s \leq 0.3 \sigma_{omo}$	VERO	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
Boscalid	0.038	0.037	0.038	0.038	0.038	0.038	0.000	0.012	Pass
Carbaril	0.049	0.048	0.048	0.047	0.047	0.047	0.002	0.016	Pass
Linuron	0.471	0.471	0.471	0.468	0.476	0.472	0.0010	0.138	Pass
Monocrotofos	1.62	1.59	1.60	1.58	1.61	1.60	0.007	0.437	Pass
Oxatiaprolin	0.079	0.076	0.078	0.075	0.072	0.074	0.004	0.024	Pass
Tiacloprid	0.167	0.164	0.166	0.167	0.162	0.164	0.002	0.051	Pass
Tolfenpirad	0.094	0.092	0.093	0.090	0.089	0.089	0.004	0.027	Pass

Note: giorno 1 = giorno della spedizione

giorno 2 = 24 ore dopo il giorno 1, conservato a temperatura refrigerata

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
Boscalid	0.038	0.037	0.038	0.038	0.038	0.038	0.000	0.012	Pass
Carbaril	0.049	0.048	0.048	0.047	0.047	0.047	0.001	0.016	Pass
Linuron	0.471	0.471	0.471	0.490	0.515	0.503	0.032	0.138	Pass
Monocrotofos	1.62	1.59	1.60	1.60	1.67	1.64	0.032	0.437	Pass
Oxatiaprolin	0.079	0.076	0.078	0.081	0.080	0.080	0.0028	0.024	Pass
Tiacloprid	0.167	0.164	0.166	0.168	0.168	0.168	0.0024	0.051	Pass
Tolfenpirad	0.094	0.092	0.093	0.088	0.089	0.089	0.0043	0.027	Pass

Note: giorno 1 = giorno della spedizione

giorno 3 = dead line: ultimo giorno utile per la consegna dei risultati

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
Boscalid	0.0485	0.0121	0.0010	no	Z-score
Carbaril	0.0637	0.0159	0.0012	no	Z-score
Linuron	0.553	0.138	0.0104	no	Z-score
Monocrotofos	1.75	0.437	0.0453	no	Z-score
Oxatiapiprolin	0.0966	0.0242	0.0021	no	Z-score
Tiacloprid	0.205	0.0512	0.0045	no	Z-score
Tolfenpirad	0.110	0.0275	0.0021	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
Boscalid	0.0485	0.00211	0.174	sì
Carbaril	0.0637	0.00187	0.117	sì
Linuron	0.553	0.00251	0.0182	sì
Monocrotofos	1.75	0.00274	0.0063	sì
Oxatiapiprolin	0.0966	0.00929	0.385	sì
Tiacloprid	0.205	0.00186	0.0363	sì
Tolfenpirad	0.110	0.00497	0.181	sì

Tabella 11: risultati dai laboratori in mg/kg

Descrizione p.a.	Boscalid	Carbaril	Linuron	Monocrotofos	Oxatiapiprolin	Tiacloprid	Tolfenpirad
76	0.055	0.063	0.515	1.68	0.098	0.205	ND
80	0.047	0.062	0.568	1.835	0.100	0.216	0.110
92	0.052	0.072	0.58	1.812	0.106	0.23	0.13
113	0.055	0.067	0.572	1.882	0.11	0.183	0.117
135	0.057	0.064	0.467	1.566	0.08	0.173	NR
136	0.049	0.069	0.521	1.455	0.097	0.19	0.102
197	0.05	0.06	0.57	1.861	0.109	0.224	0.106
198	0.05	0.11	0.58	1.53	0.038	0.23	ND
211	0.045	0.06	0.52	1.67	0.093	0.195	0.105
212	0.054	0.07	0.6	2.08	0.107	0.246	0.125
229	0.051	0.062	0.538	1.44	0.096	0.204	0.11
271	0.05	0.07	0.615	1.89	0.105	0.221	0.128
305							
369	0.052	0.058	0.51	1.653	0.082	0.189	0.104
392	ND	0.087	ND	2	ND	ND	ND
424	0.05	0.06	0.51	1.48	0.1	0.19	ND
425	0.0451	0.0602	0.575	2.10	0.0897	0.203	0.106
448	0.044	0.061	0.544	1.72	0.092	0.2	ND
450	0.0528	0.0617	0.6165	1.8829	0.1047	0.2095	0.1096
462	0.045	0.062	0.44	1.6	0.095	0.19	0.095
467	0.052	0.056	0.57	2.1	0.12	0.22	0.1
474	0.036	0.073	0.629	1.76	0.103	0.219	NR
494	0.041	0.052	0.521	1.46	0.089	0.146	0.075
519	ND	ND	0.46	ND	0.076	0.16	ND
541	0.06	0.08	0.64	2.4	0.108	0.25	0.12
543	0.050	0.060	0.521	1.600	ND	0.191	ND
548	0.045	0.062	0.528	1.466	0.088	0.169	0.102
568	0.05	0.065	0.55	1.9	0.085	0.22	ND
614	0.035	0.055	0.44	1.55	0.085	0.17	ND
623	0.049	0.056	0.59	ND	ND	NR	ND
626	0.05	0.055	0.48	2	0.1	0.21	0.11
631	0.0568	0.0675	0.5701	1.8514	0.1039	0.2199	0.1142
662	0.048	0.065	0.513	1.588	0.1	0.202	0.108
663	0.05	0.059	0.6	1.74	ND	0.217	0.119
684	0.057	0.122	0.645	ND	ND	ND	ND
687	0.04	ND	ND	ND	ND	0.2	ND
719	0.046	0.062	0.429	0.813	NR	ND	NR
751	0.038	0.066	0.54	1.25	NR	0.192	NR
763	0.049	0.065	0.569	1.85	0.103	0.229	0.107
771	0.059	ND	0.654	ND	ND	0.238	ND
786	0.047	0.064	0.554	1.56	ND	0.199	ND
792	0.04	0.055	0.535	1.85	0.095	0.165	ND
830	0.041	0.052	0.53	1.797	0.082	0.174	ND
849	0.051	0.07	0.62	1.826	0.105	0.215	0.134
884	0.050	0.071	0.54	1.8	0.097	0.22	0.11
908	0.048	0.060	0.58	1.7	0.1	0.21	0.105
940	0.043	0.069	0.64	2.02	ND	0.22	ND
958	0.041	0.07	0.51	ND	ND	0.25	ND
961	0.045	ND	ND	ND	0.093	ND	ND
990	0.049	0.065	0.548	1.9	0.097	0.198	0.114

14. Errori grossolani ovvi

Non sono presenti valori corrispondenti ad errori grossolani ovvi.

Tabella 12: statistica risultati ricevuti dai laboratori

<i>Statistica</i>	Boscalid	Carbaril	Linuron	Monocrotofos	Oxatiapiprolin	Tiacloprid	Tolfenpirad
Media Robusta	0.0485	0.0637	0.553	1.75	0.0966	0.205	0.11
Mediana (m_{Lab})	0.0490	0.0630	0.549	1.78	0.0970	0.205	0.110
num. misure (n)	47	45	46	42	37	44	26
gradi di libertà (gdl)	46	44	45	41	36	43	25
n° lab. con nr	0	0	0	0	2	1	4
n° lab. con nd	2	4	3	7	10	4	19
valore minimo (vm_{Lab})	0.035	0.052	0.429	0.813	0.038	0.146	0.075
valore massimo (VM_{Lab})	0.06	0.122	0.654	2	0.1	0.25	0.134
ds robusta	0.0058	0.0064	0.0562	0.235	0.0104	0.0237	0.0086
Std dev 25%	0.0121	0.0159	0.138	0.437	0.0242	0.0512	0.0275
Incertezza ($u_{(XPT)}$)	0.0010	0.0012	0.0104	0.0453	0.0021	0.0045	0.0021
dev. std. media (Sm_{Lab})	8.45E-04	1.92E-03	8.20E-03	4.13E-02	2.23E-03	3.61E-03	2.35E-03
Varianza	3.35E-05	1.67E-04	3.09E-03	7.15E-02	1.84E-04	5.73E-04	1.44E-04
Giustizia (Giu_{Lab})	-5.87E-03	3.38E-03	-8.71E-03	-1.40E-01	-1.41E-03	-1.21E-04	6.85E-04

Analisi statistica dei dati per parametro

Tabella 13: risultati Boscalid in mg/kg

codice laboratorio	Boscalid
76	0.055
80	0.047
92	0.052
113	0.055
135	0.057
136	0.049
197	0.05
198	0.05
211	0.045
212	0.054
229	0.051
271	0.05
305	
369	0.052
392	ND
424	0.05
425	0.0451
448	0.044
450	0.0528
462	0.045
467	0.052
474	0.036
494	0.041
519	ND
541	0.06
543	0.050
548	0.045
568	0.05
614	0.035
623	0.049
626	0.05
631	0.0568
662	0.048
663	0.05
684	0.057
687	0.04
719	0.046
751	0.038
763	0.049
771	0.059
786	0.047
792	0.04
830	0.041
849	0.051
884	0.050
908	0.048
940	0.043
958	0.041
961	0.045
990	0.049

Grafico 5: Boscalid

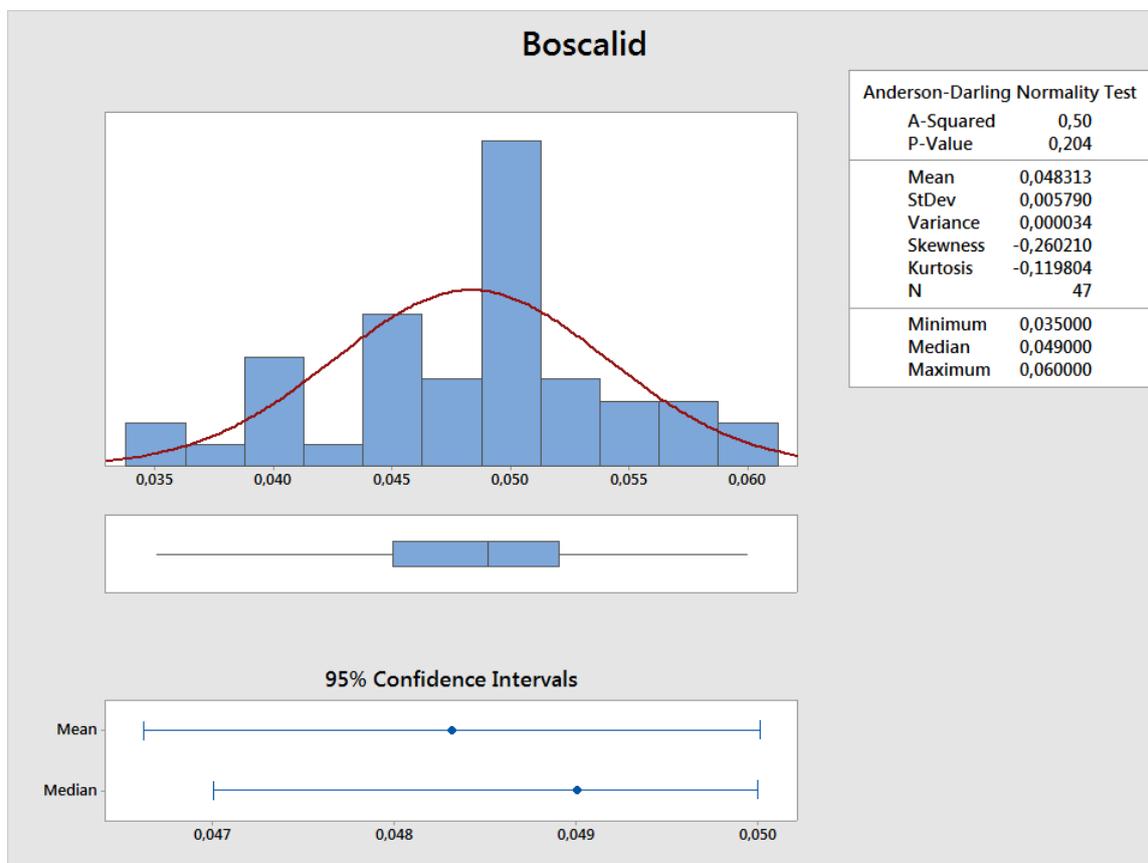


Grafico 6: Boscalid

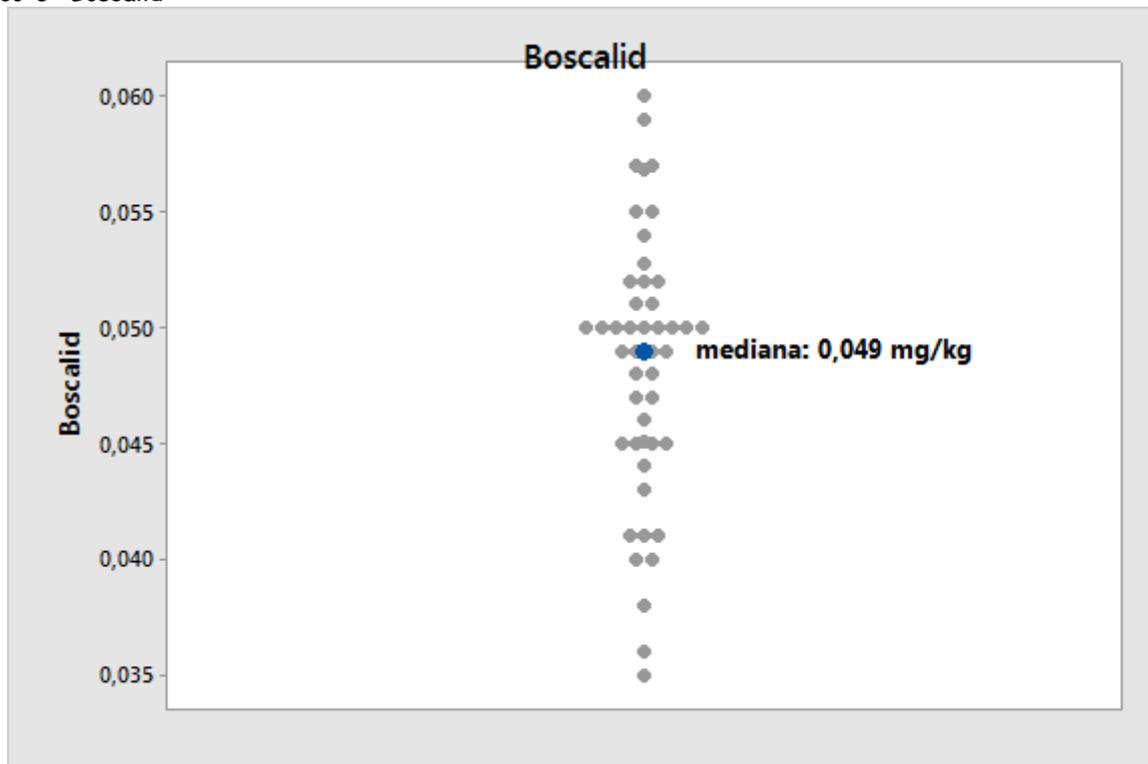


Grafico 7: Boscalid - z-score

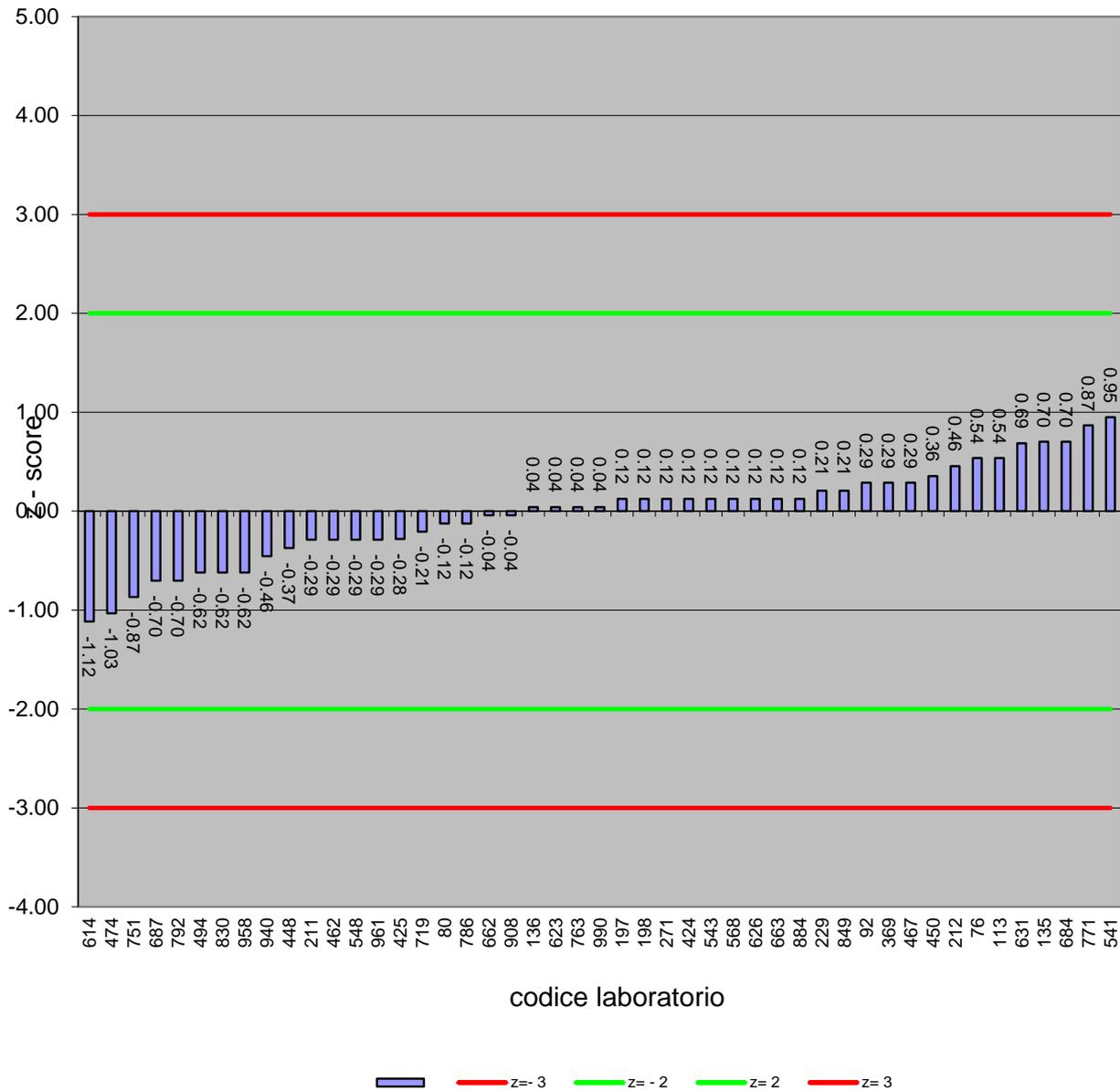


Tabella 14: risultati Carbari in mg/kg

codice laboratorio	Carbaril
76	0.063
80	0.062
92	0.072
113	0.067
135	0.064
136	0.069
197	0.06
198	0.11
211	0.06
212	0.07
229	0.062
271	0.07
305	
369	0.058
392	0.087
424	0.06
425	0.0602
448	0.061
450	0.0617
462	0.062
467	0.056
474	0.073
494	0.052
519	ND
541	0.08
543	0.060
548	0.062
568	0.065
614	0.055
623	0.056
626	0.055
631	0.0675
662	0.065
663	0.059
684	0.122
687	ND
719	0.062
751	0.066
763	0.065
771	ND
786	0.064
792	0.055
830	0.052
849	0.07
884	0.071
908	0.060
940	0.069
958	0.07
961	ND
990	0.065

Grafico 8: Carbaril

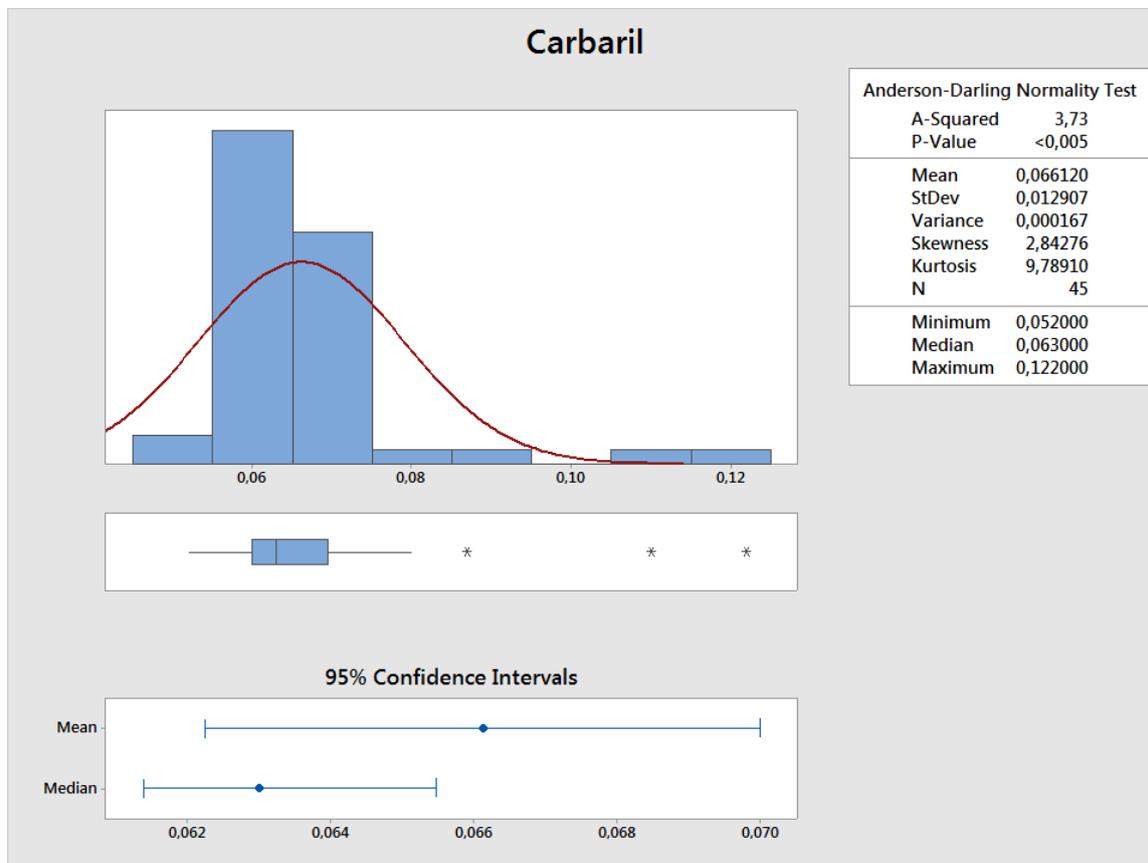


Grafico 9: Carbaril

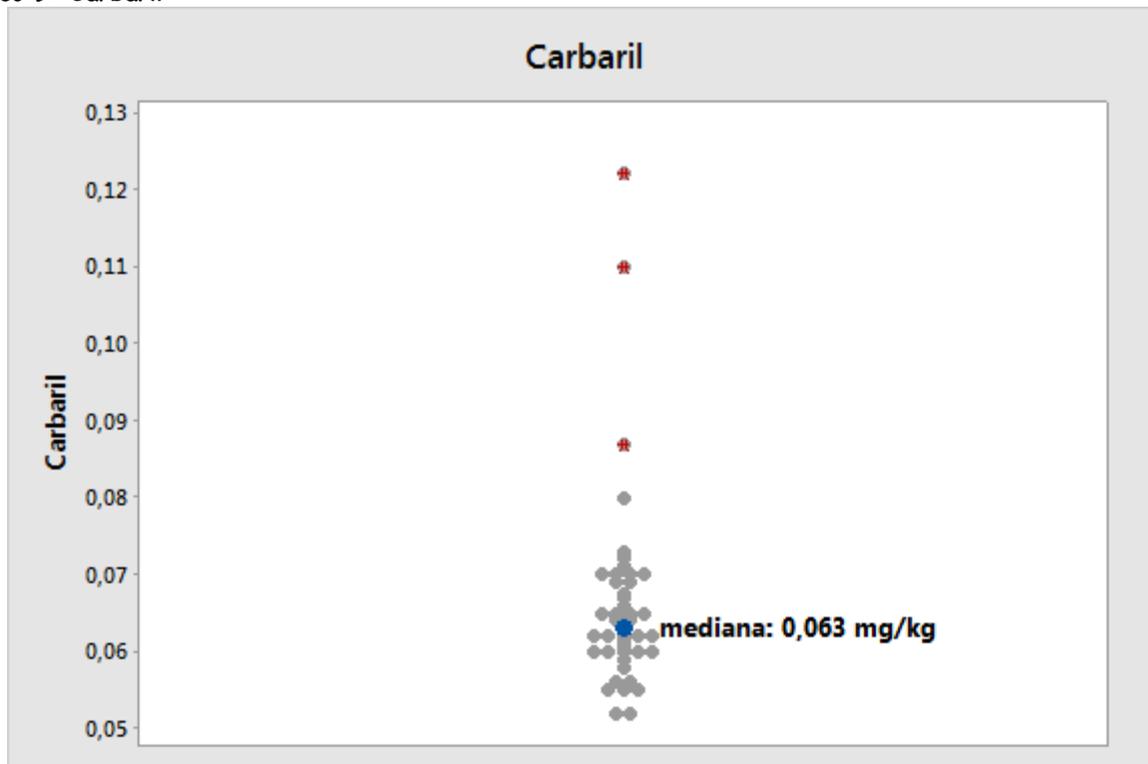


Grafico 10: Carbaril - z-score

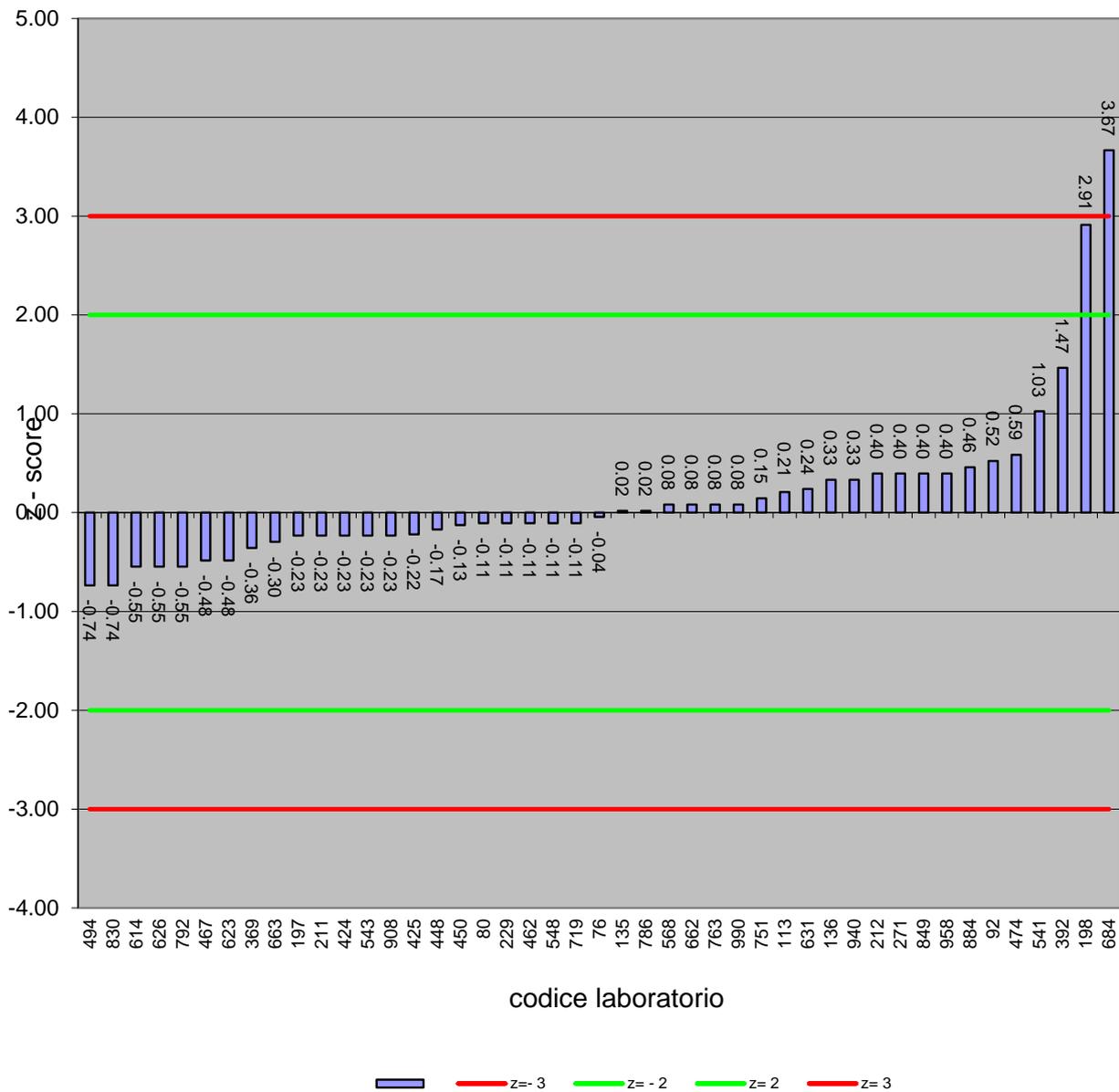


Tabella 15: risultati Linuron in mg/kg

codice laboratorio	Linuron
76	0.515
80	0.568
92	0.58
113	0.572
135	0.467
136	0.521
197	0.57
198	0.58
211	0.52
212	0.6
229	0.538
271	0.615
305	
369	0.51
392	ND
424	0.51
425	0.575
448	0.544
450	0.6165
462	0.44
467	0.57
474	0.629
494	0.521
519	0.46
541	0.64
543	0.521
548	0.528
568	0.55
614	0.44
623	0.59
626	0.48
631	0.5701
662	0.513
663	0.6
684	0.645
687	ND
719	0.429
751	0.54
763	0.569
771	0.654
786	0.554
792	0.535
830	0.53
849	0.62
884	0.54
908	0.58
940	0.64
958	0.51
961	ND
990	0.548

Grafico11: Linuron

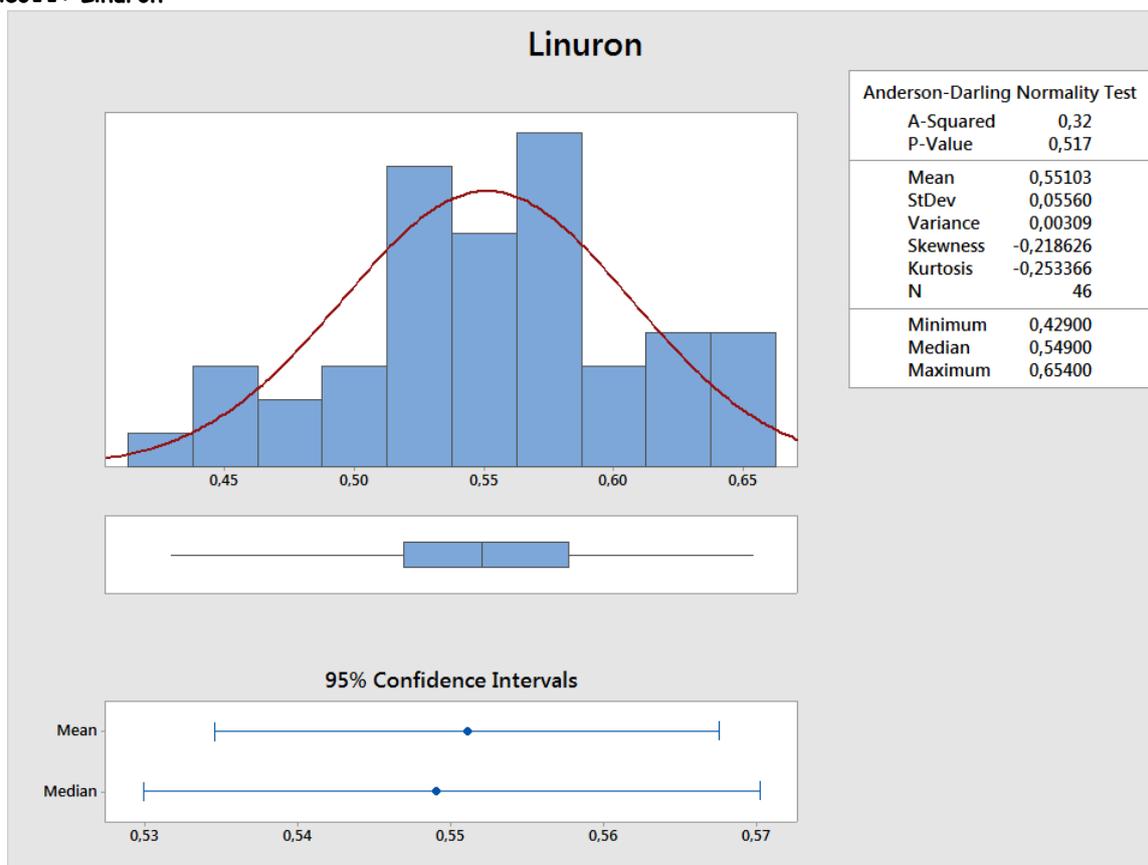


Grafico12: Linuron

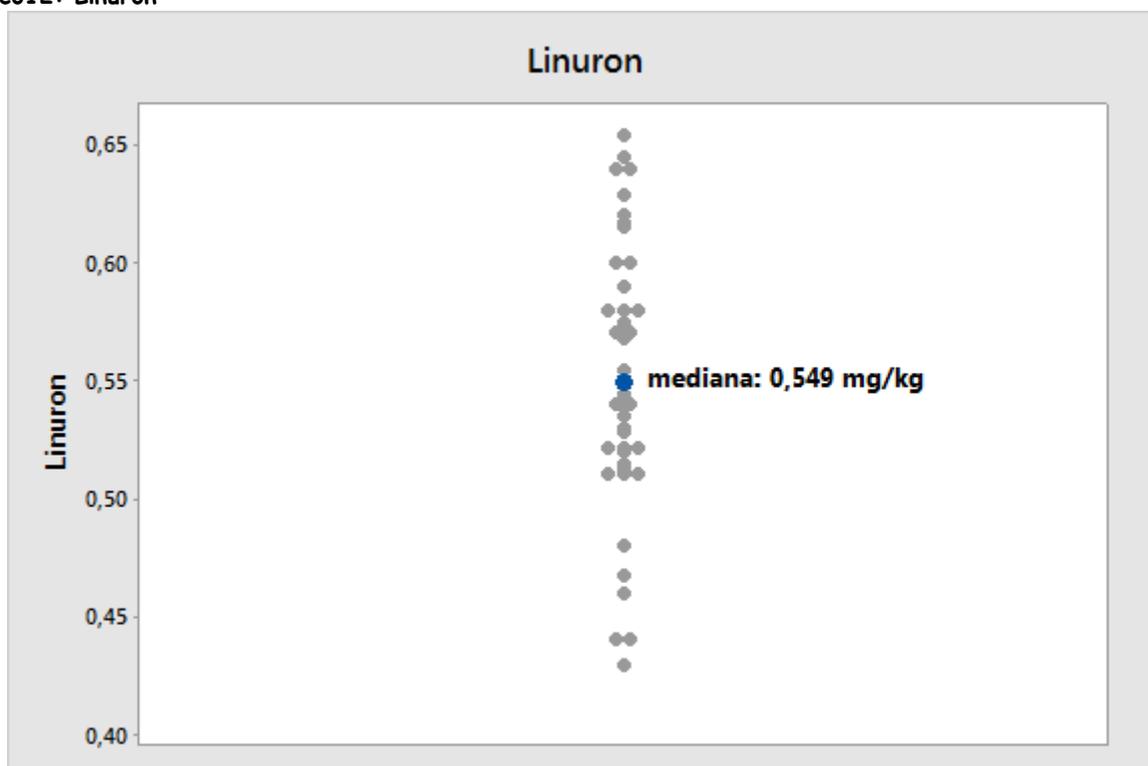


Grafico 13: Linuron -z-score

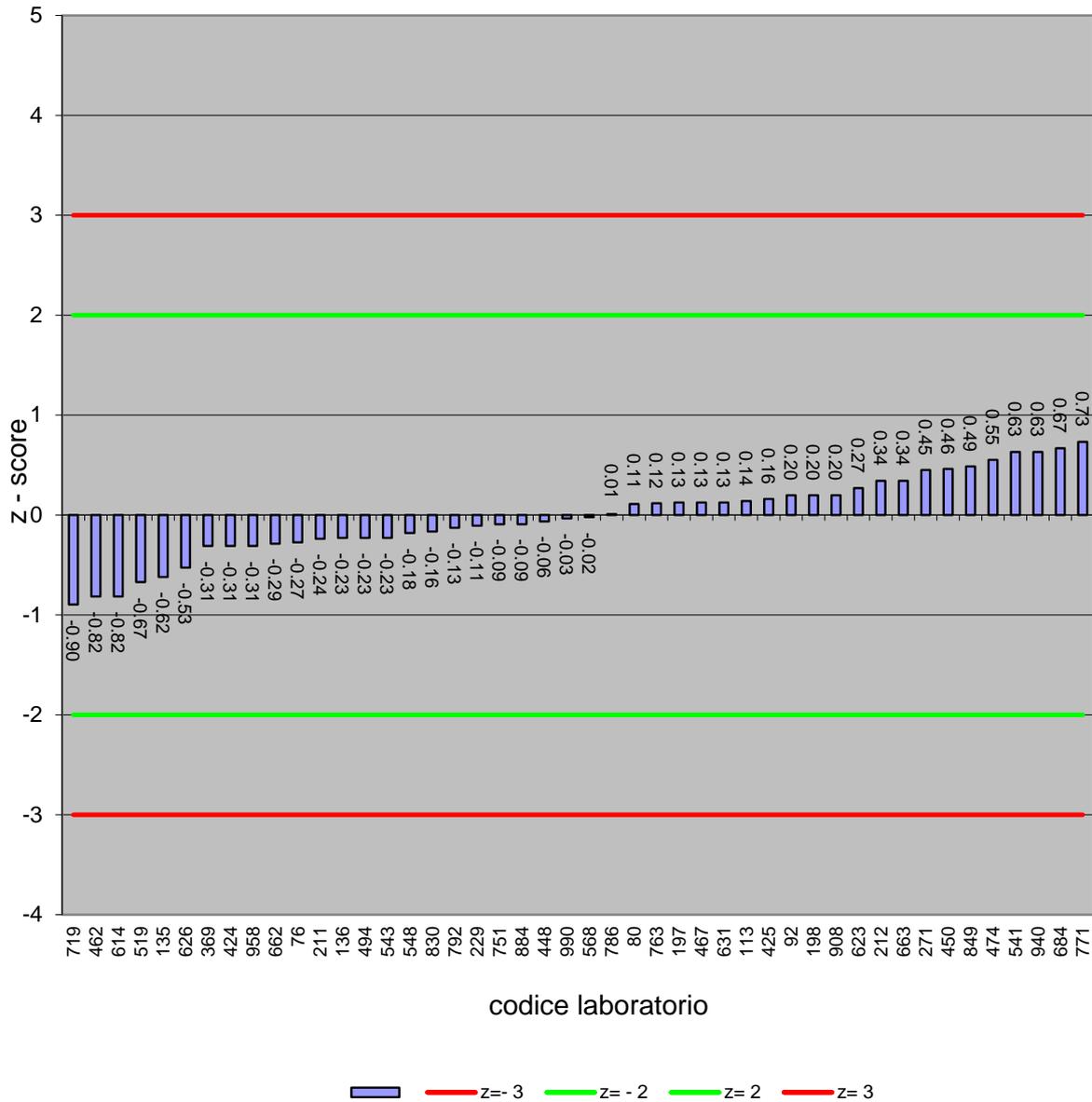


Tabella 16: risultati Monocrotofós in mg/kg

codice laboratorio	Monocrotofós
76	1.68
80	1.835
92	1.812
113	1.882
135	1.566
136	1.455
197	1.861
198	1.53
211	1.67
212	2.08
229	1.44
271	1.89
305	
369	1.653
392	2
424	1.48
425	2.10
448	1.72
450	1.8829
462	1.6
467	2.1
474	1.76
494	1.46
519	ND
541	2.4
543	1.600
548	1.466
568	1.9
614	1.55
623	ND
626	2
631	1.8514
662	1.588
663	1.74
684	ND
687	ND
719	0.813
751	1.25
763	1.85
771	ND
786	1.56
792	1.85
830	1.797
849	1.826
884	1.8
908	1.7
940	2.02
958	ND
961	ND
990	1.9

Grafico 14: Monocrotofos

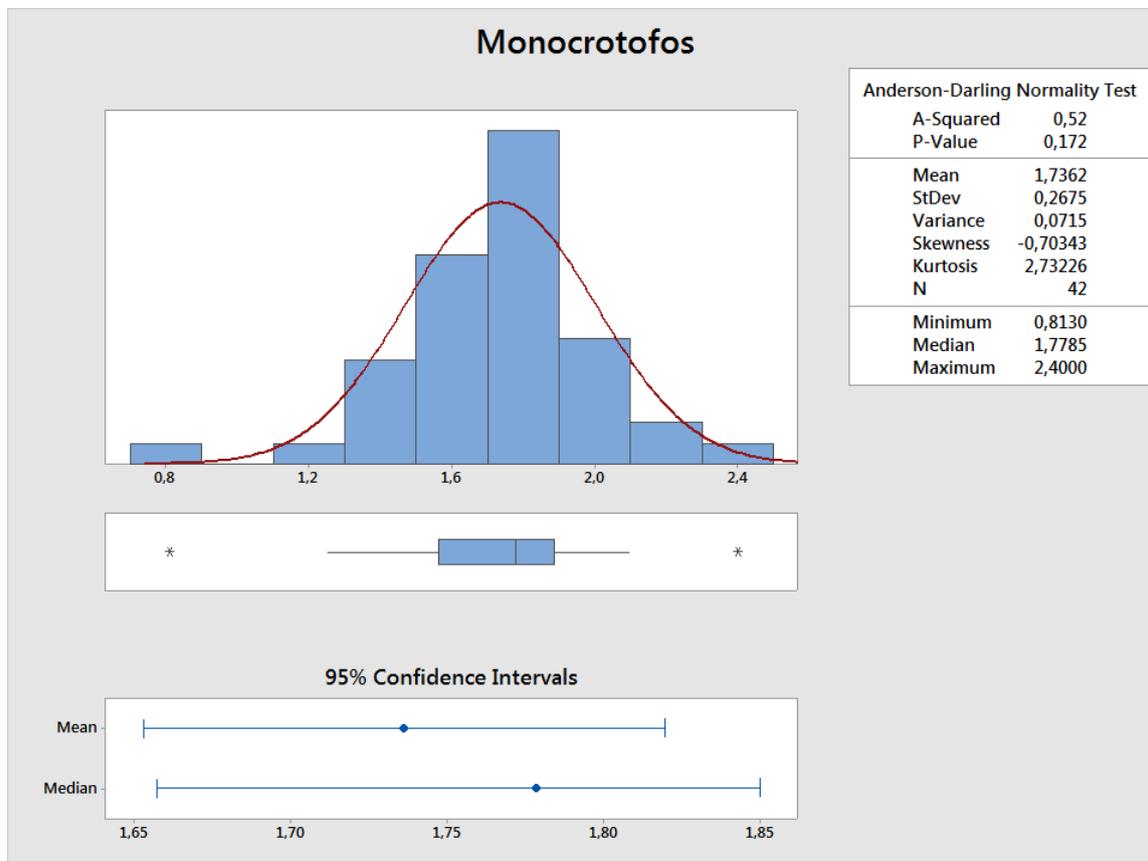


Grafico 15: Monocrotofos

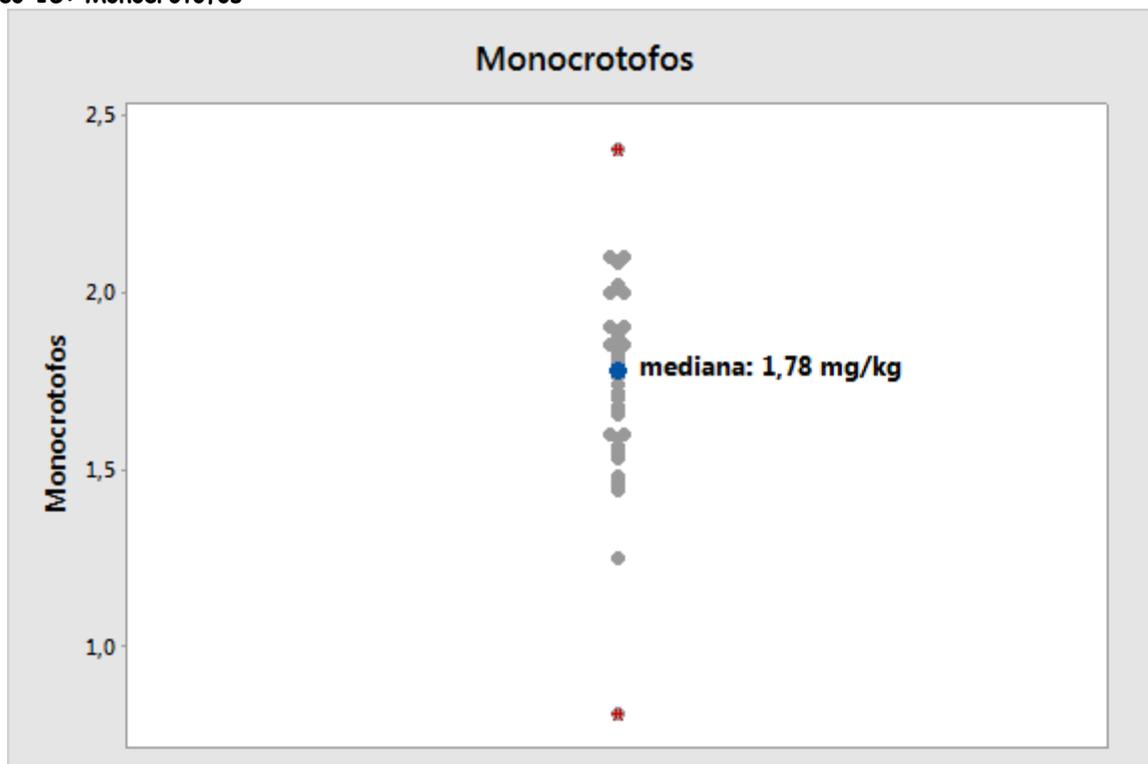


Grafico 16: Monocrotofos - z-score

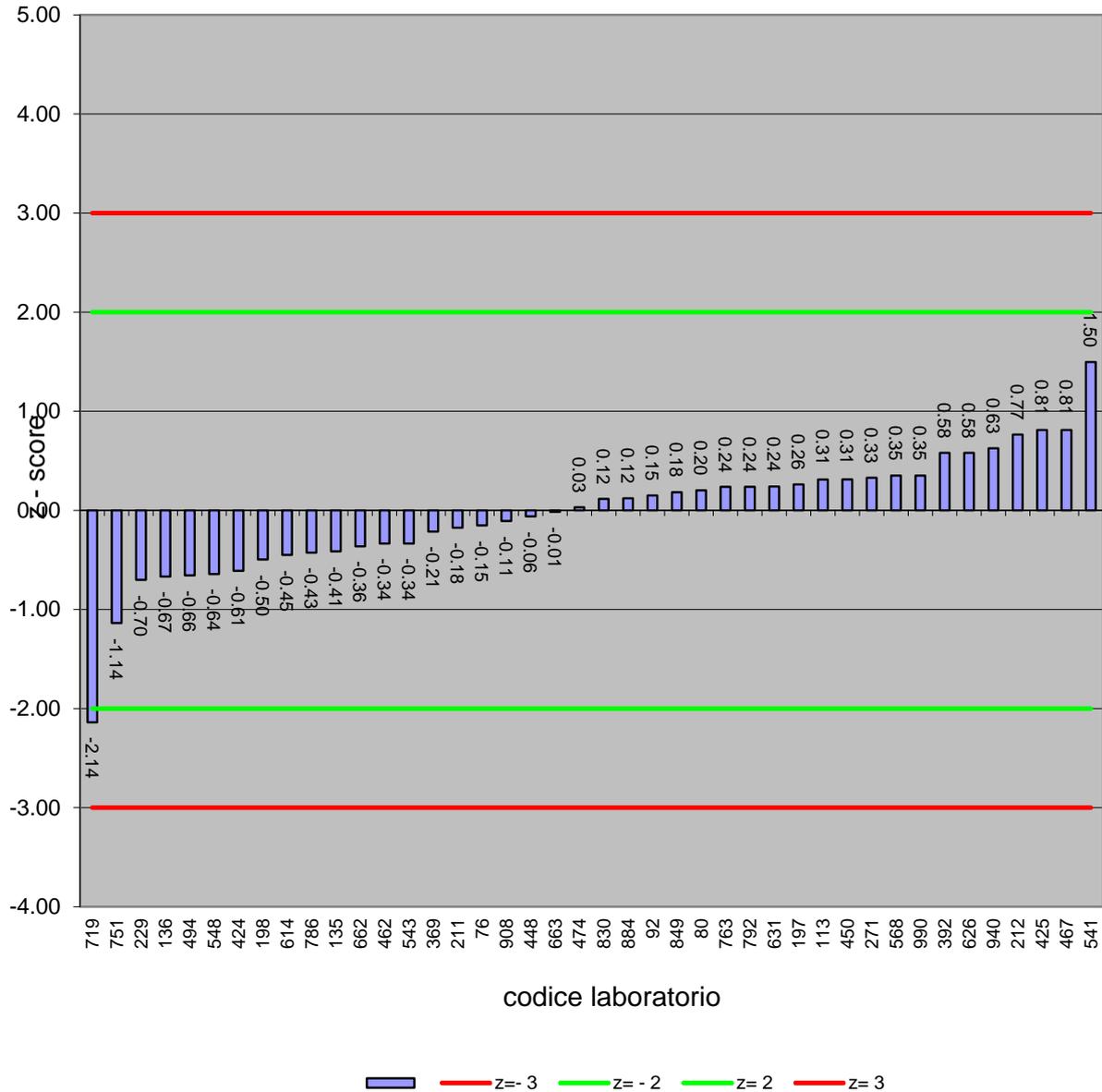


Tabella 17: risultati Oxatiapiprolin in mg/kg

codice laboratorio	Oxatiapiprolin
76	0.098
80	0.100
92	0.106
113	0.11
135	0.08
136	0.097
197	0.109
198	0.038
211	0.093
212	0.107
229	0.096
271	0.105
305	
369	0.082
392	ND
424	0.1
425	0.0897
448	0.092
450	0.1047
462	0.095
467	0.12
474	0.103
494	0.089
519	0.076
541	0.108
543	ND
548	0.088
568	0.085
614	0.085
623	ND
626	0.1
631	0.1039
662	0.1
663	ND
684	ND
687	ND
719	NR
751	NR
763	0.103
771	ND
786	ND
792	0.095
830	0.082
849	0.105
884	0.097
908	0.1
940	ND
958	ND
961	0.093
990	0.097

Grafico17: Oxathiapiprolin

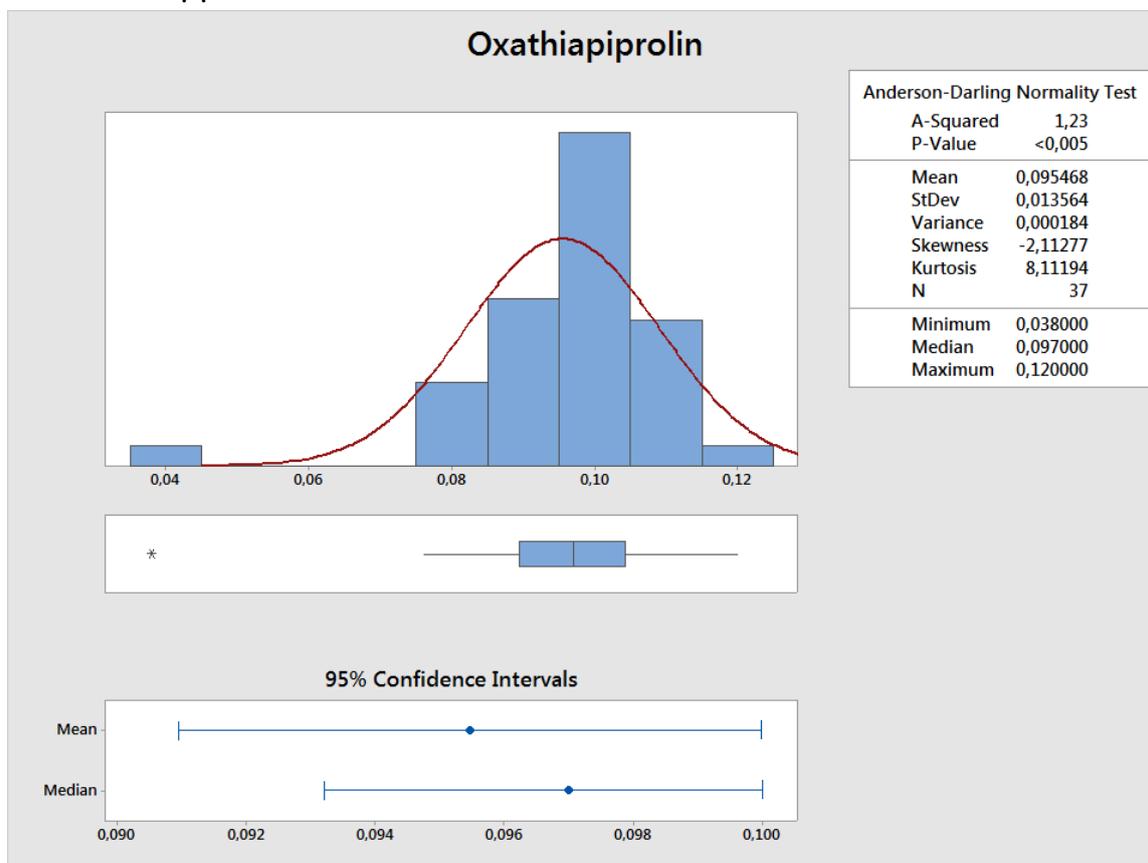


Grafico18: Oxathiapiprolin

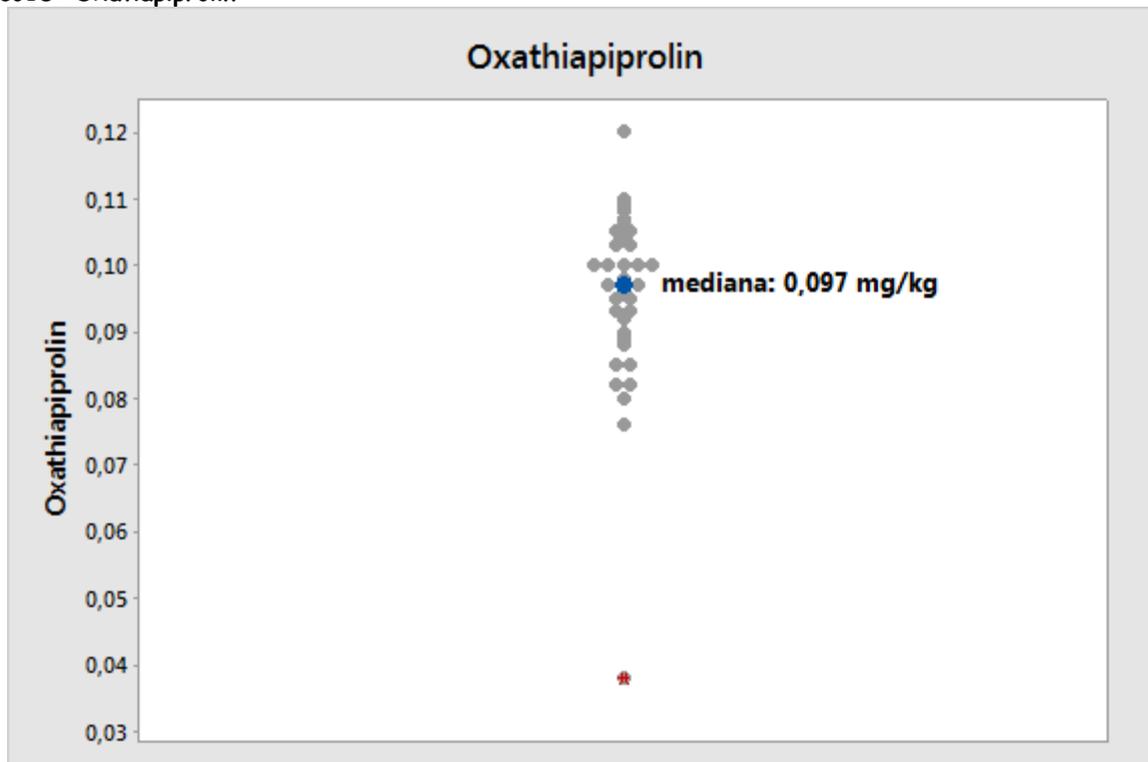


Grafico 19: Oxatiaprolin - z-score

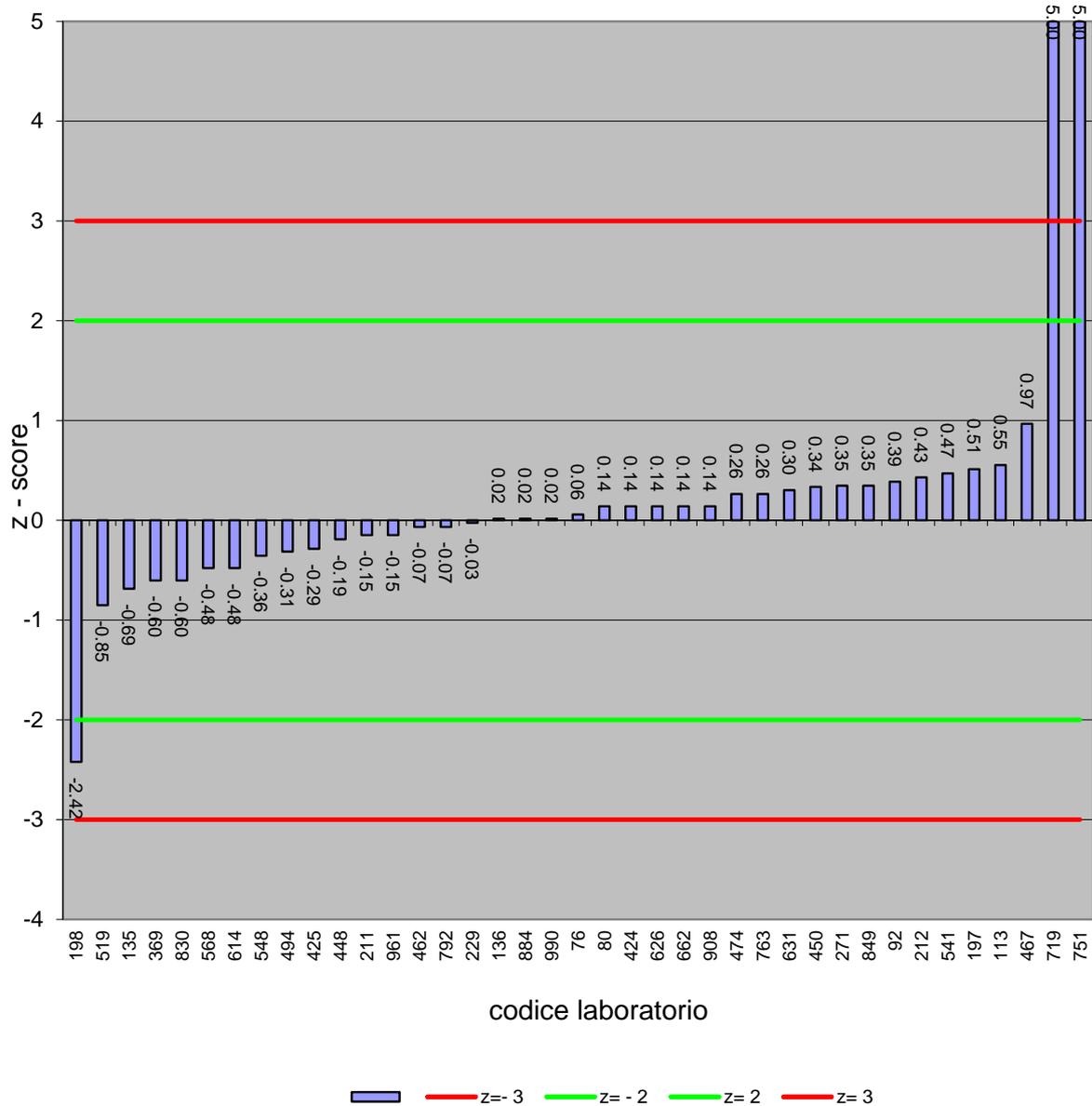


Tabella 18: risultati Tiacloprid

codice laboratorio	Tiacloprid
76	0.205
80	0.216
92	0.23
113	0.183
135	0.173
136	0.19
197	0.224
198	0.23
211	0.195
212	0.246
229	0.204
271	0.221
305	
369	0.189
392	ND
424	0.19
425	0.203
448	0.2
450	0.2095
462	0.19
467	0.22
474	0.219
494	0.146
519	0.16
541	0.25
543	0.191
548	0.169
568	0.22
614	0.17
623	NR
626	0.21
631	0.2199
662	0.202
663	0.217
684	ND
687	0.2
719	ND
751	0.192
763	0.229
771	0.238
786	0.199
792	0.165
830	0.174
849	0.215
884	0.22
908	0.21
940	0.22
958	0.25
961	ND
990	0.198

Grafico 20: Tiacloprid

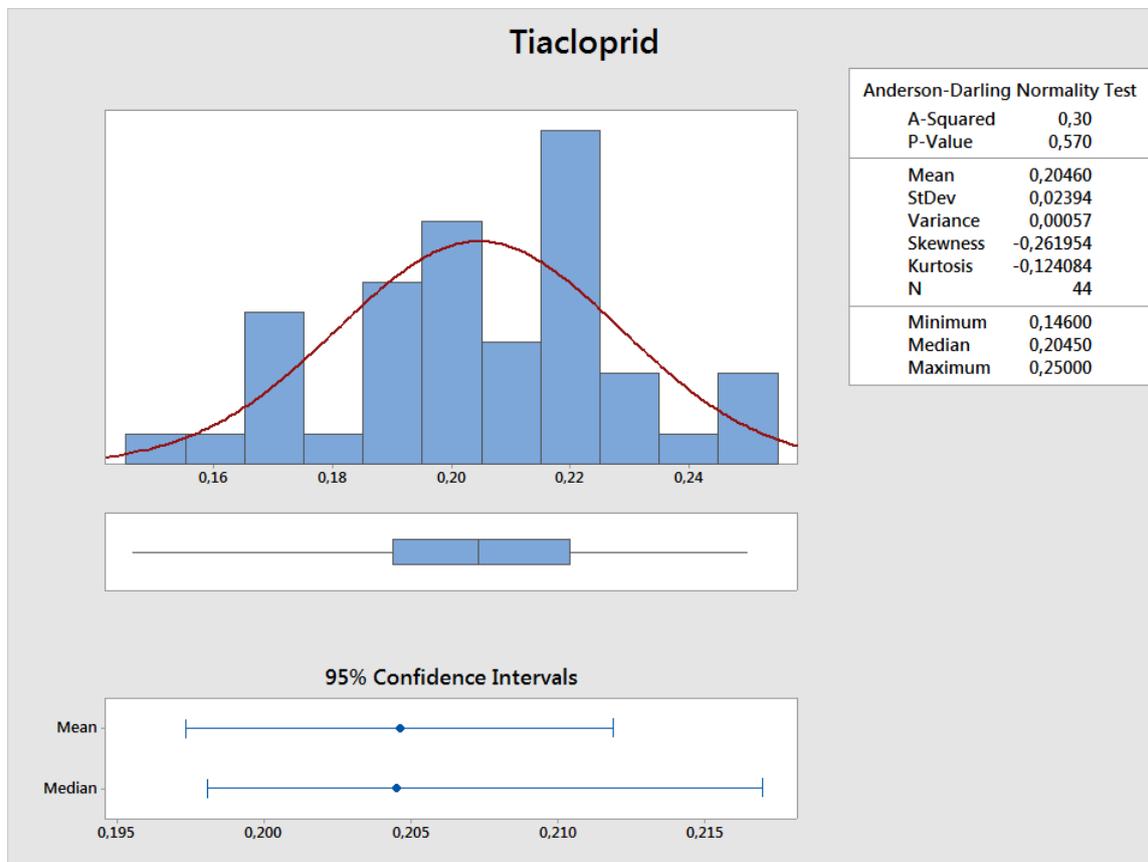


Grafico 21: Tiacloprid

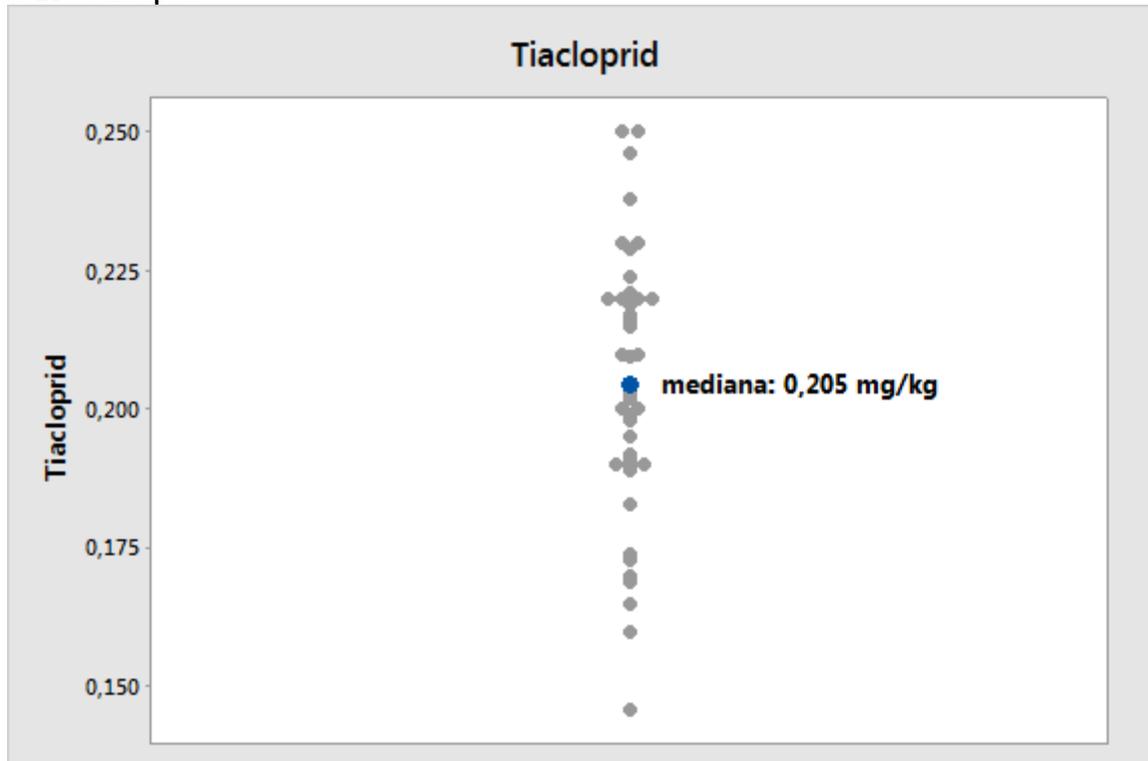


Grafico 22: Tiacloprid -z-score

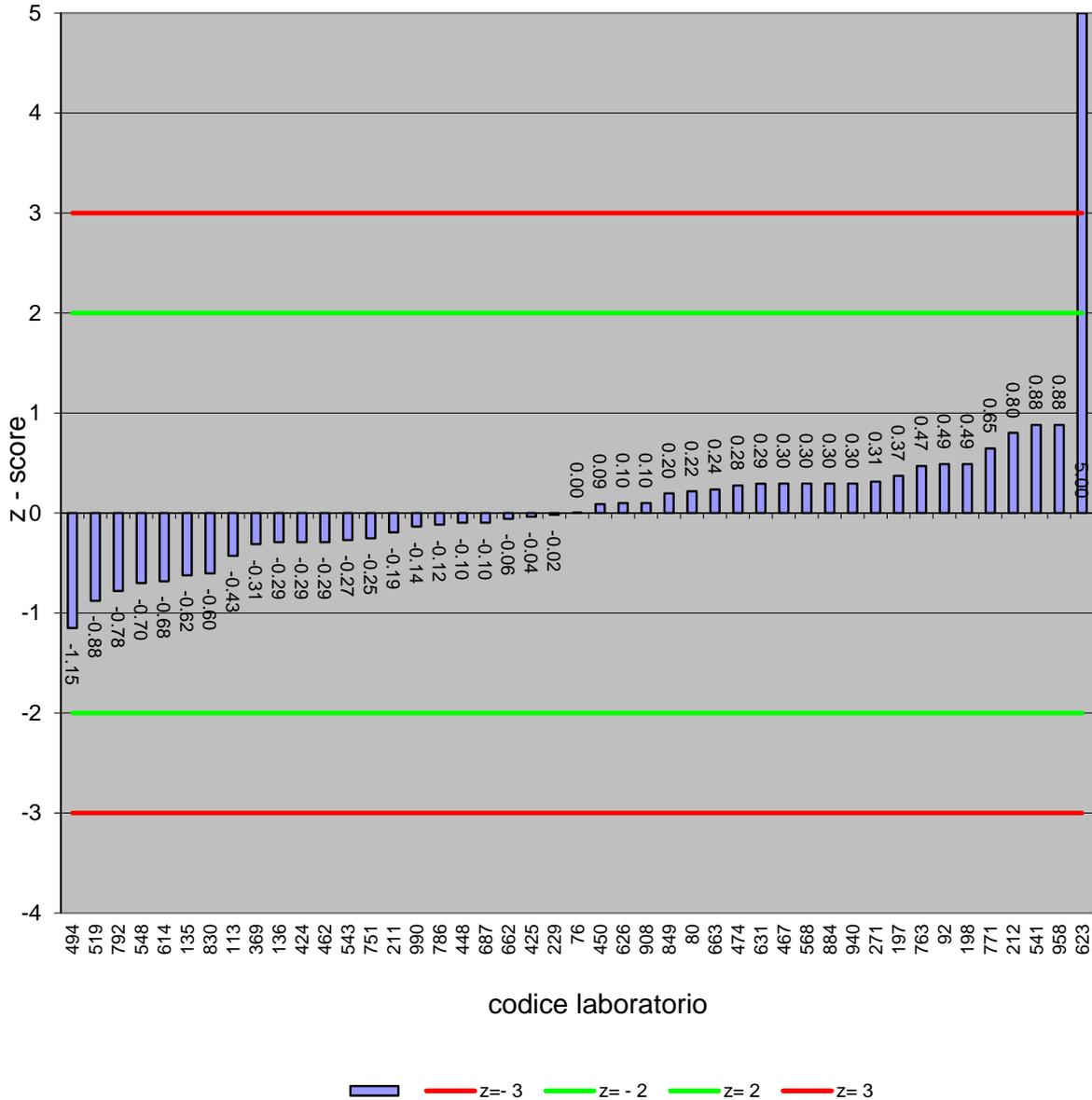


Tabella 19: risultati Tolfenpirad in mg/kg

codice laboratorio	Tolfenpirad
76	ND
80	0.110
92	0.13
113	0.117
135	NR
136	0.102
197	0.106
198	ND
211	0.105
212	0.125
229	0.11
271	0.128
305	
369	0.104
392	ND
424	ND
425	0.106
448	ND
450	0.1096
462	0.095
467	0.1
474	NR
494	0.075
519	ND
541	0.12
543	ND
548	0.102
568	ND
614	ND
623	ND
626	0.11
631	0.1142
662	0.108
663	0.119
684	ND
687	ND
719	NR
751	NR
763	0.107
771	ND
786	ND
792	ND
830	ND
849	0.134
884	0.11
908	0.105
940	ND
958	ND
961	ND
990	0.114

Grafico 23: Tolfenpirad

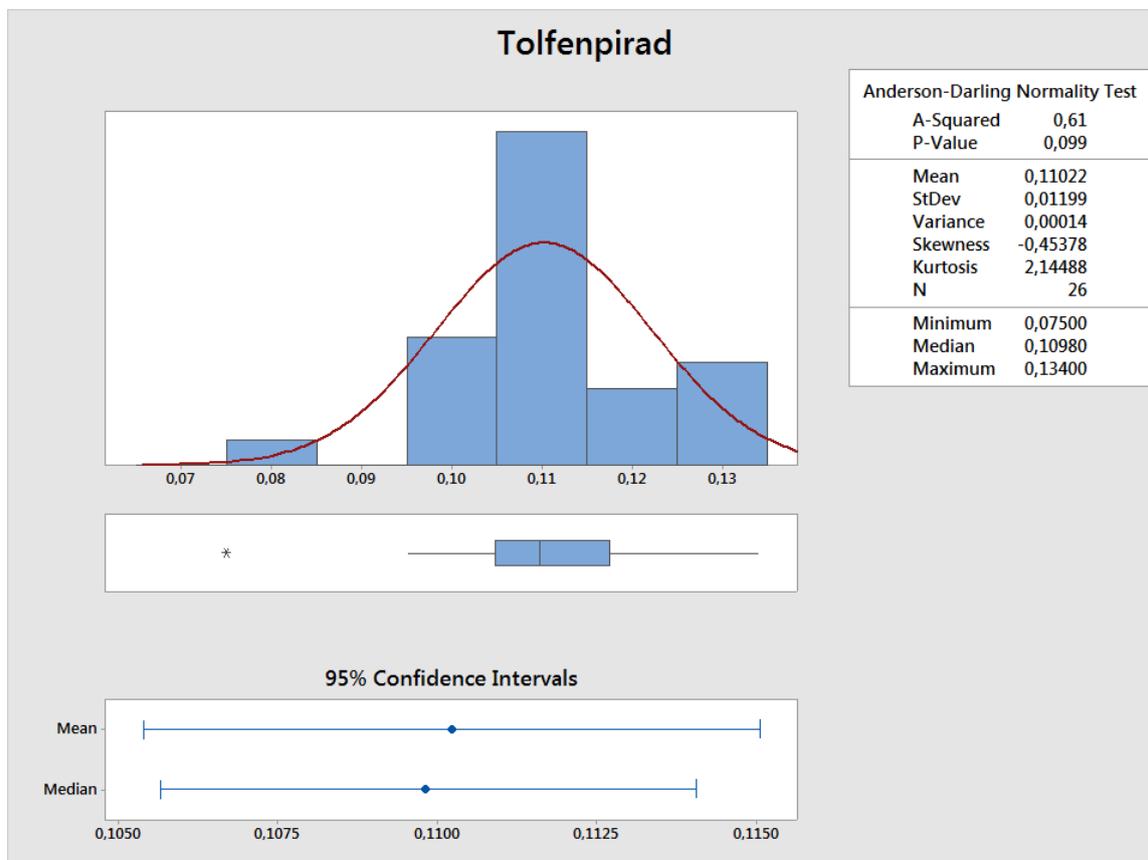


Grafico 24: Tolfenpirad

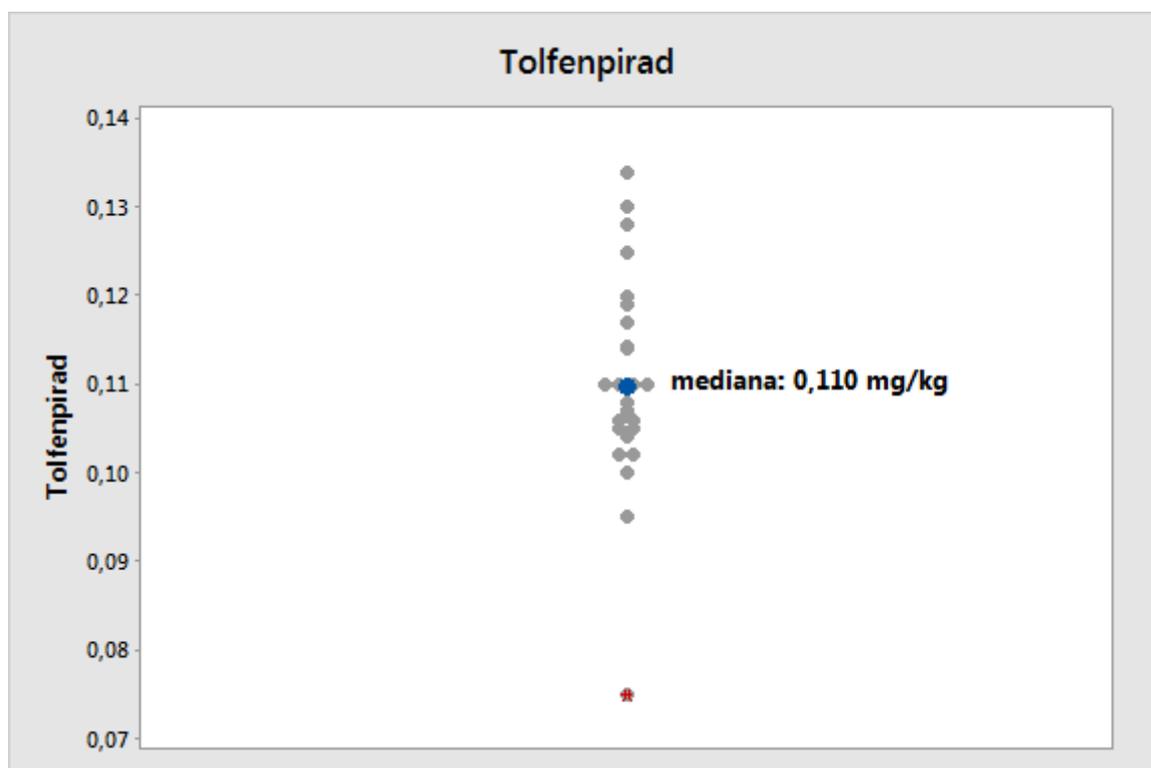
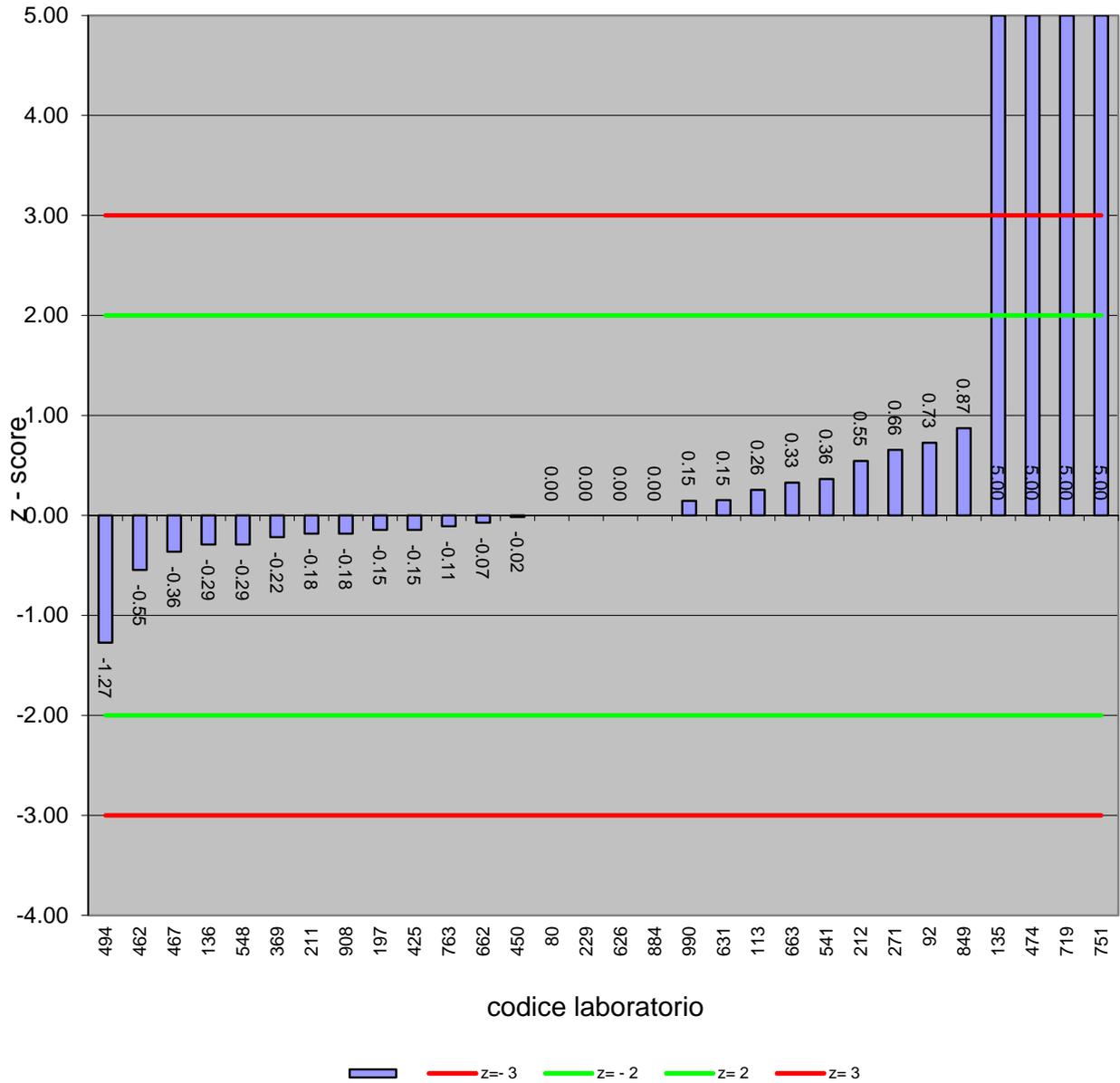


Grafico 25: Tolfenpirad -z-score



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

Di seguito sono riportate: Tabella 20: rappresentazione risultati attraverso z-score, consente una valutazione per sostanza attiva, Tabella 21: riassunto giudizi, consente una valutazione complessiva sull'intero test, Tabella 22: AZ2 tiene in considerazione il numero dei parametri riscontrati nel test e delle sostanze attive non addizionate.

Tabella 20: rappresentazione risultati attraverso z-score

Sostanze attive	Tot s.a. analizzati	Soddisfacente		Discutibile		Non Soddisfacente	
		$ z \leq 2$ n°	%	$2 < z \leq 3$ n°	%	$ z > 3$ n°	%
Boscalid	47	47	100	0	0	0	0
Carbaril	45	43	96	1	2	1	2
Linuron	46	46	100	0	0	0	0
Monocrofos	42	41	98	1	2	0	0
Oxatiapiprolin	39	36	92	1	3	2	5
Tiacloprid	45	44	98	0	0	1	2
Tolfenpirad	29	25	86	0	0	4	14

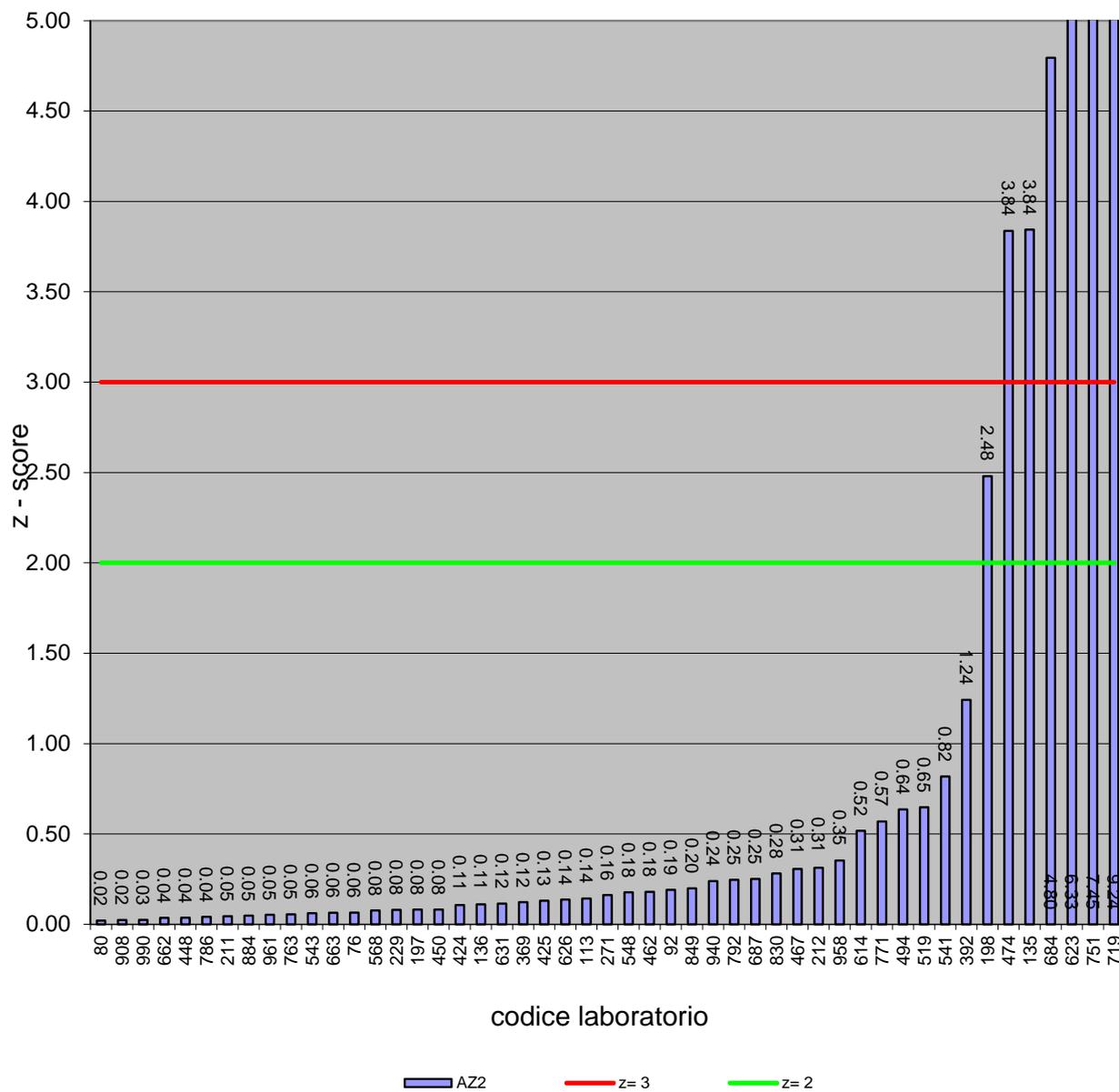
Tabella 21: riassunto giudizi

<i>Riassunto dei giudizi</i>	<i>AZ²</i>	
	n° lab	% lab
Soddisfacente	42	86
Discutibile	1	2
Non soddisfacente	6	12
<i>Totale laboratori</i>	49	100

Tabella 22: AZ²

Lab	m	Boscalid	Carbaril	Linuron	Monocrotofos	Oxatiapiprolin	Tiacloprid	Tolfenpirad	AZ ²	Valutazione
76	6	0.54	-0.04	-0.27	-0.15	0.06	0.00		0.06	Soddisf
80	7	-0.12	-0.11	0.11	0.20	0.14	0.22	0.00	0.02	Soddisf
92	7	0.29	0.52	0.20	0.15	0.39	0.49	0.73	0.19	Soddisf
113	7	0.54	0.21	0.14	0.31	0.55	-0.43	0.26	0.14	Soddisf
135	7	0.70	0.02	-0.62	-0.41	-0.69	-0.62	5.00	3.84	Non Soddisf
136	7	0.04	0.33	-0.23	-0.67	0.02	-0.29	-0.29	0.11	Soddisf
197	7	0.12	-0.23	0.13	0.26	0.51	0.37	-0.15	0.08	Soddisf
198	6	0.12	2.91	0.20	-0.50	-2.42	0.49		2.48	Discut
211	7	-0.29	-0.23	-0.24	-0.18	-0.15	-0.19	-0.18	0.05	Soddisf
212	7	0.46	0.40	0.34	0.77	0.43	0.80	0.55	0.31	Soddisf
229	7	0.21	-0.11	-0.11	-0.70	-0.03	-0.02	0.00	0.08	Soddisf
271	7	0.12	0.40	0.45	0.33	0.35	0.31	0.66	0.16	Soddisf
305	0									
369	7	0.29	-0.36	-0.31	-0.21	-0.60	-0.31	-0.22	0.12	Soddisf
392	2		1.47		0.58				1.24	Soddisf
424	6	0.12	-0.23	-0.31	-0.61	0.14	-0.29		0.11	Soddisf
425	7	-0.28	-0.22	0.16	0.81	-0.29	-0.04	-0.15	0.13	Soddisf
448	6	-0.37	-0.17	-0.06	-0.06	-0.19	-0.10		0.04	Soddisf
450	7	0.36	-0.13	0.46	0.31	0.34	0.09	-0.02	0.08	Soddisf
462	7	-0.29	-0.11	-0.82	-0.34	-0.07	-0.29	-0.55	0.18	Soddisf
467	7	0.29	-0.48	0.13	0.81	0.97	0.30	-0.36	0.31	Soddisf
474	7	-1.03	0.59	0.55	0.03	0.26	0.28	5.00	3.84	Non Soddisf
494	7	-0.62	-0.74	-0.23	-0.66	-0.31	-1.15	-1.27	0.64	Soddisf
519	3			-0.67		-0.85	-0.88		0.65	Soddisf
541	7	0.95	1.03	0.63	1.50	0.47	0.88	0.36	0.82	Soddisf
543	5	0.12	-0.23	-0.23	-0.34		-0.27		0.06	Soddisf
548	7	-0.29	-0.11	-0.18	-0.64	-0.36	-0.70	-0.29	0.18	Soddisf
568	6	0.12	0.08	-0.02	0.35	-0.48	0.30		0.08	Soddisf
614	6	-1.12	-0.55	-0.82	-0.45	-0.48	-0.68		0.52	Soddisf
623	4	0.04	-0.48	0.27			5.00		6.33	Non Soddisf
626	7	0.12	-0.55	-0.53	0.58	0.14	0.10	0.00	0.14	Soddisf
631	7	0.69	0.24	0.13	0.24	0.30	0.29	0.15	0.12	Soddisf
662	7	-0.04	0.08	-0.29	-0.36	0.14	-0.06	-0.07	0.04	Soddisf
663	6	0.12	-0.30	0.34	-0.01		0.24	0.33	0.06	Soddisf
684	3	0.70	3.67	0.67					4.80	Non Soddisf
687	2	-0.70					-0.10		0.25	Soddisf
719	6	-0.21	-0.11	-0.90	-2.14	5.00		5.00	9.24	Non Soddisf
751	7	-0.87	0.15	-0.09	-1.14	5.00	-0.25	5.00	7.45	Non Soddisf
763	7	0.04	0.08	0.12	0.24	0.26	0.47	-0.11	0.05	Soddisf
771	3	0.87		0.73			0.65		0.57	Soddisf
786	5	-0.12	0.02	0.01	-0.43		-0.12		0.04	Soddisf
792	6	-0.70	-0.55	-0.13	0.24	-0.07	-0.78		0.25	Soddisf
830	6	-0.62	-0.74	-0.16	0.12	-0.60	-0.60		0.28	Soddisf
849	7	0.21	0.40	0.49	0.18	0.35	0.20	0.87	0.20	Soddisf
884	7	0.12	0.46	-0.09	0.12	0.02	0.30	0.00	0.05	Soddisf
908	7	-0.04	-0.23	0.20	-0.11	0.14	0.10	-0.18	0.02	Soddisf
940	5	-0.46	0.33	0.63	0.63		0.30		0.24	Soddisf
958	4	-0.62	0.40	-0.31			0.88		0.35	Soddisf
961	2	-0.29				-0.15			0.05	Soddisf
990	6	0.04	0.08	-0.03	0.35	0.02	-0.14	0.15	0.03	Soddisf

Grafico 26: AZ²



15. Errori Quali-Quantitativi

Non sono presenti falsi positivi.

16. Confronto con altri test

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

codice test	matrice	lab. partecipanti	Lab con SSZ e AZ ² soddisf.	
		n°		
1TF-1998	kiwi	28	20	71
1TF-1999	kiwi	31	16	52
2S01	kiwi	48	35	73
1S03	kiwi	57	39	68
1S05	kiwi	49	33	72
1S07	kiwi	54	37	71
1S09	kiwi	53	44	86
1S10	kiwi	51	36	77
1S12	kiwi	52	45	87
1S13	kiwi	48	45	94
2S14	kiwi	48	45	94
1S15	kiwi	51	46	92
2S15	kiwi	46	43	96
2S20	kiwi	45	38	85
2S21	kiwi	52	46	88
2S22	kiwi	49	42	86

Si riscontrano sostanze attive uguali a quelle impiegate nella seconda sessione del 2022 nei seguenti test:

Tabella 23: confronto parametri comuni

Codice Test	Matrice	Parametri						
2002-3TF	albicocca		Carbaril					
2005-2S05	fragola		Carbaril					
2S09	prugne	Boscalid						
2S10	pesche						Tiacloprid	
2S11	pesche	Boscalid						
1S12	kiwi	Boscalid						
1S13	kiwi						Tiacloprid	
3S16	pere		Carbaril					
1S18	spinaci	Boscalid						
1S19	zucche			Linuron				
2S22	kiwi	Boscalid	Carbaril	Linuron	Monocrotofos	Oxatiapiprolin	Tiacloprid	Tolfenpirad

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

Codice Test	Parametri						
	Boscalid	Carbaril	Linuron	Monocrotofos	Oxatiapiprolin	Tiacloprid	Tolfenpirad
2002-3TF		79					
2005-2S05		80					
2S09	91						
2S10						96	
2S11	98						
1S12	100						
1S13						98	
3S16		100					
1S18	100						
1S19			100				
2S22	100	96	100	98	92	98	86

Tabella 25: dettaglio risultati SSZ e AZ²

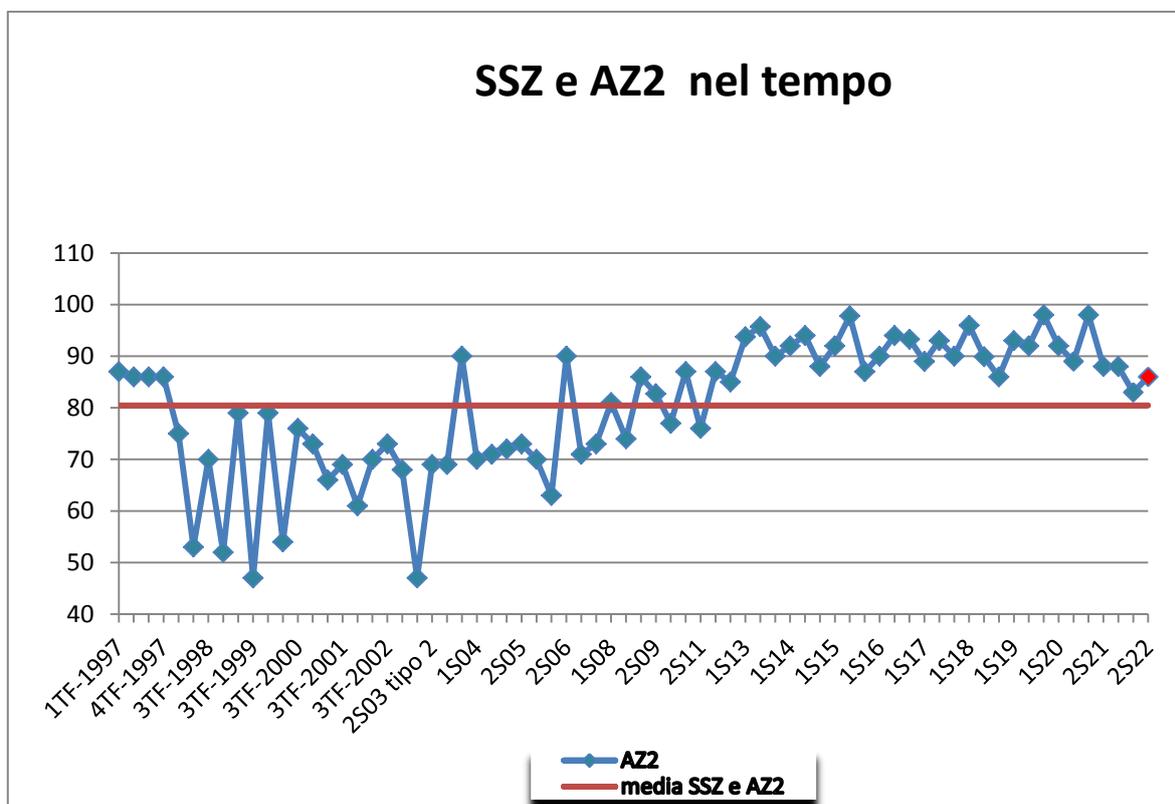
codice test	matrice	Lab. partecipanti		Lab con SSZ o AZ ² soddisf.	
		n°	n°	%	
1TF-1997	mela	15	13	87	
2TF-1997	fragola	21	18	86	
3TF-1997	pesca	21	18	86	
4TF-1997	arancia	22	19	86	
1TF-1998	actinidia	28	21	75	
2TF-1998	pomodoro	32	17	53	
3TF-1998	pere	30	21	70	
1TF-1999	actinidia	31	16	52	
2TF-1999	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	
1S22	patate	46	38	83	
2S22	kiwi	49	42	86	

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 27: 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 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.

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 = 24 ore dopo il giorno 1, conservato a temperatura refrigerata
- Giorno 3 = dead line: ultimo giorno utile per la consegna dei risultati da parte dei 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}, m_{Lab}): 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.

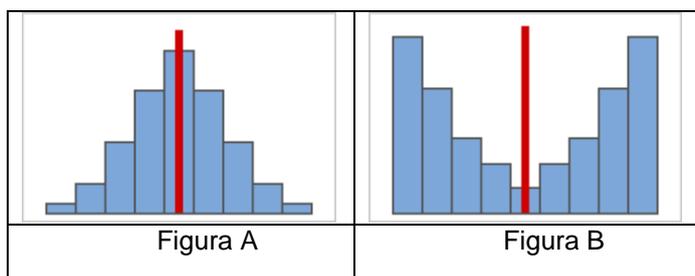
i rappresenta l'iesimo campione

<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.

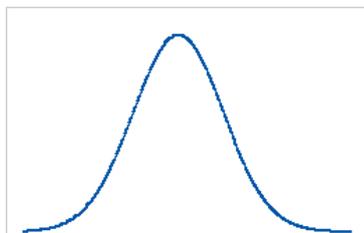


figura A

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.

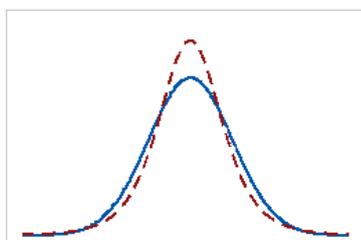


figura B

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.

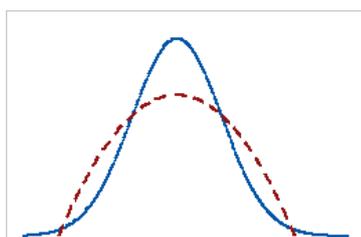


figura C

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 rev 5

sostanza attiva
2-Fenilfenolo
Acefate
Acetamiprid
Acrinatrina
Alaclor
Aldicarb
Ametocradin
Azinfos metile
Azoxistrobin
Benalaxil (somma di isomeri)
Benfluralin
Benzovindiflupyr
Bifenazate
Bifenile
Bifentrin
Bitertanolo
Boscalid
Bromopropilato
Bromuconazolo
Bupirimate
Buprofezin
Cadusafos
Carbaril
Carbendazim e benomil (somma di benomil e carbendazim espressa in carbendazim)
Ciantraniliprolo
Ciazofamid
Ciflufenamide
Ciflumetofen
Ciflutrin (somma degli isomeri)
Cimoxanil
Cipermetrina (somma degli isomeri)
Ciproconazolo
Ciprodinil
Clofentezine
Clomazone
Clorantraniliprolo
Clorfenapir
Clorfenvinfos
Clorfluazuron
Cloridazon

Clorpirifos E
Clorpirifos M
Clorprofam
Clortalonil
Clotianidin
Deltametrina
Demeton-S-metilsulfone
Diazinone
Dicloran
Diclorvos
Dicofol
Dicrototos
Dietofencarb
Difenilammina
Difenoconazolo
Diflubenzuron
Dimetoato
Dimetomorf
Diniconazolo
Disulfoton
Diuron
DMST
Endosulfan alfa
Endosulfan beta
Endosulfan solfato
EPN
Epossiconazolo
Esaconazolo
Esaflumuron
Etion
Etirimol
Etofenprox
Etoprofos
Etossazolo
Exitiazox
Famoxadone
Fenamidone
Fenarimol
Fenazaquin
Fenbuconazolo
Fenexamide
Fenitrothion
Fenoxicarb
Fenpicoxamide
Fenpirazamina
Fenpirossimato
Fenpropatrin

Fenpropidin
Fenpropimorf
Fention
Fentoato
Fenvalerate e esfenvalerate (somma degli isomeri RS, SR, RR e SS)
Fipronil
Flonicamide
Florpiraxyfen-benzile
Fluazifop-P
Fluazinam
Fludioxonil
Flufenoxuron
Fluopicolide
Fluopiram
Fluquinconazolo
Flusilazolo
Flutolanil
Flutriafol
Fluvalinate
Fluxapiroxad
Formetanato
Formotion
Fosalone
Fosmet
Fostiazato
Foxim
Imazalil
Imidacloprid
Indoxacarb
Iprodione
Iprovalicarb
Isocarbofos
Isofenfos metile
Isfetamid
Isoprocarb
Isoprotilano
Isopyrazam
Isoxaflutole
Kresoxim metile
Lambdacialotrina
Linuron
Lufenuron
Malaixon
Malation
Mandipropamide
Mepanipirim
Metaflumizone (somma degli isomeri E e Z)

Metalaxyl e metalaxyl-M
Metamidofos
Metconazolo
Metidation
Metiocarb
Metobromuron
Metolachlor e metolachlor-S
Metomil
Metossicloro
Metossifenozone
Metrafenone
Metribuzin
Miclobutanil
Molinate
Monocrotofos
Nitenpiram
Ometoato
Ossidemeton-metile
Oxadixil
Oxamil
Oxathiapiprolin
Paclobutrazolo
Paraoxon metile
Paration etile
Paration metile
Pencicuron
Penconazolo
Pendimetalin
Penflufen
Penthiopirad
Permetrina
Pimetrozine
Piraclostrobin
Piridaben
Piridalil
Pirimetanil
Pirimicarb
Pirimifos etile
Pirimifos metile
Piriproxifen
Procimidone
Procloraz (solo Procloraz tal quale)
Profenofos
Promecarb
Propamocarb
Propargite
Propiconazolo

Propoxur
Proquinazid
Prosulfocarb
Protioconazolo (Protioconazolo destio(somma di isomeri))
Protiofos
Pyriofenone
Quinalfos
Quinoxifen
Rotenone
Spinetoram
Spinosad (somma di spinosyn A e spinosyn D, espressa in spinosad)
Spiroclufen
Spiromesifen
Spiroxamina
Sulfoxaflor
Taufluvalinate
Tebuconazolo
Tebufenozide
Tebufenpirad
Teflubenzuron
Teflutrin
Terbutilazina
Tetraconazolo
Tetradifon
Tetrametrina
Tiabendazolo
Tiacloprid
Tiametoxam
Tiodicarb
Tolclofos M
Tolfenpirad
Tolilfluanide
Triazofos
Triciclazolo
Trifloxistrobin
Triflumizolo
Triflumuron
Trifluralin
Triticonazolo
Vinclozolin
Zoxamide
Nitrati (NO ₃)

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

Hanno partecipato 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
