



PT Fitofarmaci: 3a 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 standards	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. Elenco delle sostanze attive, valore assegnato della concentrazione e deviazione standard	14
14. Valutazione adeguatezza del metodo	15
15. Errori grossolani ovvi.....	17
16. Errori Quali-Quantitativi	41
17. Confronto con altri test	42
18. Statistica.....	46
19. Appelli o Reclami.....	52
20. Oggetti residui	52
21. Riferimenti	52

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: metodo di valutazione.....	14
Tabella 11: valutazione adeguatezza del metodo	15
Tabella 12: risultati dai laboratori in mg/kg.....	16
Tabella 13: statistica risultati ricevuti dai laboratori	17
Tabella 14: risultati Ametocradin (in mg/kg)	18
Tabella 15: risultati Imazalil (in mg/kg)	21
Tabella 16: risultati Malation (in mg/kg).....	24
Tabella 17: risultati Metamidofos (in mg/kg).....	27
Tabella 18: risultati Pyriproxifen (in mg/kg)	30
Tabella 19: risultati Sulfaxaflor (in mg/kg)	33
Tabella 20: risultati Triflumizolo (in mg/kg)	36
Tabella 21: rappresentazione risultati attraverso z-score.....	39
Tabella 22: riassunto giudizi	39
Tabella 23: AZ ²	40
Tabella 24: confronto parametri comuni	42
Tabella 25: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati.....	43
Tabella 26: dettaglio risultati SSZ e AZ ²	44

Grafici

Grafico 1: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore	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: Ametocradin	19
Grafico 6: Ametocradin	19
Grafico 7: Ametocradin - z-score	20
Grafico 8: Imazalil	22
Grafico 9: Imazalil	22
Grafico 10: Imazalil – z'-score	23
Grafico11: Malation.....	25
Grafico12: Malation.....	25
Grafico 13: Malation -z-score	26
Grafico 14: Metamidofos.....	28
Grafico 15: Metamidofos.....	28
Grafico 16: Metamidofos - z-score	29
Grafico17: Pyriproxifen	31
Grafico18: Pyriproxifen	31
Grafico 19: Pyriproxifen - z-score	32
Grafico 20: Sulfaxaflor	34
Grafico 21: Sulfaxaflor	34
Grafico 22: Sulfaxaflor –z-score	35
Grafico 23: Triflumizolo.....	37
Grafico 24: Triflumizolo.....	37
Grafico 25: Triflumizolo –z'-score	38
Grafico 26: AZ ²	41
Grafico 27: risultati nel tempo SSZ e AZ ²	45

	<p align="center">Elaborato Finale PT</p>		 <p align="center">PTP N° 0020 P</p>
--	--	---	--

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 (PTP) 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 ISO 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>	27/09/2022
<i>Data di consegna al corriere per la spedizione ai laboratori</i>	03/10/2022
<i>Corriere utilizzato</i>	Traser
<i>Campioni (incrementati e bianco) conservati con</i>	ghiaccio secco
<i>Numero campioni incrementati preparati</i>	76
<i>Numero campioni bianchi</i>	76
<i>Numero laboratori cui è stato inviato il test</i>	44
<i>Numero laboratori che hanno fornito risultati</i>	41 pari al 93%
<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>	7
<i>Descrizione sostanze attive</i>	Ametocradin, Imazalil, Malation, Metamidofos, Pyriproxifen, Sulfaxaflor, Triflumizolo
<i>Livello di concentrazione</i>	Tabella 9: valore assegnato della concentrazione

Nel mese di settembre 2022 è stato preparato il terzo test sui prodotti fitosanitari dell'anno 2022. Il test è stato inviato a 44 laboratori, di cui alla Tabella 2: elenco dei laboratori.

Tabella 2: elenco dei laboratori

AGRI-BIO-ECO LABORATORI RIUNITI SRL	EOS SNC
AGRIPARADIGMA TENTAMUS SRL RA	EPTA NORD
AGRIPARADIGMA TENTAMUS SRL SR	EUROFINS CHEMICAL CONTROL SRL
AGRO.BIOLAB LABORATORY SRL	EUROQUALITY LAB SRL
AGROLAB ITALIA SRL	FRUTTAGEL
ALPHA ECOLOGIA SRL	GE.PRO.TER.
ALS ITALIA SRL	GREIT
ANALISIS SRL	LA LINEA VERDE
BIOCHEMIE LAB SRL	LABORATORIO REI
BONASSISALAB SRL	LAIMBURG
BONDUELLE ITALIA SRL	LIFEANALYTICS LABORATORIO ANALISI GIUSTO
BUCCIARELLI LABORATORI	LIFEANALYTICS SRL EUROLAB
CADIR LAB SRL	MARINO SRL
CENTRO ANALISI BIOCHIMICHE SAS	NUTROPLANT
CHELAB PO SRL	ORANFRIZER SRL
CHELAB TV SRL	pH SRL
CHEMISERVICE SRL	REGIONE PIEMONTE LABORATORIO AGROCHIMICO
CHIBI LAB SRL	S & P di Antonio Schettino E C SNC
CONSERVE ITALIA	S.A.MER. C.C.I.A.A. - BARI
CONSORZIO GLOBAL QUALITY MOF LAB	SICURAL SRL CONSORTILE
D'ANIELLO GENNARO & C. SNC	VASSANELLI LAB SRL
ECOCONTROL SUD SRL	WATER & LIFE SRL

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 e' 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 di:

- 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 VINO, codice 3S22.

6. Preparazione degli standards

A partire dagli standards puri, nel rispetto dell' istruzione operativa I65021/LM "Gestione dei materiali di riferimento" 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 80 g $U_e < 0.00030$ 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 e 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 VINO, codice test 3S22.

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 03/10/2022.

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 3S22 Fitofarmaci è stata individuata come "dead line" il 28/10/2022.

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 ogni 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 tempo in ore 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	44				
			< 24	14	31
ottimo	41	93	24	26	59
buono	1	2	48	2	5
scarso			72	0	0
dato non fornito	2	5	> 72	0	0
			dato non fornito	2	5
moduli	44	100	risultati	44	100

METODI DI ANALISI		
	<i>n°</i>	<i>%</i>
campioni inviati	44	
EN 15662:2018	37	84
Ripartizione liquido:liquido	0	0
altro	4	9
Nessuno: non partecipo per le S.A	1	2
dato non fornito	2	5
moduli	44	100

Legenda:

- Invio campioni al Laboratorio

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

- Tempo per il trasporto

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

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

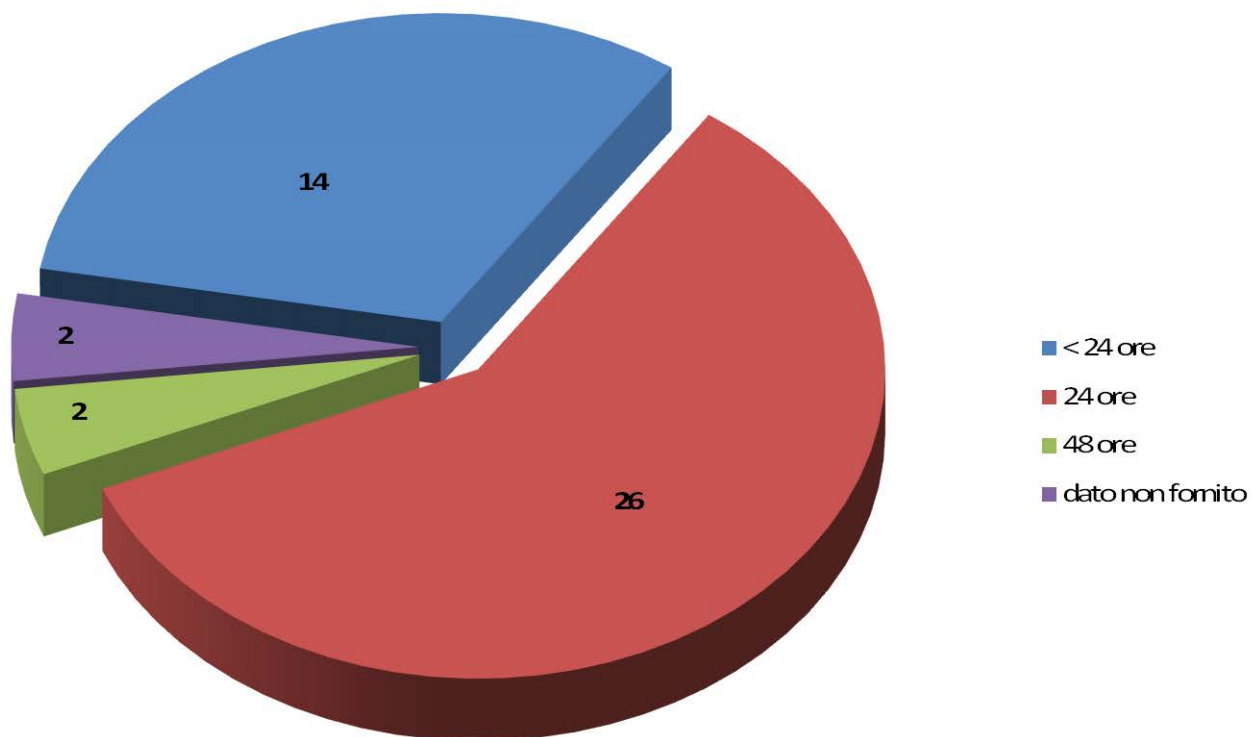


Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo

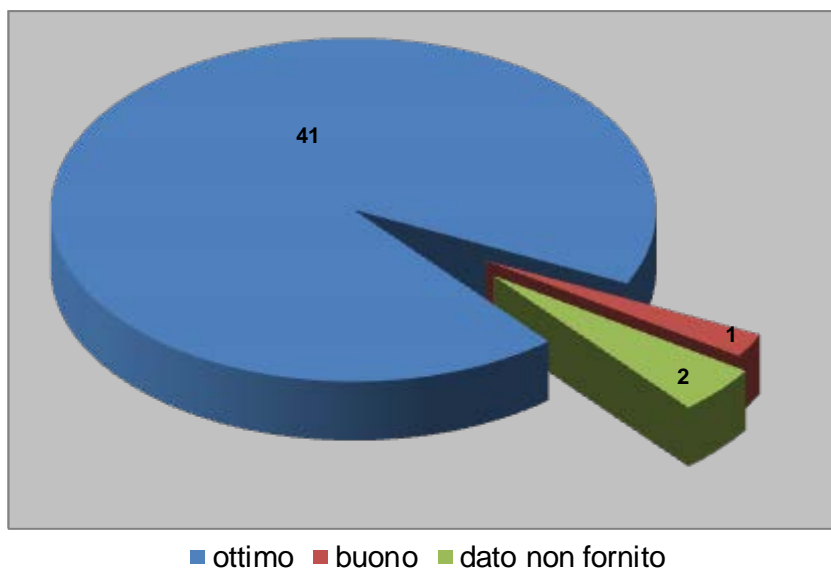


Grafico 3: Metodi di analisi

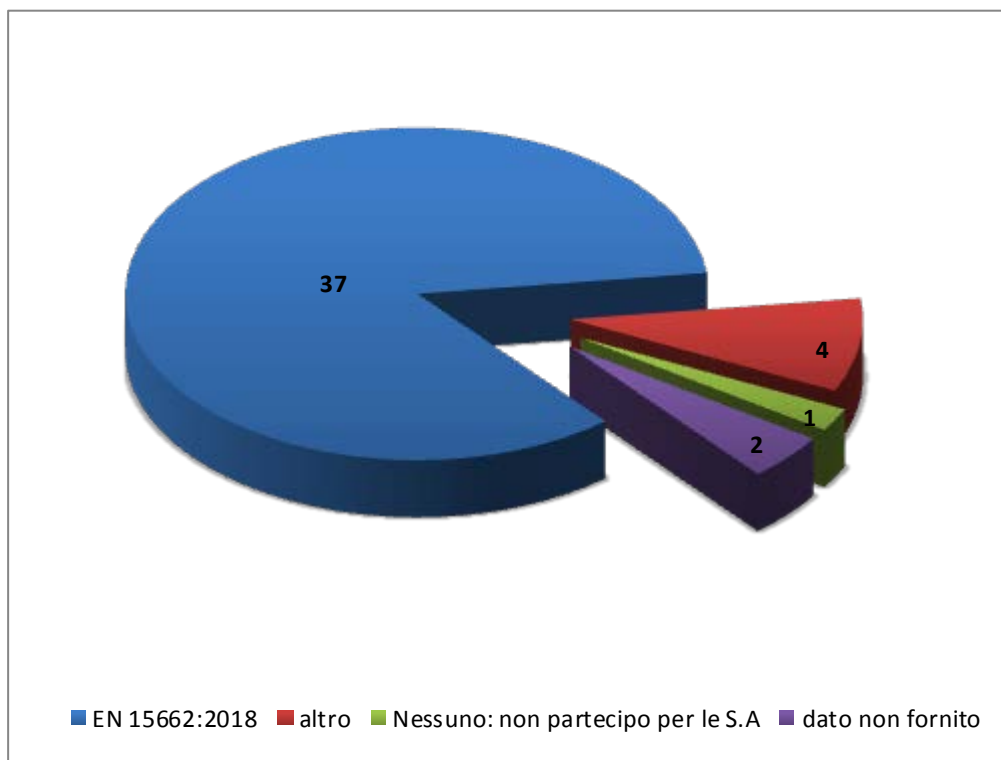
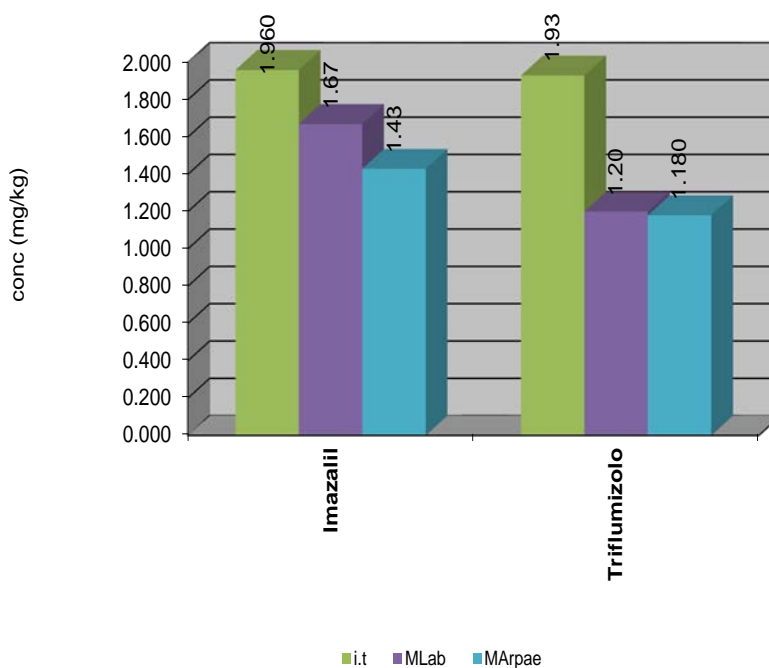
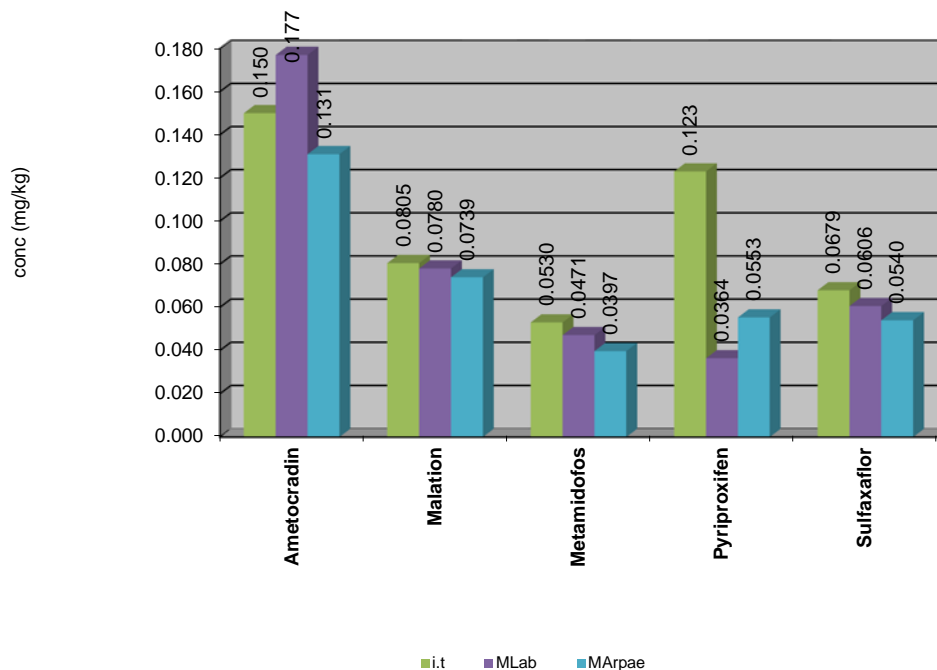


Grafico 4: confronto medie e incremento teorico



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, e raccolte 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.	Ametocradin	Imazalil	Malation	Metamidofos	Pyriproxifen	Sulfaxaflor	Triflumizolo
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	0.150	1.96	0.0805	0.0530	0.123	0.0679	1.93
ripet. 1.1	0.132	1.41	0.0752	0.0390	0.056	0.056	1.14
ripet. 1.2	0.126	1.44	0.0734	0.0401	0.058	0.054	1.16
ripet. 1.3	0.131	1.46	0.0760	0.0401	0.053	0.054	1.18
ripet. 1.4	0.122	1.46	0.0726	0.0394	0.059	0.056	1.21
ripet. 1.5	0.131	1.45	0.0727	0.0394	0.058	0.052	1.16
ripet. 1.6	0.136	1.39	0.0742	0.0397	0.051	0.054	1.18
ripet. 1.7	0.137	1.39	0.0749	0.0390	0.056	0.054	1.12
ripet. 1.8	0.132	1.45	0.0733	0.0392	0.056	0.053	1.22
ripet. 1.9	0.133	1.42	0.0725	0.0418	0.054	0.055	1.19
ripet. 1.10	0.133	1.45	0.0738	0.0406	0.052	0.053	1.23
ripet. 2.1	0.131	1.43	0.0734	0.0391	0.056	0.053	1.15
ripet. 2.2	0.121	1.45	0.0735	0.0383	0.055	0.054	1.15
ripet. 2.3	0.130	1.44	0.0744	0.0407	0.057	0.052	1.16
ripet. 2.4	0.131	1.45	0.0739	0.0397	0.056	0.054	1.18
ripet. 2.5	0.130	1.45	0.0723	0.0347	0.060	0.052	1.22
ripet. 2.6	0.133	1.42	0.0746	0.0399	0.053	0.056	1.18
ripet. 2.7	0.134	1.42	0.0739	0.0410	0.053	0.053	1.17
ripet. 2.8	0.131	1.41	0.0751	0.0415	0.055	0.056	1.19
ripet. 2.9	0.135	1.43	0.0740	0.0396	0.054	0.053	1.18
ripet. 2.10	0.139	1.45	0.0741	0.0417	0.053	0.055	1.24

Tabella 5: verifica omogeneità

Descrizione s.a.	Ametocradin	Imazalil	Malation	Metamidofos	Pyriproxifen	Sulfaxaflor	Triflumizolo
Media ARPAE (M_{arpae})	0.1313	1.43	0.0739	0.0397	0.0553	0.0540	1.18
Mediana (m_{arpae})	0.1316	1.44	0.0739	0.0397	0.0556	0.0538	1.18
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})	0.121	1.39	0.0723	0.0347	0.0514	0.0520	1.12
valore massimo (VM_{arpae})	0.139	1.46	0.0760	0.0418	0.0598	0.0559	1.24
ds_{arpae}	0.00431	0.0212	0.00098	0.00152	0.00226	0.00120	0.0313
dev. std. media (Sm_{arpae})	9.64E-04	4.74E-03	2.19E-04	3.41E-04	5.06E-04	2.69E-04	6.99E-03
Varianza	1.86E-05	4.49E-04	9.62E-07	2.32E-06	5.12E-06	1.44E-06	9.78E-04
Giustezza (Giu_{arpae})	-0.0190	-0.523	-0.007	-0.0133	-0.0676	-0.0139	-0.750

Tabella 6: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Descrizione s.a.	Ametocradin	Imazalil	Malation	Metamidofos	Pyriproxifen	Sulfaxaflor	Triflumizolo
S_w	0.00281	0.0150	0.00085	0.00143	0.00156	0.00128	0.0209
S_s	0.00348	0.0160	0.00050	0.00053	0.00169	0.00000	0.0241
σ_{omo}	0.01971	0.2150	0.01108	0.00596	0.00830	0.00810	0.1771
Valore di controllo $0.3 \sigma_{omo}$	0.00591	0.0645	0.00333	0.00179	0.00249	0.00243	0.0531
$S_s \leq 0.3 \sigma_{omo}$	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
Ametocradin	0.141	0.137	0.139	0.139	0.141	0.140	0.001	0.0442	Pass
Imazalil	1.12	1.26	1.19	1.43	1.47	1.45	0.260	0.418	Fail
Malation	0.0752	0.0732	0.0742	0.0746	0.0755	0.0751	0.0009	0.0195	Pass
Metamidofos	0.0421	0.0404	0.0413	0.0417	0.0412	0.0415	1.72E-04	0.0118	Pass
Pyriproxifen	0.0688	0.0670	0.0679	0.0681	0.0673	0.0677	1.91E-04	0.0091	Pass
Sulfaxaflor	0.0539	0.0536	0.0537	0.0556	0.0550	0.0553	0.0016	0.0152	Pass
Triflumizolo	0.770	0.857	0.814	0.947	0.992	0.970	0.156	0.300	Fail

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
Ametocradin	0.141	0.137	0.139	0.139	0.142	0.140	0.002	0.0442	Pass
Imazalil	1.12	1.26	1.19	1.43	1.12	1.28	0.085	0.418	Pass
Malation	0.0752	0.0732	0.0742	0.0731	0.0755	0.0743	0.0001	0.0195	Pass
Metamidofos	0.0421	0.0404	0.0413	0.0380	0.0392	0.0386	0.0027	0.0118	Pass
Pyriproxifen	0.0688	0.0670	0.0679	0.0689	0.0685	0.0687	0.0008	0.0091	Pass
Sulfaxaflor	0.0539	0.0536	0.0537	0.0553	0.0561	0.0557	0.0020	0.0152	Pass
Triflumizolo	0.770	0.857	0.814	0.989	0.748	0.869	0.055	0.300	Pass

Note: giorno 1 = giorno della spedizione

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

13. 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 $u_{(x_{PT})}$.

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

<i>parametri</i>	<i>media robusta (mg/kg)</i>	<i>Std dev 25%</i>	<i>$u_{(x_{PT})}$</i>	<i>$u_{(x_{PT})} < 0.3\sigma_{PT}$</i>
Ametocradin	0.177	0.0442	0.0058	si
Imazalil	1.67	0.418	0.0284	si
Malation	0.0780	0.0195	0.0022	si
Metamidofos	0.0471	0.0118	0.0010	si
Pyriproxifen	0.0364	0.0091	0.0012	si
Sulfaxaflor	0.0606	0.0152	0.0019	si
Triflumizolo	1.20	0.300	0.0349	si

Tabella 10: metodo di valutazione

<i>parametri</i>	<i>omogeneità</i>	<i>stabilità</i>	<i>$u_{(x_{PT})} > 0.3\sigma_{PT}$</i>	<i>metodo di valutazione</i>
Ametocradin	Pass	Pass	Pass	z-score
Imazalil	Pass	Fail	Pass	z'-score
Malation	Pass	Pass	Pass	z-score
Metamidofos	Pass	Pass	Pass	z-score
Pyriproxifen	Pass	Pass	Pass	z-score
Sulfaxaflor	Pass	Pass	Pass	z-score
Triflumizolo	Pass	Fail	Pass	z'-score

14. 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 11: valutazione adeguatezza del metodo

Sostanza attiva	media robusta (mg/kg)	$S_{rval\ ARPAE}$	$\frac{S_{rval\ ARPAE}}{\sigma_{PT}} < 0.5$	Valutazione
Ametocradin	0.177	0.00214	0.05	sì
Imazalil	1.67	0.00257	0.01	sì
Malation	0.0780	0.00223	0.11	sì
Metamidofos	0.0471	0.00108	0.09	sì
Pyriproxifen	0.0364	0.00383	0.42	sì
Sulfaxaflor	0.0606	0.00110	0.07	sì
Triflumizolo	1.20	0.00190	0.01	sì

Tabella 12: risultati dai laboratori in mg/kg

Descrizione p.a.	Ametocradin	Imazalil	Malation	Metamidofos	Pyriproxifen	Sulfaxaflor	Triflumizolo
80	0.160	1.610	0.079	0.050	0.035	0.055	1.230
92	0.168	1.554	0.088	0.041	0.041	0.054	1.22
113	0.214	1.459	0.091	0.051	0.044	0.071	1.133
135	ND	1.341	0.084	0.03	ND	0.05	1,146
136	0.169	1.63	0.082	0.041	0.03	0.058	1.314
197	0.155	1.59	0.074	0.047	0.033	0.063	1.3
198	0.29	1.69	0.092	0.044	0.048	0.078	1.62
211	0.14	1.75	0.08	0.047	0.036	0.06	1.4
212	0.175	1.85	0.084	0.047	0.04	0.066	1.38
229	0.16	1.7	0.068	0.045	0.044	0.066	1.14
267	0.216	1.640	0.062	0.048	0.03	0.053	0.97
271	0.171	1.66	0.083	0.046	0.034	0.061	1.113
369	0.18	1.861	0.08	0.048	0.033	0.075	1.25
392	0.159	ND	0.094	ND	0.043	0.055	ND
424	0.25	1.63	0.07	0.05	0.04	0.05	1.03
425	0.183	1.62	0.0708	0.0524	0.0403	0.0682	1.12
448	0.17	1.75	0.08	0.05	0.04	0.07	1.2
450	0.19	1.64	0.071	0.047	0.036	0.055	1.1
462							
467	0.17	1.6	0.084	0.046	0.03	0.065	1.1
474	0.109	2.34	0.106	0.049	0.035	0.085	1.26
494	0.155	1.87	0.079	0.043	0.016	0.059	1.09
519	0.19	1.40	0.080	0.045	0.040	ND	0.95
541	0.16	1.71	0.08	0.043	0.03	0.06	1.19
543	0.251	1.632	0.070	0.052	0.035	0.050	1.279
548	0.149	2.01	0.069	0.032	0.025	0.056	1.414
568	0.16	1.6	0.072	0.038	0.03	0.053	1.3
614	0.189	1.675	0.066	0.059	0.029	ND	0.900
623	ND	1.7	ND	0.05	0.032	ND	1.2
626							
631	0.2913	1.7294	0.0848	0.0486	0.0326	0.0701	1.4083
662	0.262	1.709	0.066	0.045	0.042	0.051	0.998
663	0.166	1.462	0.074	0.038	0.042	0.053	NR
684	ND	ND	0.118	ND	0.041	ND	ND
687	ND	0.8	0.048	ND	NR	0.019	ND
763	0.161	1.68	0.082	0.052	0.035	0.061	1.31
771	0.162	ND	ND	ND	0.035	0.074	ND
777	0.18	1.826	0.054	0.05	0.04	0.056	1.388
792	0.233	1.795	0.077	0.058	0.038	0.065	1.15
849	0.16	1.674	0.088	0.052	0.042	0.055	1.199
940	ND	ND	0.056	0.045	ND	ND	0.82
958							
961	0.16	ND	0.081	ND	0.039	0.065	ND
990	0.156	1.761	0.082	0.053	0.038	0.069	1.284

15. Errori grossolani ovvi

Di seguito sono riportati i valori grossolani ovvi

Codice laboratorio	Parametro	Valore
135	Triflumizolo	1146

Tabella 13: statistica risultati ricevuti dai laboratori

Di seguito è riportata la statistica dei dati ricevuti dai laboratori partecipanti, previa rimozione dei dati grossolani ovvi.

Statistica	Ametocradin	Imazalil	Malation	Metamidofos	Pyriproxifen	Sulfaxaflor	Triflumizolo
Media Robusta	0.177	1.67	0.0780	0.0471	0.0364	0.0606	1.20
Mediana (m_{Lab})	0.170	1.67	0.0800	0.0470	0.0360	0.0600	1.20
num. misure (n)	36	36	39	36	38	36	34
gradi di libertà (gdl)	35	35	38	35	37	35	33
n° lab. con nr	0	0	0	0	1	0	1
n° lab. con nd	5	5	2	5	2	5	5
valore minimo (vm_{Lab})	0.109	0.800	0.0480	0.0300	0.0160	0.0190	0.820
valore massimo (VM_{Lab})	0.2913	2.34	0.118	0.0590	0.0480	0.0850	1.62
ds robusta	0.0277	0.137	0.0108	0.00470	0.00580	0.00900	0.163
Std dev 25%	0.0444	0.418	0.0195	0.0118	0.00912	0.0152	0.302
Incertezza ($u_{(XPT)}$)	0.00580	0.0284	0.00220	0.00100	0.00120	0.00190	0.0349
dev. std. media (Sm_{Lab})	0.0069	0.0379	0.00209	0.00101	0.00100	0.00186	0.0286
Varianza	1.71E-03	5.17E-02	1.70E-04	3.66E-05	3.78E-05	1.25E-04	0.0277
Giustezza (Giu_{Lab})	2.71E-02	-2.83E-01	-2.54E-03	-5.90E-03	-8.64E-02	-7.15E-03	-7.22E-01

Analisi statistica dei dati per parametro

Tabella 14: risultati Ametocradin (in mg/kg)

codice laboratorio	Ametocradin
80	0.160
92	0.168
113	0.214
135	ND
136	0.169
197	0.155
198	0.29
211	0.14
212	0.175
229	0.16
267	0.216
271	0.171
369	0.18
392	0.159
424	0.25
425	0.183
448	0.17
450	0.19
462	
467	0.17
474	0.109
494	0.155
519	0.19
541	0.16
543	0.251
548	0.149
568	0.16
614	0.189
623	ND
626	
631	0.2913
662	0.262
663	0.166
684	ND
687	ND
763	0.161
771	0.162
777	0.18
792	0.233
849	0.16
940	ND
958	
961	0.16
990	0.156

Grafico 5: Ametocradin

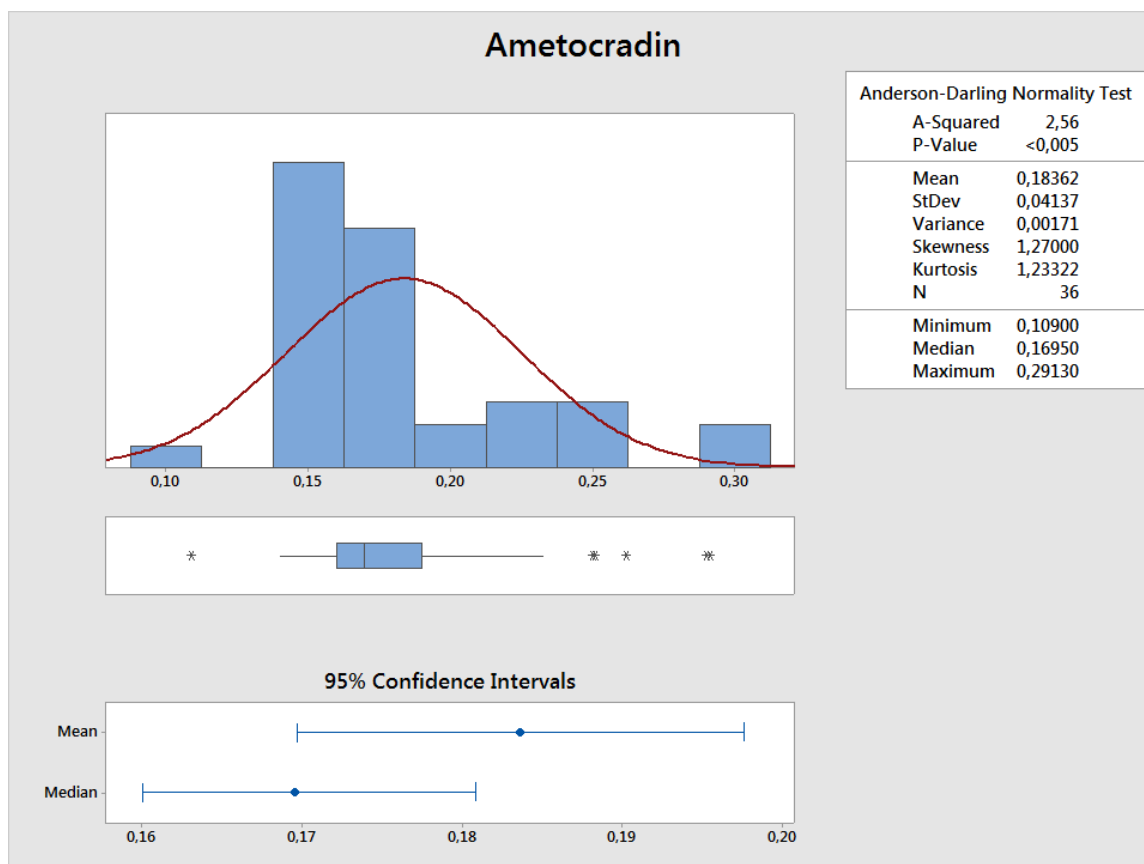


Grafico 6: Ametocradin

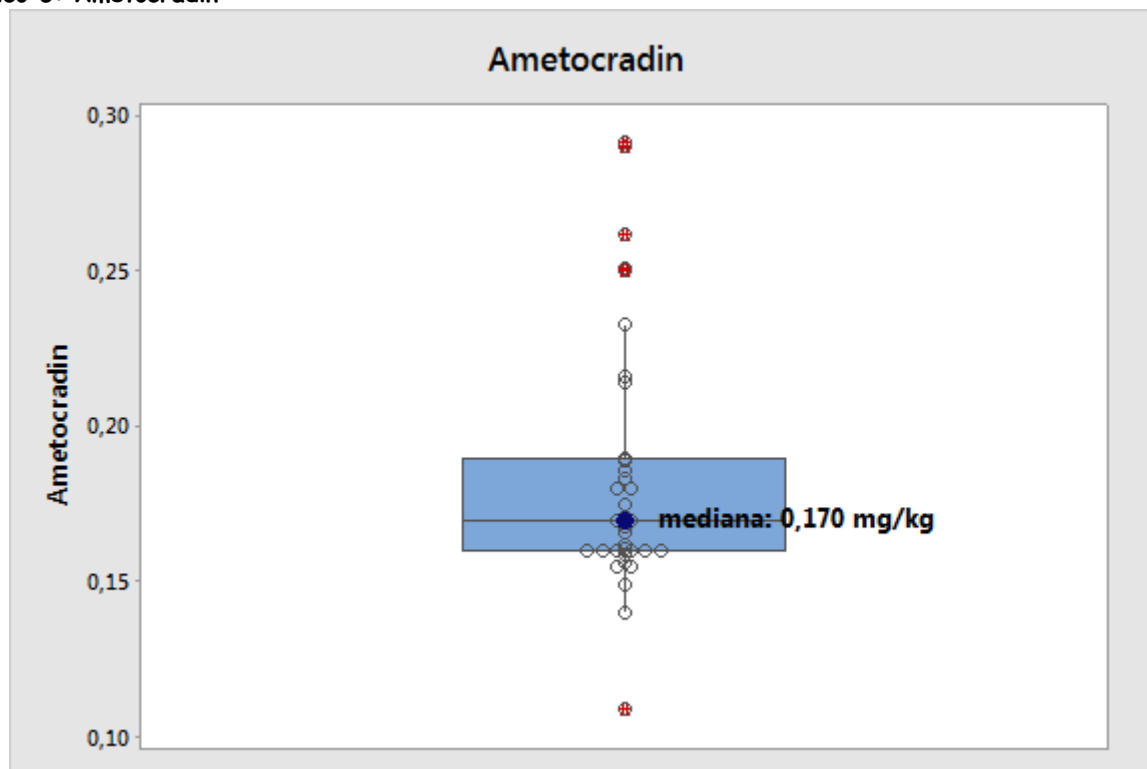


Grafico 7: Ametocradin - z-score

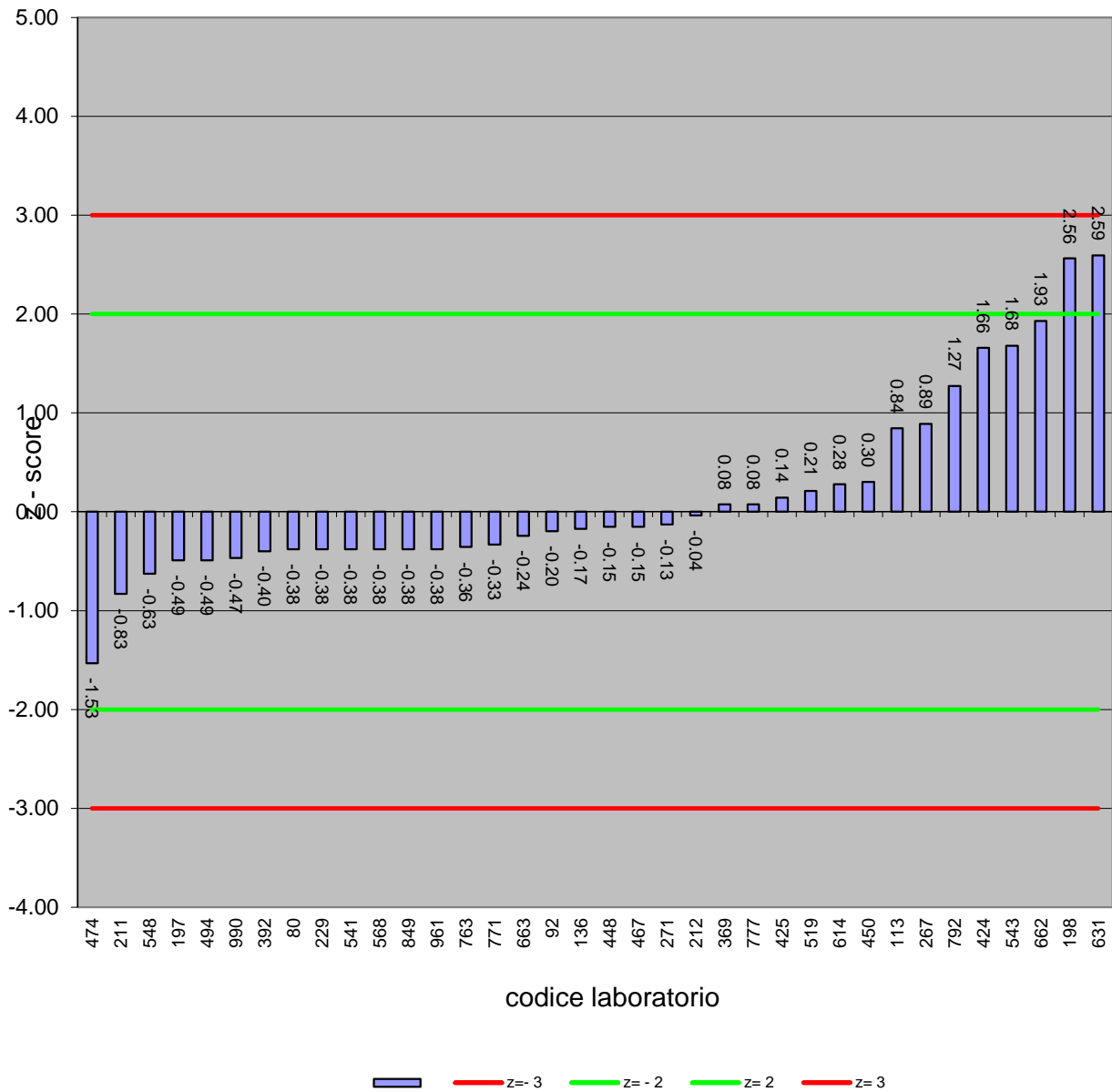


Tabella 15: risultati Imazalil (in mg/kg)

codice laboratorio	Imazalil
80	1.610
92	1.554
113	1.459
135	1.341
136	1.63
197	1.59
198	1.69
211	1.75
212	1.85
229	1.7
267	1.640
271	1.66
369	1.861
392	ND
424	1.63
425	1.62
448	1.75
450	1.64
462	
467	1.6
474	2.34
494	1.87
519	1.40
541	1.71
543	1.632
548	2.01
568	1.6
614	1.675
623	1.7
626	
631	1.7294
662	1.709
663	1.462
684	ND
687	0.8
763	1.68
771	ND
777	1.826
792	1.795
849	1.674
940	ND
958	
961	ND
990	1.761

Grafico 8: Imazalil

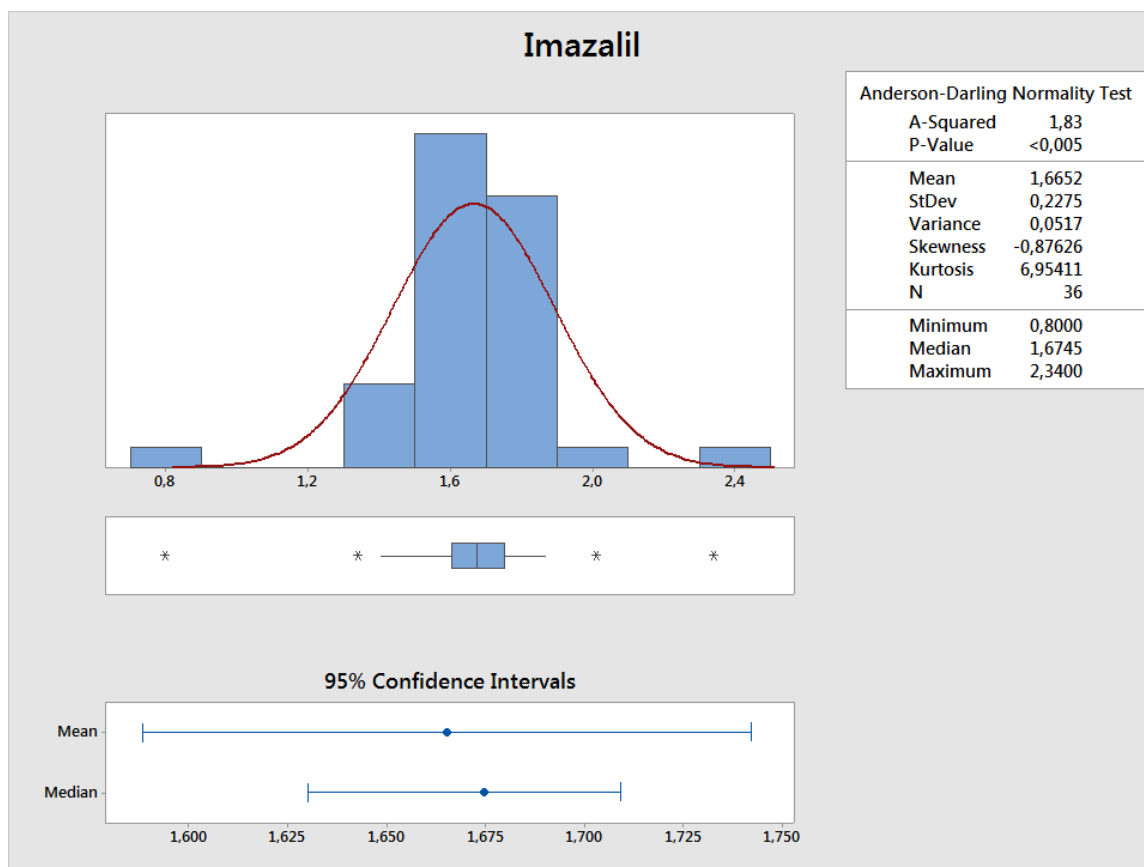


Grafico 9: Imazalil

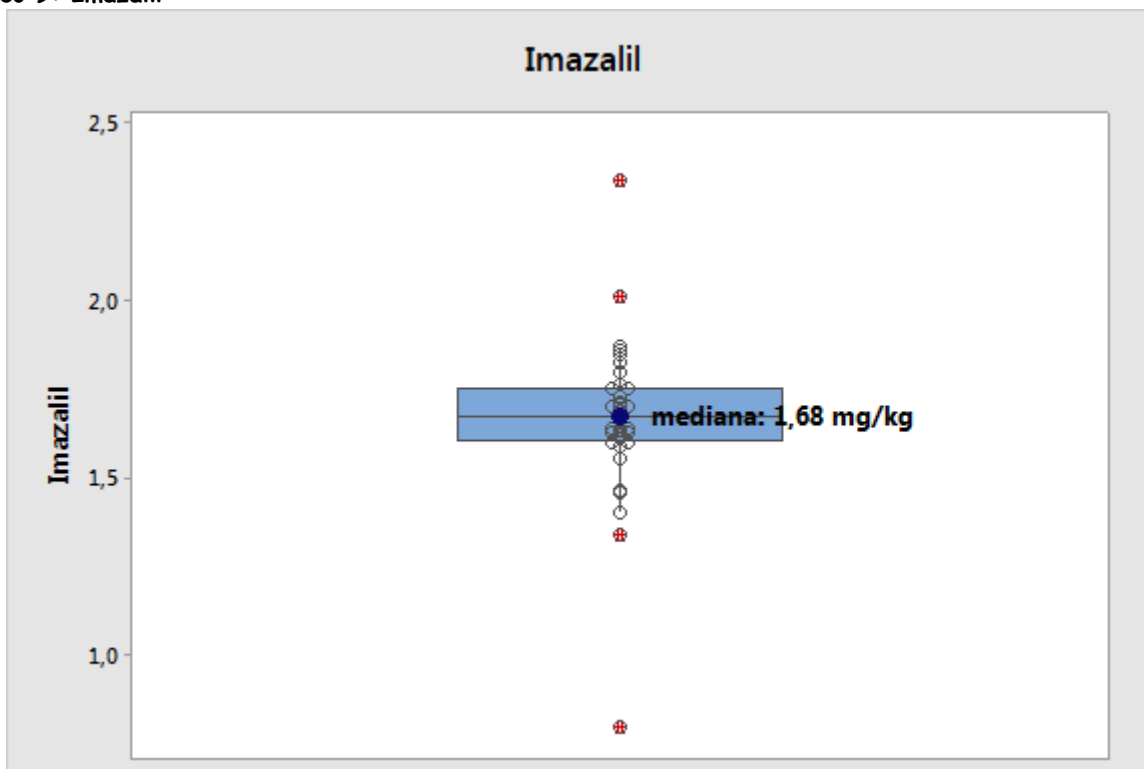


Grafico 10: Imazalil - z'-score

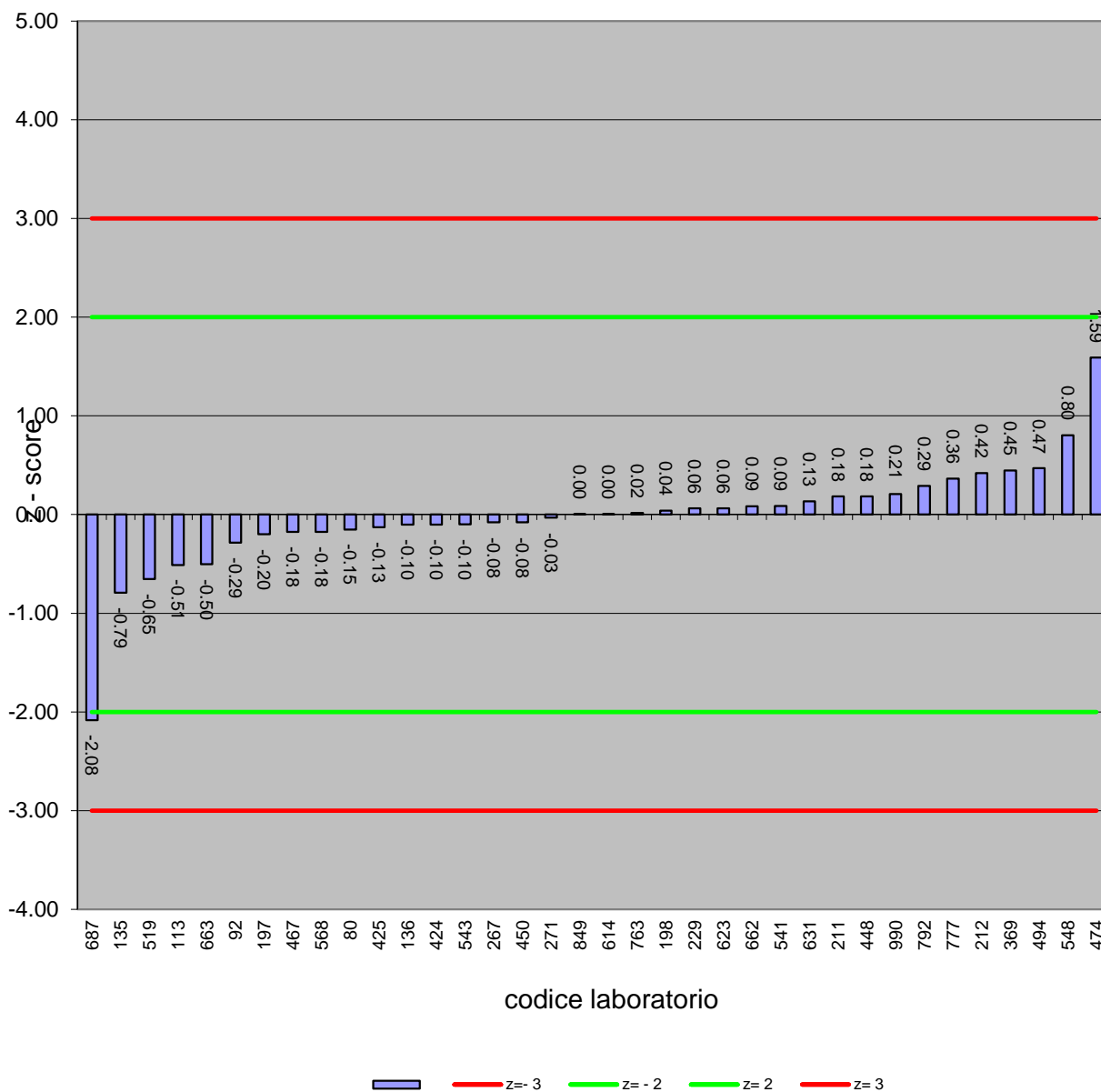


Tabella 16: risultati Malation (in mg/kg)

codice laboratorio	Malation
80	0.079
92	0.088
113	0.091
135	0.084
136	0.082
197	0.074
198	0.092
211	0.08
212	0.084
229	0.068
267	0.062
271	0.083
369	0.08
392	0.094
424	0.07
425	0.0708
448	0.08
450	0.071
462	
467	0.084
474	0.106
494	0.079
519	0.080
541	0.08
543	0.070
548	0.069
568	0.072
614	0.066
623	ND
626	
631	0.0848
662	0.066
663	0.074
684	0.118
687	0.048
763	0.082
771	ND
777	0.054
792	0.077
849	0.088
940	0.056
958	
961	0.081
990	0.082

Grafico11: Malation

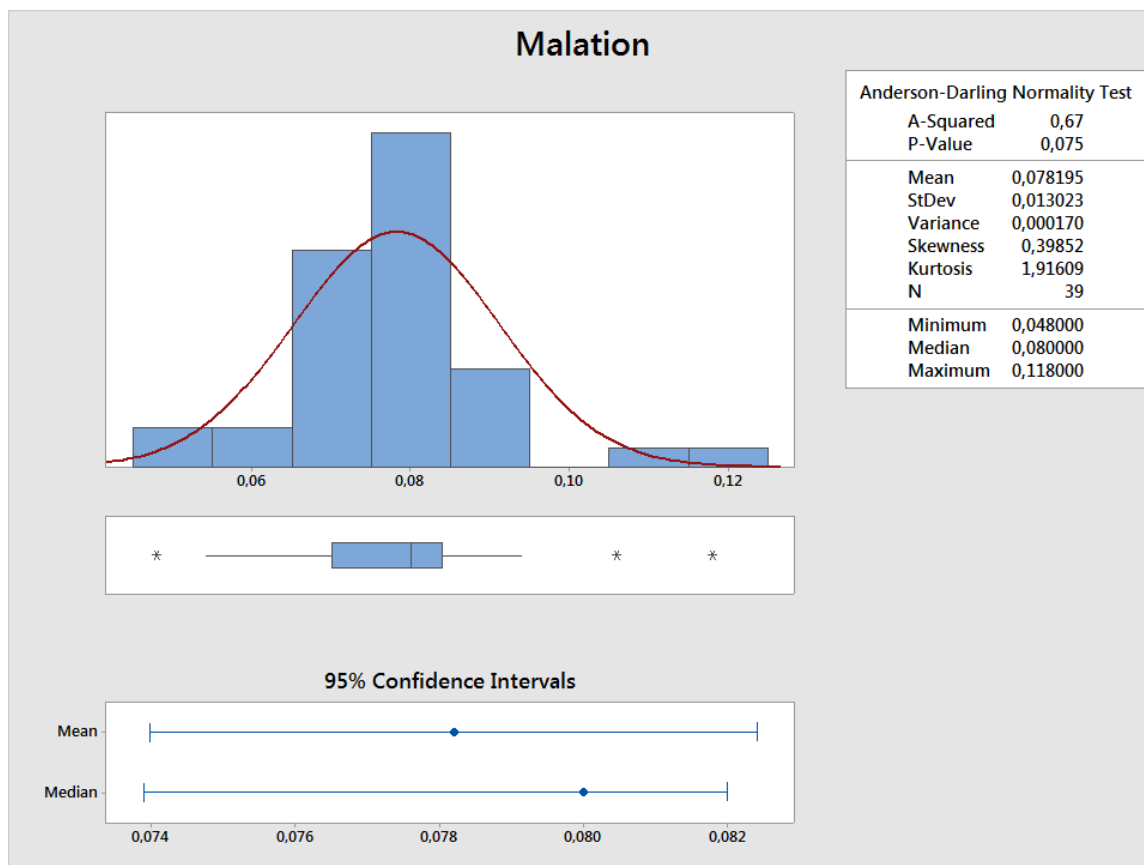


Grafico12: Malation

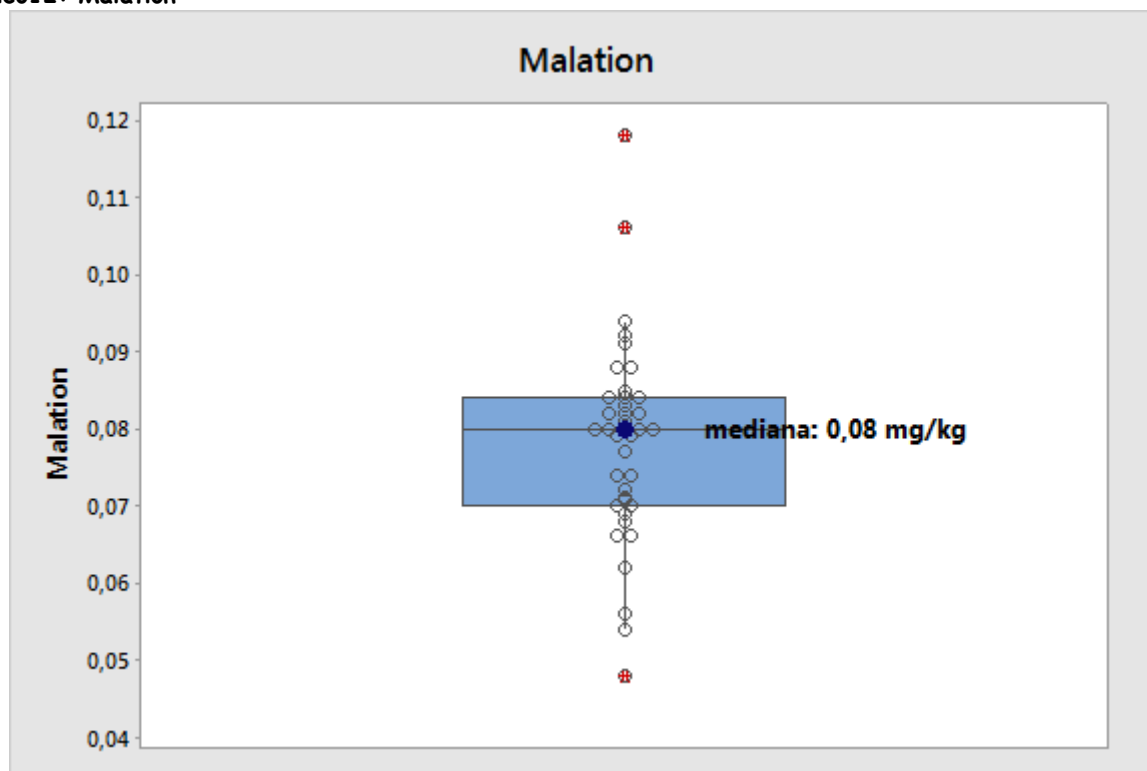


Grafico 13: Malation -z-score

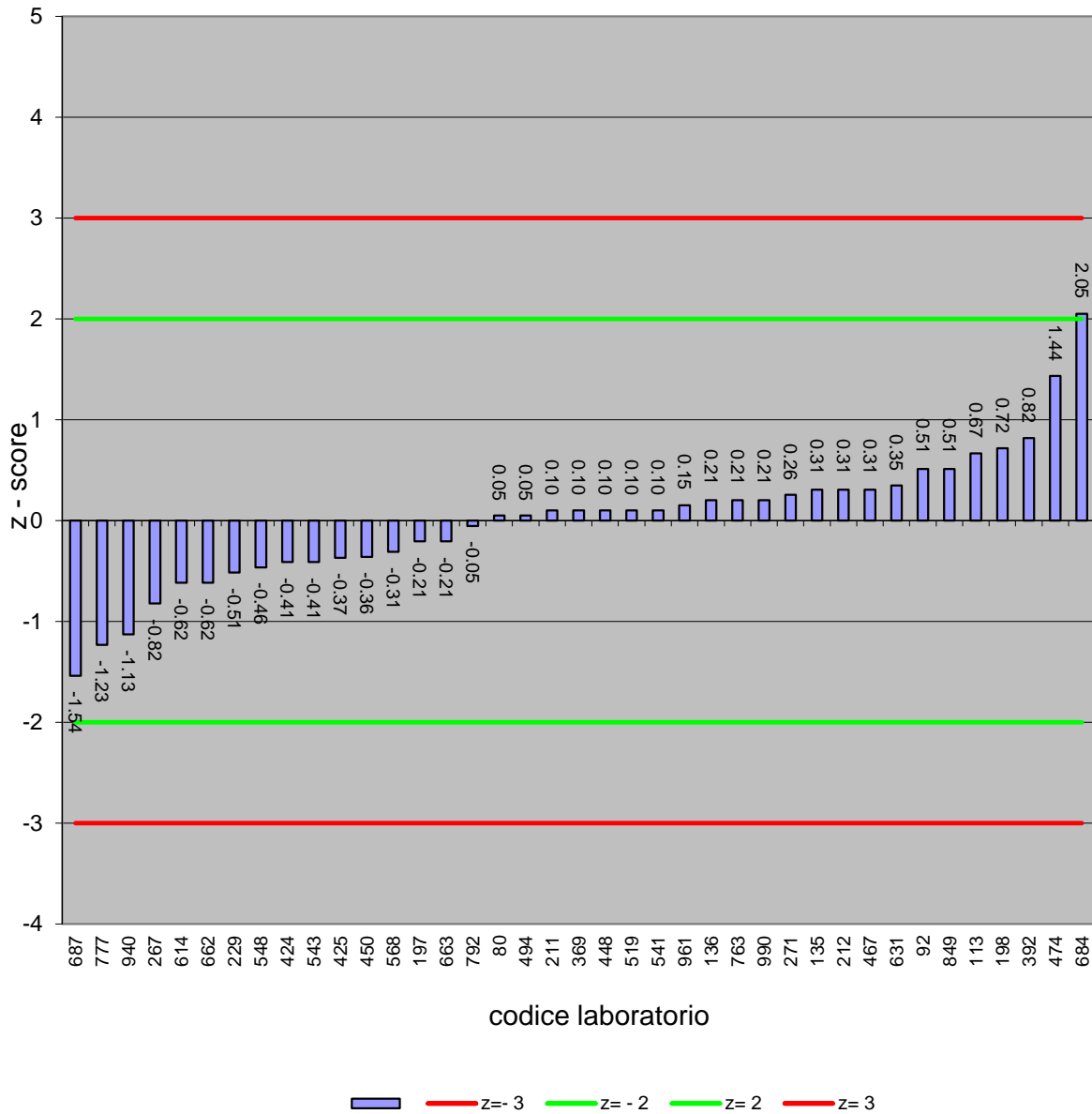


Tabella 17: risultati Metamidofos (in mg/kg)

codice laboratorio	Metamidofos
80	0.050
92	0.041
113	0.051
135	0.03
136	0.041
197	0.047
198	0.044
211	0.047
212	0.047
229	0.045
267	0.048
271	0.046
369	0.048
392	ND
424	0.05
425	0.0524
448	0.05
450	0.047
462	
467	0.046
474	0.049
494	0.043
519	0.045
541	0.043
543	0.052
548	0.032
568	0.038
614	0.059
623	0.05
626	
631	0.0486
662	0.045
663	0.038
684	ND
687	ND
763	0.052
771	ND
777	0.05
792	0.058
849	0.052
940	0.045
958	
961	ND
990	0.053

Grafico 14: Metamidofos

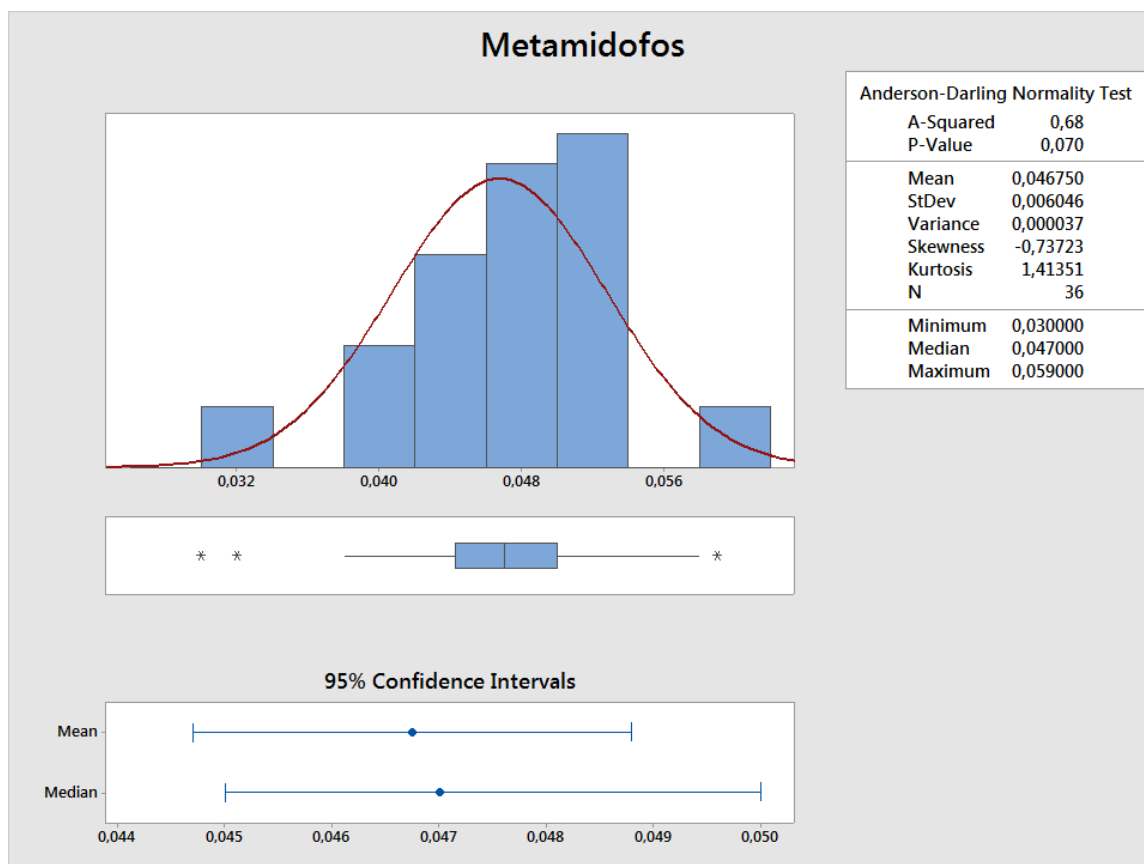


Grafico 15: Metamidofos

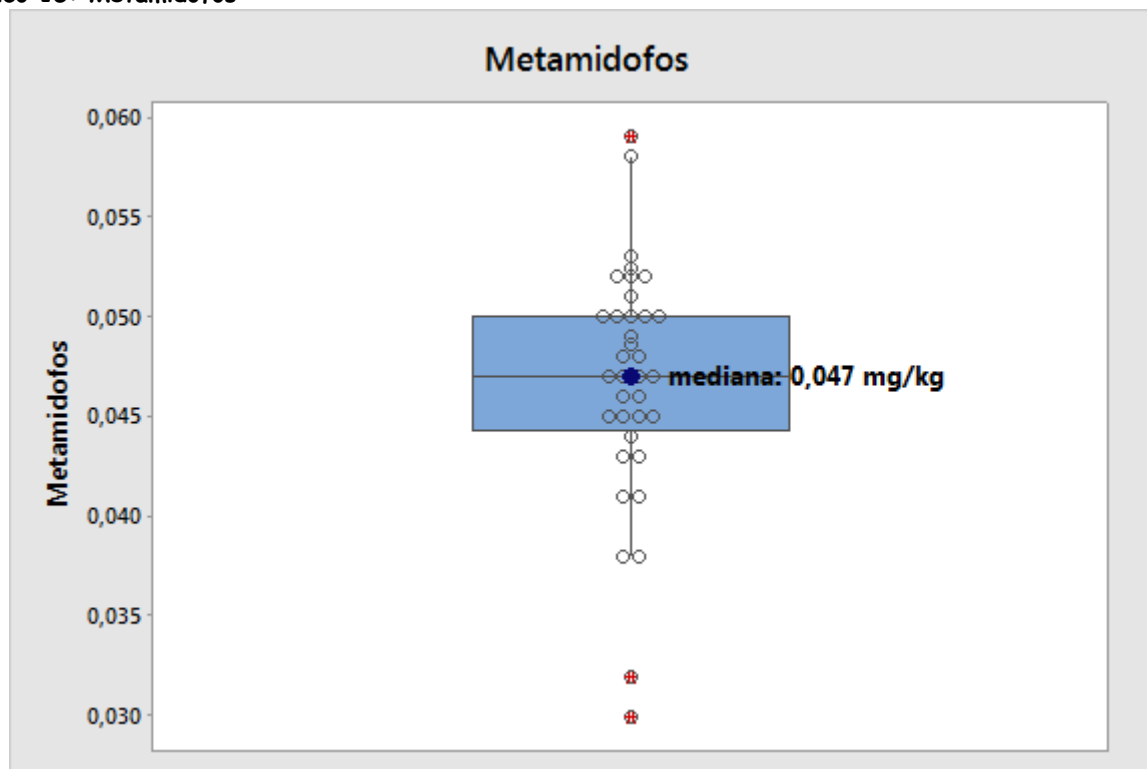


Grafico 16: Metamidofos - z-score

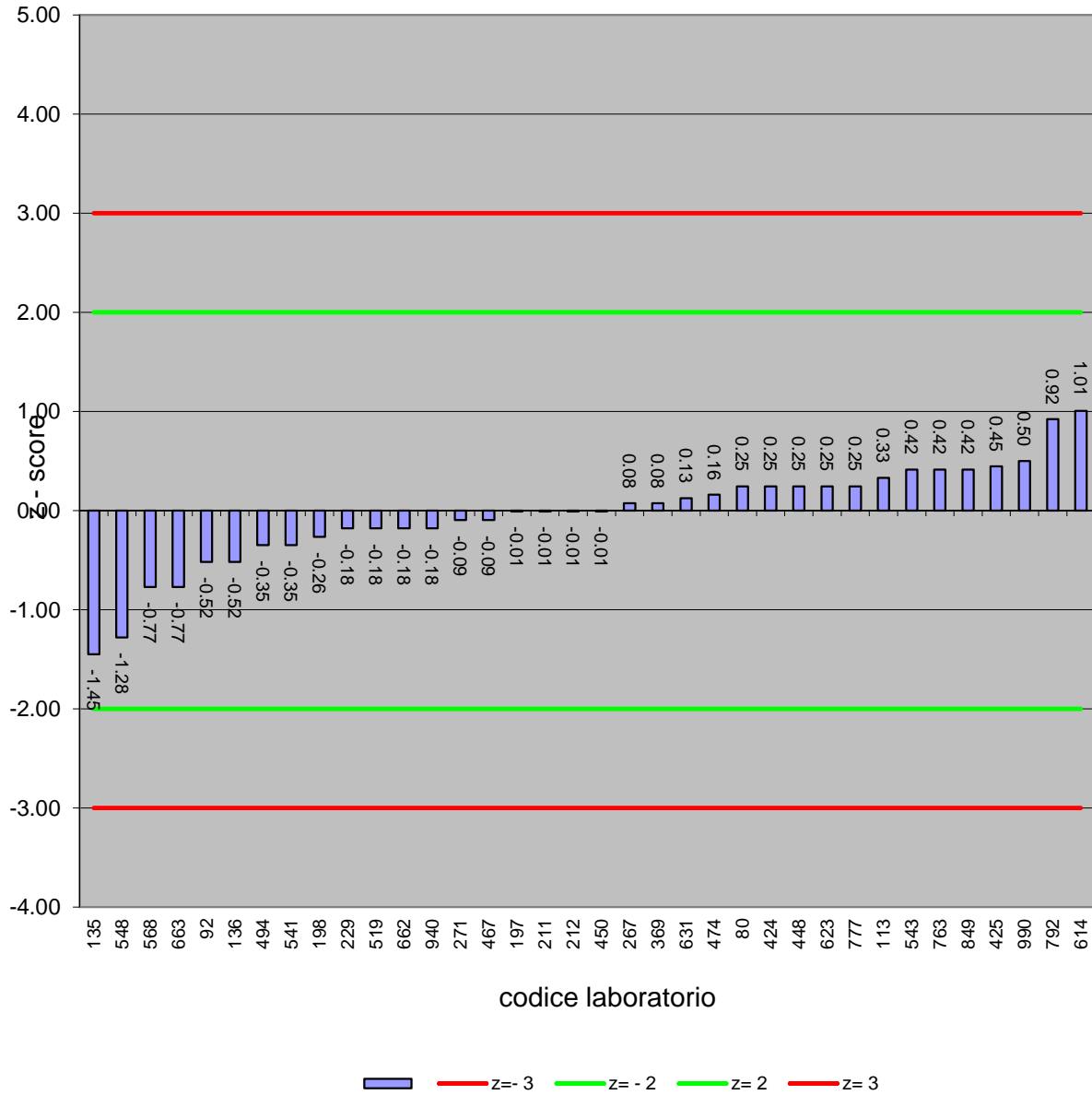


Tabella 18: risultati Pyriproxifen (in mg/kg)

codice laboratorio	Pyriproxifen
80	0.035
92	0.041
113	0.044
135	ND
136	0.03
197	0.033
198	0.048
211	0.036
212	0.04
229	0.044
267	0.03
271	0.034
369	0.033
392	0.043
424	0.04
425	0.0403
448	0.04
450	0.036
462	
467	0.03
474	0.035
494	0.016
519	0.040
541	0.03
543	0.035
548	0.025
568	0.03
614	0.029
623	0.032
626	
631	0.0326
662	0.042
663	0.042
684	0.041
687	NR
763	0.035
771	0.035
777	0.04
792	0.038
849	0.042
940	ND
958	
961	0.039
990	0.038

Grafico17: Piriproxifen

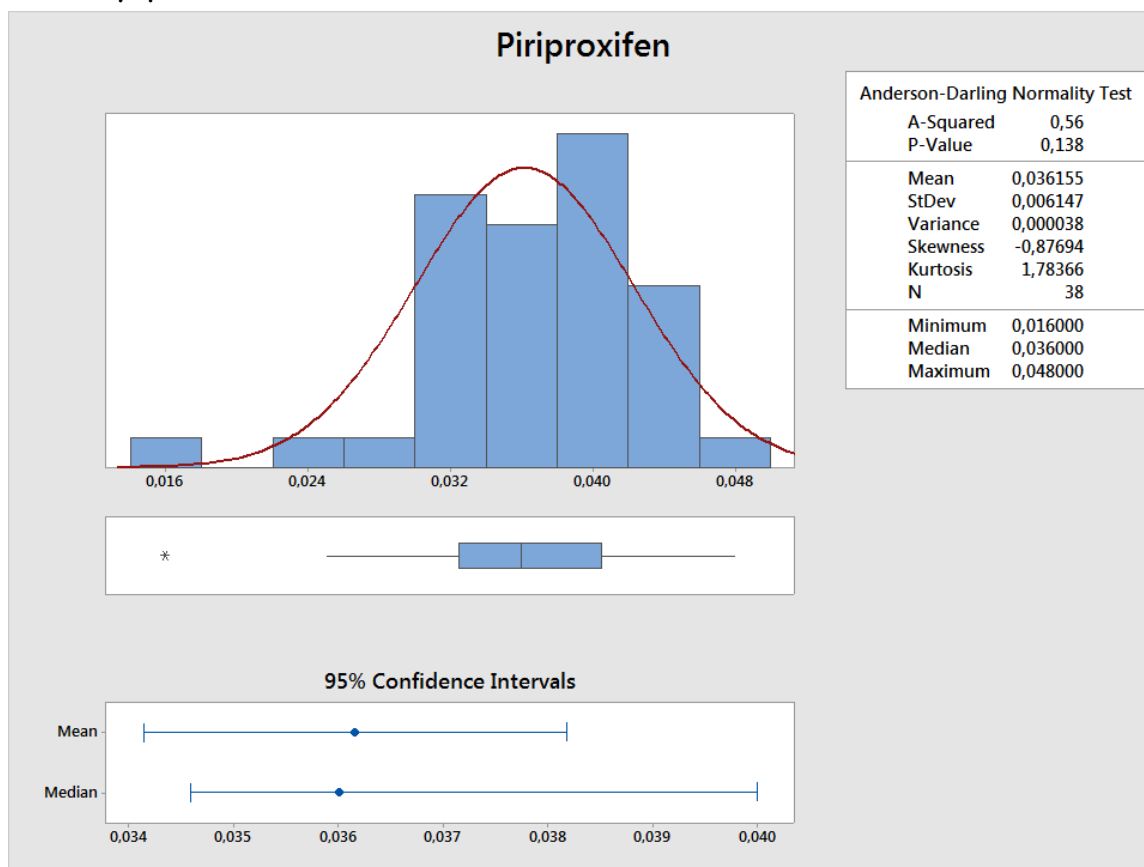


Grafico18: Piriproxifen

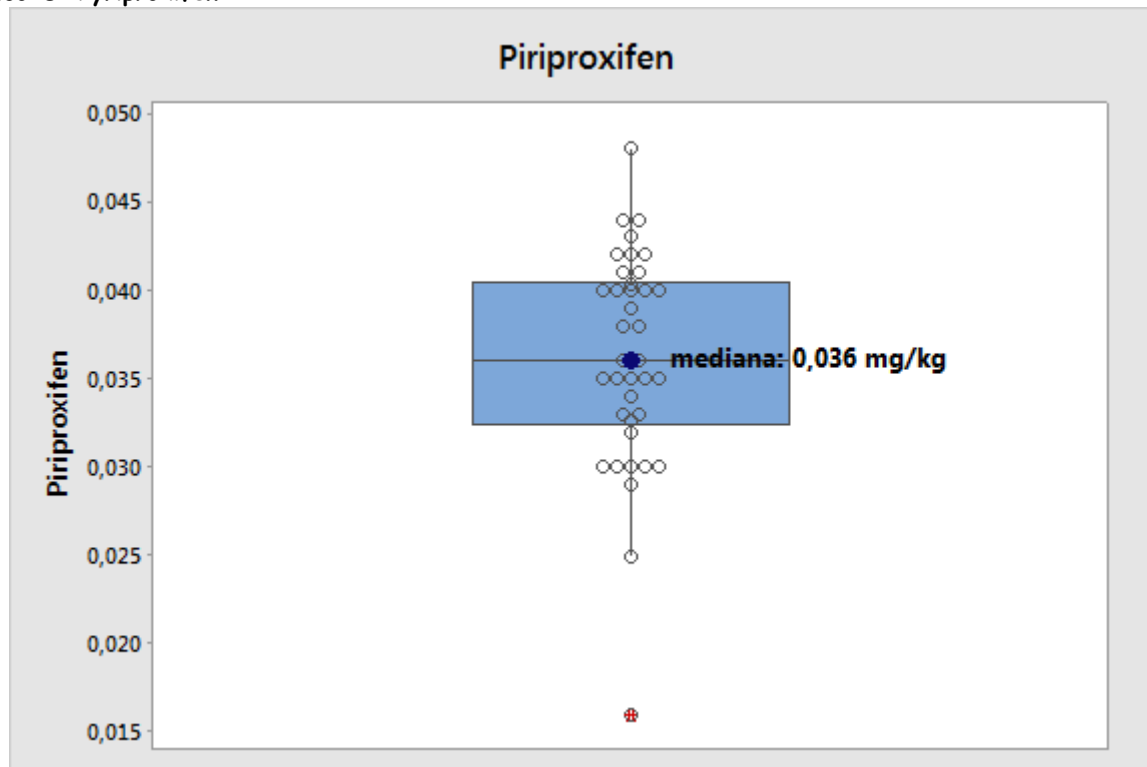


Grafico 19: Pyriproxifen - z-score

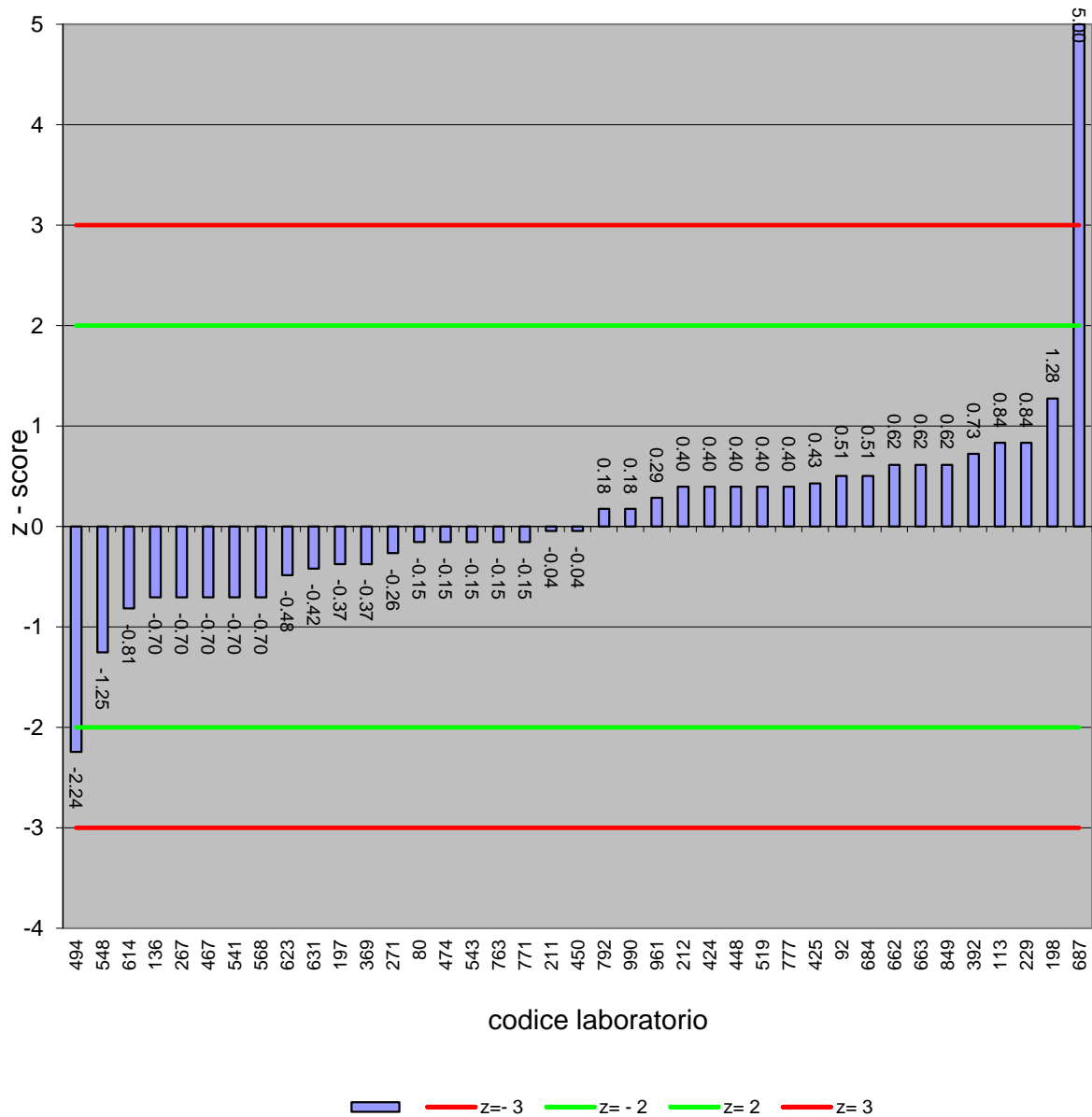


Tabella 19: risultati Sulfaxaflor (in mg/kg)

codice laboratorio	Sulfaxaflor
80	0.055
92	0.054
113	0.071
135	0.05
136	0.058
197	0.063
198	0.078
211	0.06
212	0.066
229	0.066
267	0.053
271	0.061
369	0.075
392	0.055
424	0.05
425	0.0682
448	0.07
450	0.055
462	
467	0.065
474	0.085
494	0.059
519	ND
541	0.06
543	0.050
548	0.056
568	0.053
614	ND
623	ND
626	
631	0.0701
662	0.051
663	0.053
684	ND
687	0.019
763	0.061
771	0.074
777	0.056
792	0.065
849	0.055
940	ND
958	
961	0.065
990	0.069

Grafico 20: Sulfoxaflor

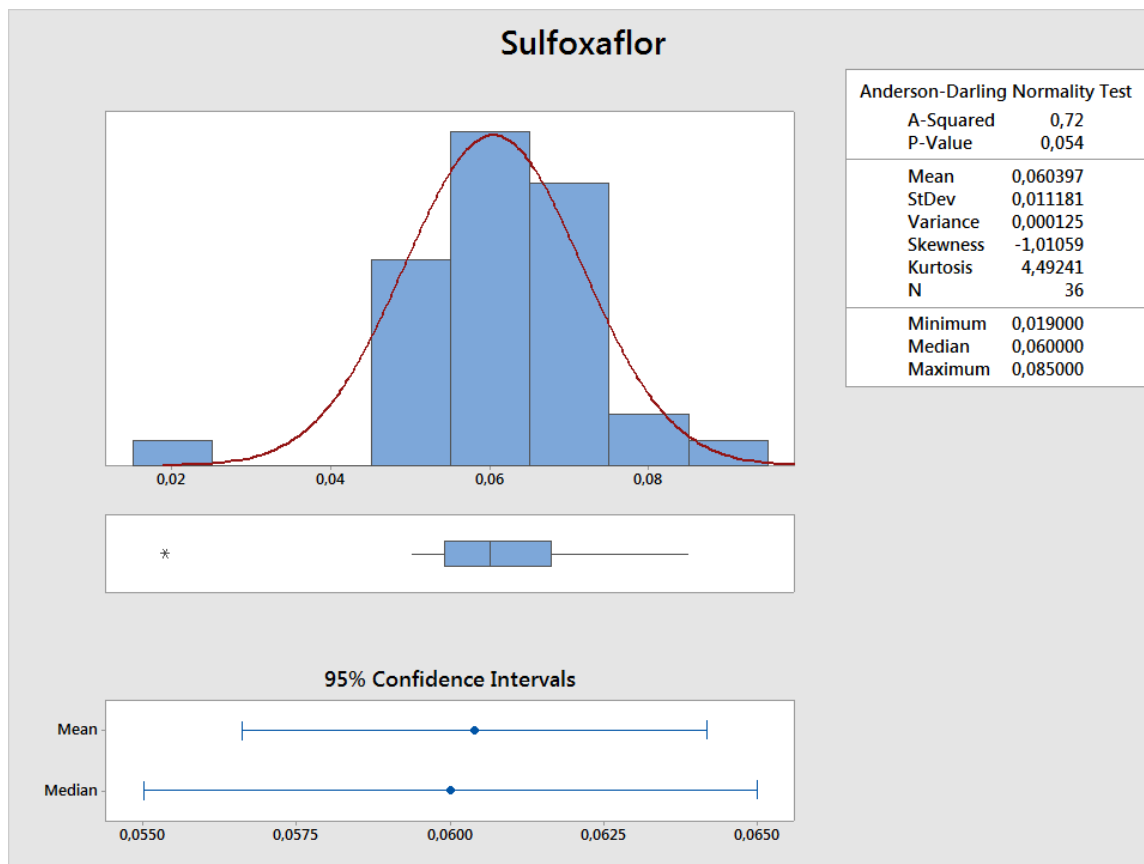


Grafico 21: Sulfoxaflor

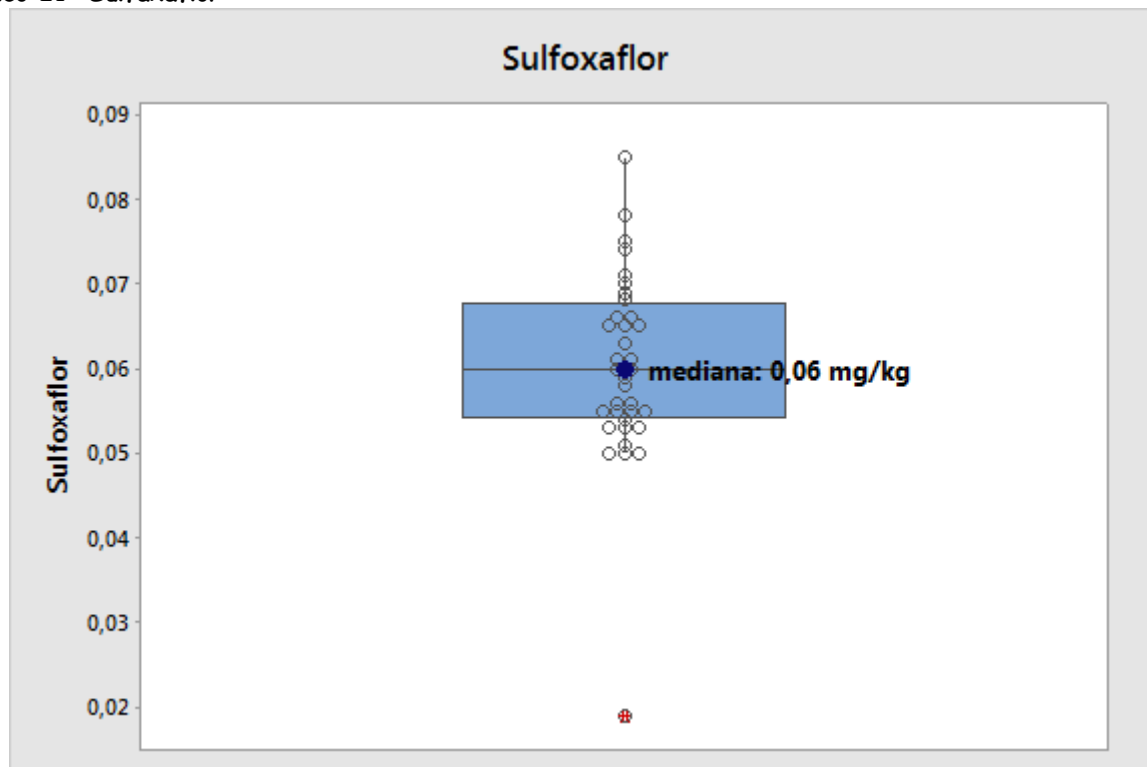
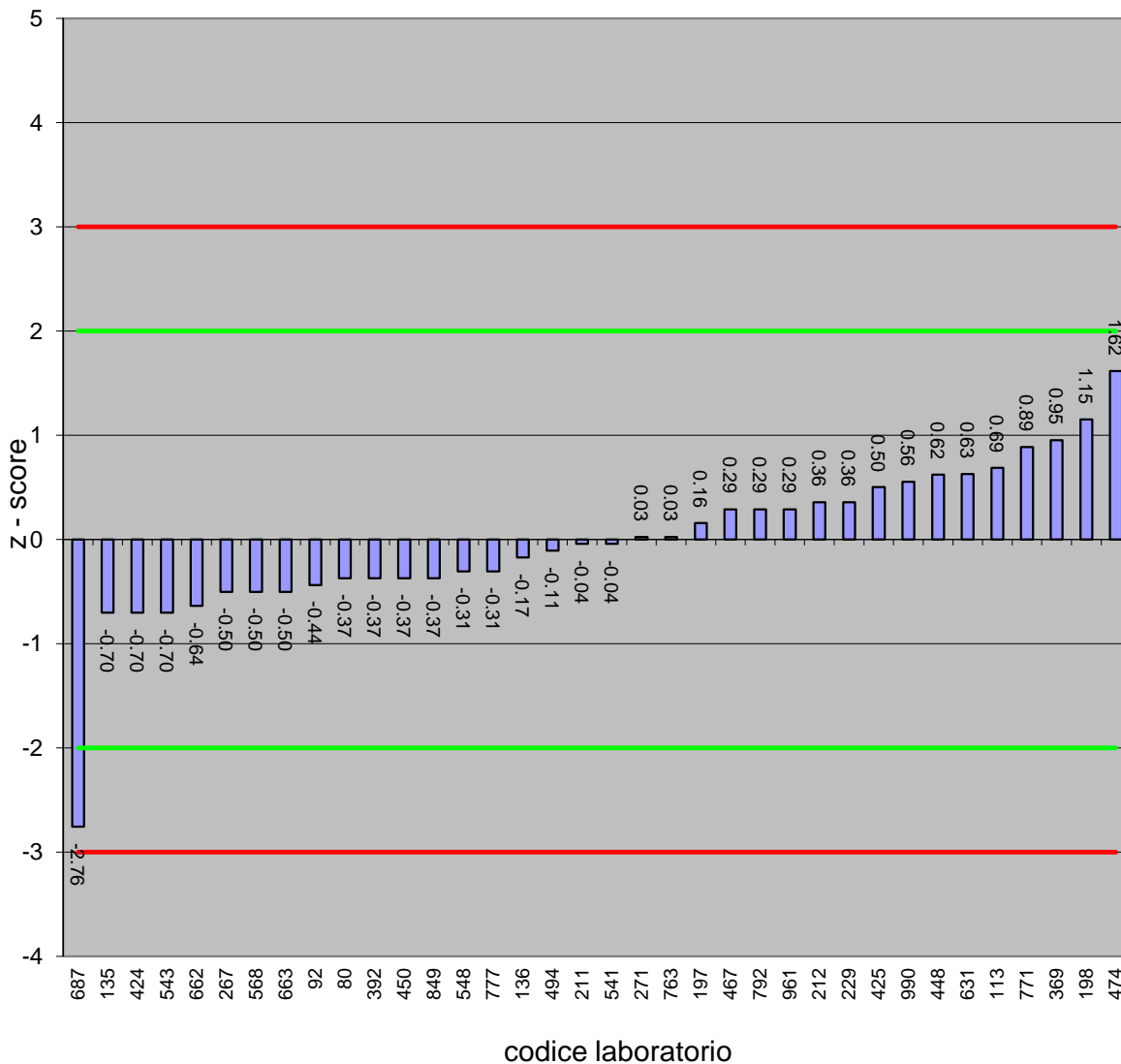


Grafico 22: Sulfaxaflor -z-score



█
 █ z=- 3
 █ z= - 2
 █ z= 2
 █ z= 3

Tabella 20: risultati Triflumizolo (in mg/kg)

codice laboratorio	Triflumizolo
80	1.230
92	1.22
113	1.133
135	1146
136	1.314
197	1.3
198	1.62
211	1.4
212	1.38
229	1.14
267	0.97
271	1.113
369	1.25
392	ND
424	1.03
425	1.12
448	1.2
450	1.1
462	
467	1.1
474	1.26
494	1.09
519	0.95
541	1.19
543	1.279
548	1.414
568	1.3
614	0.900
623	1.2
626	
631	1.4083
662	0.998
663	NR
684	ND
687	ND
763	1.31
771	ND
777	1.388
792	1.15
849	1.199
940	0.82
958	
961	ND
990	1.284

Grafico 23: Triflumizolo

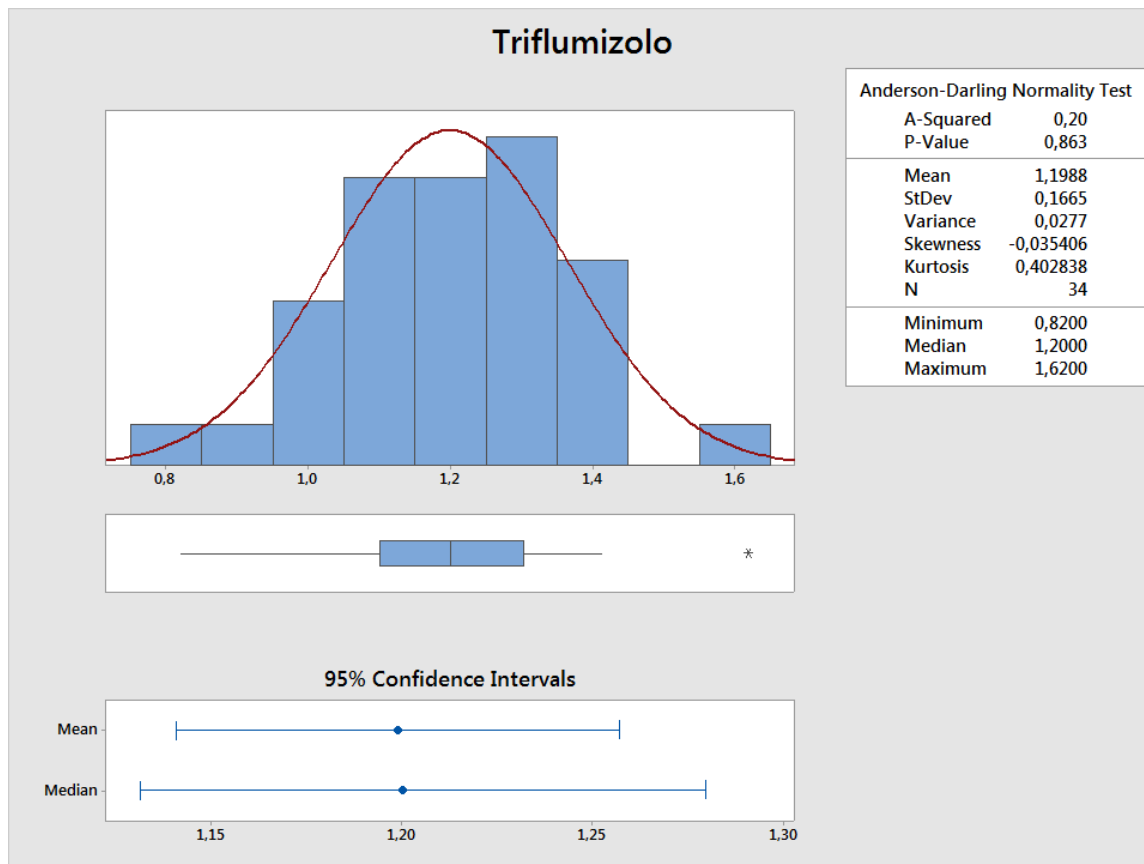


Grafico 24: Triflumizolo

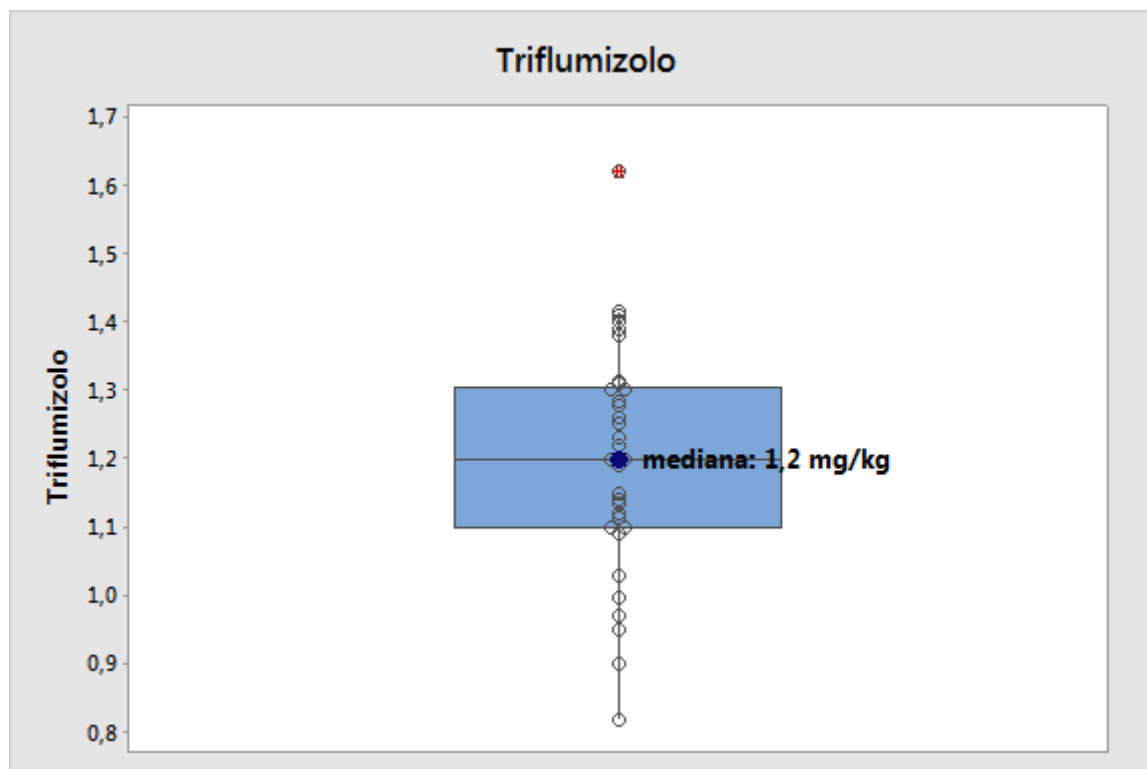
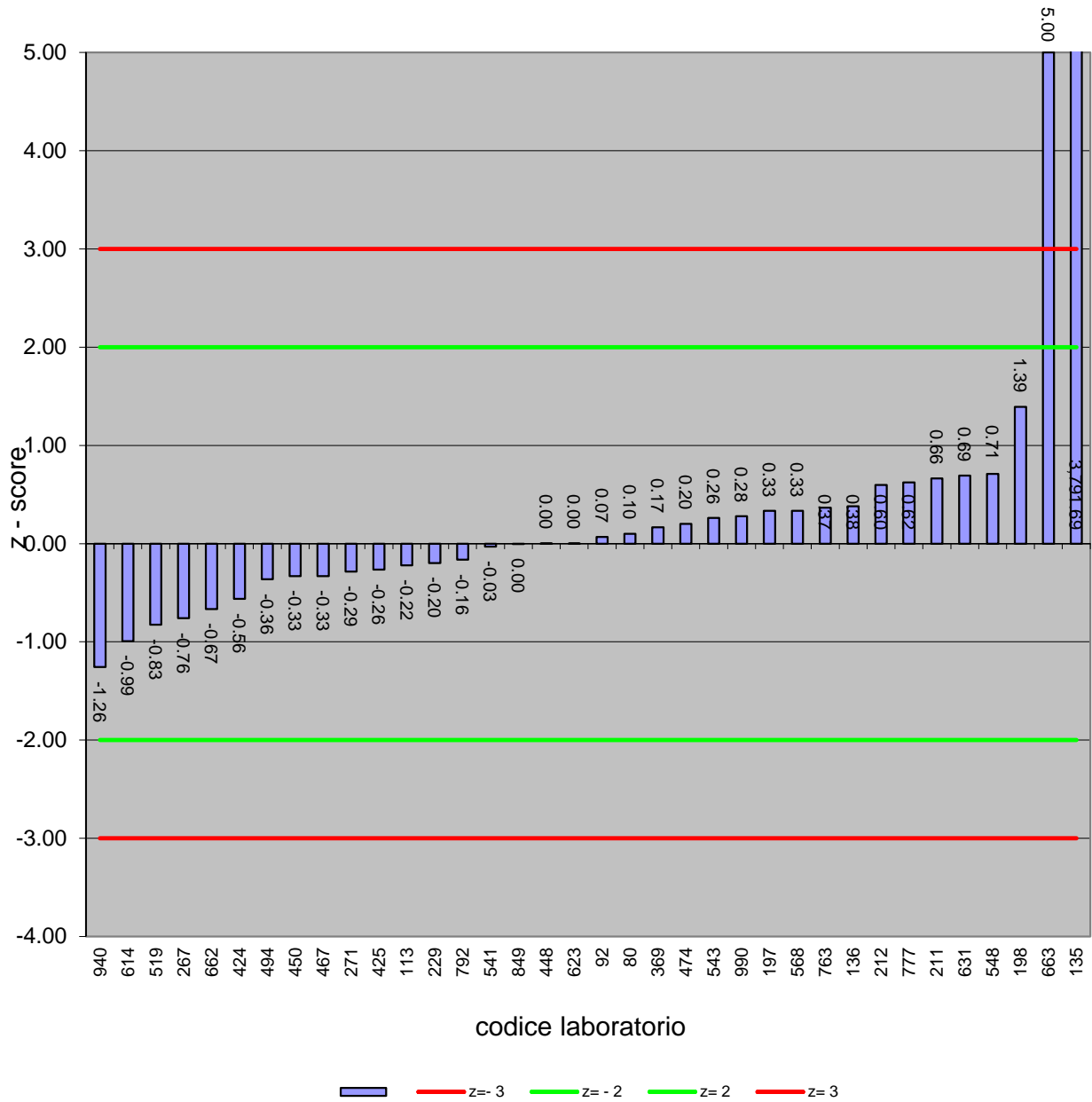


Grafico 25: Triflumizolo -z'-score



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

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

Tabella 21: rappresentazione risultati attraverso z-score

Sostanze attive	Tot	Soddisfacente		Discutibile		Non Soddisfacente	
	s.a. analizzati	z ≤ 2		2 < z ≤ 3		z > 3	
		n°	%	n°	%	n°	%
Ametocradin	36	34	94	2	6	0	0
Imazalil	36	35	97	1	3	0	0
Malation	39	38	97	1	3	0	0
Metamidofos	36	36	100	0	0	0	0
Pyriproxifen	39	37	95	1	3	1	3
Sulfaxaflor	36	35	97	1	3	0	0
Triflumizolo	36	34	94	0	0	2	6

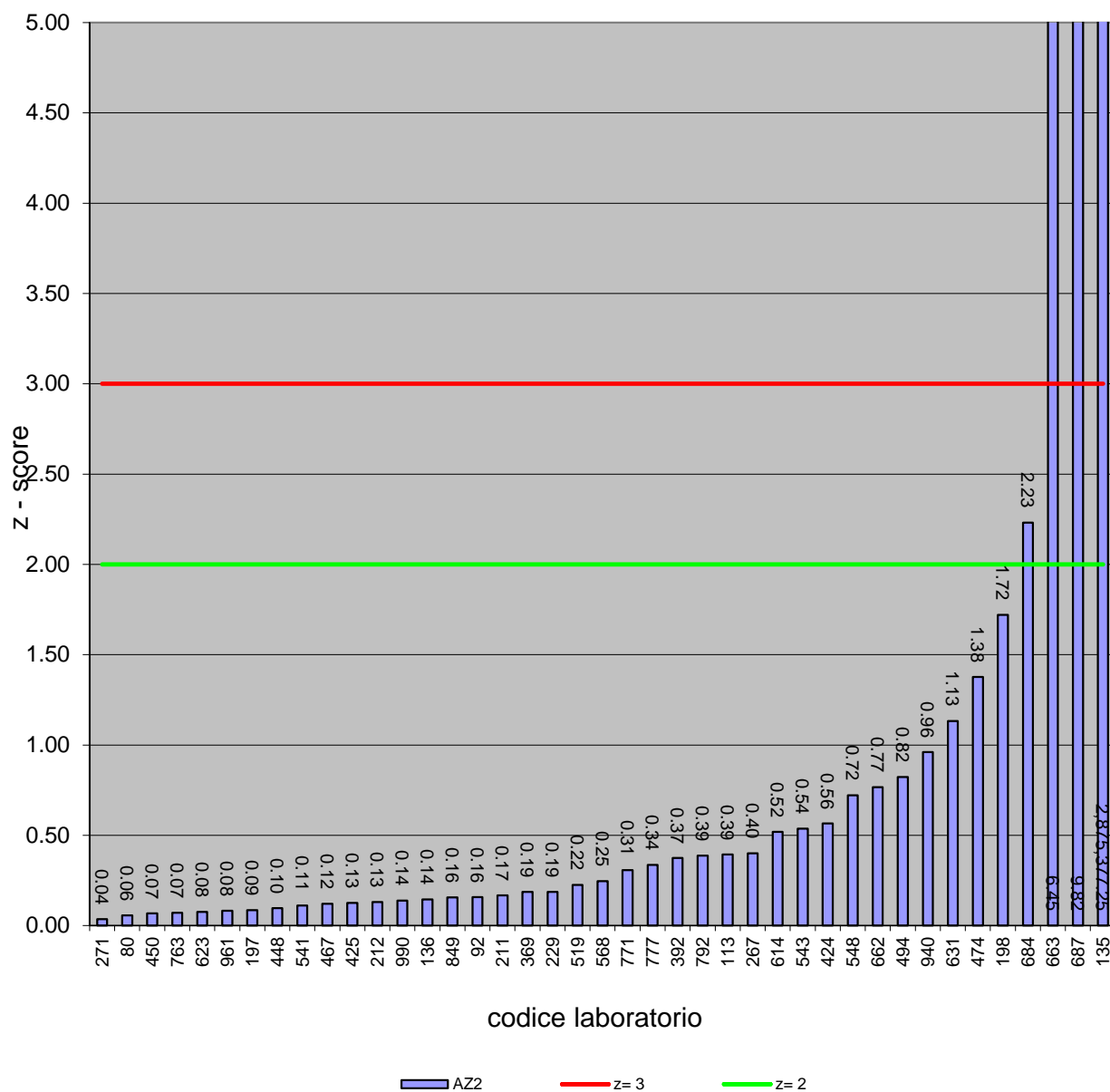
Tabella 22: riassunto giudizi

Riassunto dei giudizi	AZ²	
	n° lab	% lab
Soddisfacente	37	90.2
Discutibile	1	2.4
Non soddisfacente	3	7.3
<i>Totale laboratori</i>	41	100.0

Tabella 23: AZ²

Lab	m	Ametocradin	Imazalil	Malation	Metamidofos	Pyriproxifen	Sulfaxaflor	Triflumizolo	AZ ²	Valutazione
80	7	-0.38	-0.15	0.05	0.25	-0.15	-0.37	0.10	0.06	Soddisf
92	7	-0.20	-0.29	0.51	-0.52	0.51	-0.44	0.07	0.16	Soddisf
113	7	0.84	-0.51	0.67	0.33	0.84	0.69	-0.22	0.39	Soddisf
135	5		-0.79	0.31	-1.45		-0.70	3792	2875377	Non Soddisf
136	7	-0.17	-0.10	0.21	-0.52	-0.70	-0.17	0.38	0.14	Soddisf
197	7	-0.49	-0.20	-0.21	-0.01	-0.37	0.16	0.33	0.09	Soddisf
198	7	2.56	0.04	0.72	-0.26	1.28	1.15	1.39	1.72	Soddisf
211	7	-0.83	0.18	0.10	-0.01	-0.04	-0.04	0.66	0.17	Soddisf
212	7	-0.04	0.42	0.31	-0.01	0.40	0.36	0.60	0.13	Soddisf
229	7	-0.38	0.06	-0.51	-0.18	0.84	0.36	-0.20	0.19	Soddisf
267	7	0.89	-0.08	-0.82	0.08	-0.70	-0.50	-0.76	0.40	Soddisf
271	7	-0.13	-0.03	0.26	-0.09	-0.26	0.03	-0.29	0.04	Soddisf
369	7	0.08	0.45	0.10	0.08	-0.37	0.95	0.17	0.19	Soddisf
392	4	-0.40		0.82		0.73	-0.37		0.37	Soddisf
424	7	1.66	-0.10	-0.41	0.25	0.40	-0.70	-0.56	0.56	Soddisf
425	7	0.14	-0.13	-0.37	0.45	0.43	0.50	-0.26	0.13	Soddisf
448	7	-0.15	0.18	0.10	0.25	0.40	0.62	0.00	0.10	Soddisf
450	7	0.30	-0.08	-0.36	-0.01	-0.04	-0.37	-0.33	0.07	Soddisf
462	0									
467	7	-0.15	-0.18	0.31	-0.09	-0.70	0.29	-0.33	0.12	Soddisf
474	7	-1.53	1.59	1.44	0.16	-0.15	1.62	0.20	1.38	Soddisf
494	7	-0.49	0.47	0.05	-0.35	-2.24	-0.11	-0.36	0.82	Soddisf
519	6	0.21	-0.65	0.10	-0.18	0.40		-0.83	0.22	Soddisf
541	7	-0.38	0.09	0.10	-0.35	-0.70	-0.04	-0.03	0.11	Soddisf
543	7	1.68	-0.10	-0.41	0.42	-0.15	-0.70	0.26	0.54	Soddisf
548	7	-0.63	0.80	-0.46	-1.28	-1.25	-0.31	0.71	0.72	Soddisf
568	7	-0.38	-0.18	-0.31	-0.77	-0.70	-0.50	0.33	0.25	Soddisf
614	6	0.28	0.00	-0.62	1.01	-0.81		-0.99	0.52	Soddisf
623	4		0.06		0.25	-0.48		0.00	0.08	Soddisf
626	0									
631	7	2.59	0.13	0.35	0.13	-0.42	0.63	0.69	1.13	Soddisf
662	7	1.93	0.09	-0.62	-0.18	0.62	-0.64	-0.67	0.77	Soddisf
663	7	-0.24	-0.50	-0.21	-0.77	0.62	-0.50	5.00	6.45	Non Soddisf
684	2			2.05		0.51			2.23	Discut
687	4		-2.08	-1.54		5.00	-2.76		9.82	Non Soddisf
763	7	-0.36	0.02	0.21	0.42	-0.15	0.03	0.37	0.07	Soddisf
771	3	-0.33				-0.15	0.89		0.31	Soddisf
777	7	0.08	0.36	-1.23	0.25	0.40	-0.31	0.62	0.34	Soddisf
792	7	1.27	0.29	-0.05	0.92	0.18	0.29	-0.16	0.39	Soddisf
849	7	-0.38	0.00	0.51	0.42	0.62	-0.37	0.00	0.16	Soddisf
940	3			-1.13	-0.18			-1.26	0.96	Soddisf
958	0									
961	4	-0.38		0.15		0.29	0.29		0.08	Soddisf
990	7	-0.47	0.21	0.21	0.50	0.18	0.56	0.28	0.14	Soddisf

Grafico 26: AZ²



16. Errori Quali-Quantitativi

Codice laboratorio	Principio attivo	concentrazione
663	Triflumuron	1.466 mg/kg

17. 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
3S22	vino	41	37	90

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

Tabella 24: confronto parametri comuni

Codice Test	Matrice	Parametri						
1998-1TF	kiwi			malation				
2S07	pesche			malation				
1S08	pere			malation				
1S09	kiwi		imazalil					
2S12	pesche				metamidofos			
1S13	kiwi					pyriproxifen		
2S18	zucche	ametocradin						
2S19	zucchine	ametocradin						
3S22	vino	ametocradin	imazalil	malation	metamidofos	pyriproxifen	sulfaxaflor	triflumizolo

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 25: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati

Codice Test	Parametri						
	Ametocradin	Imazalil	Malation	Metamidofos	Pyriproxifen	Sulfaxaflor	Triflumizolo
1998-1TF			90				
2S07			75				
1S08			88				
1S09		88					
2S12				96			
1S13					98		
2S18	94						
2S19	100						
3S22	94	97	97	100	95	97	94

Tabella 26: dettaglio risultati SSZ e AZ²

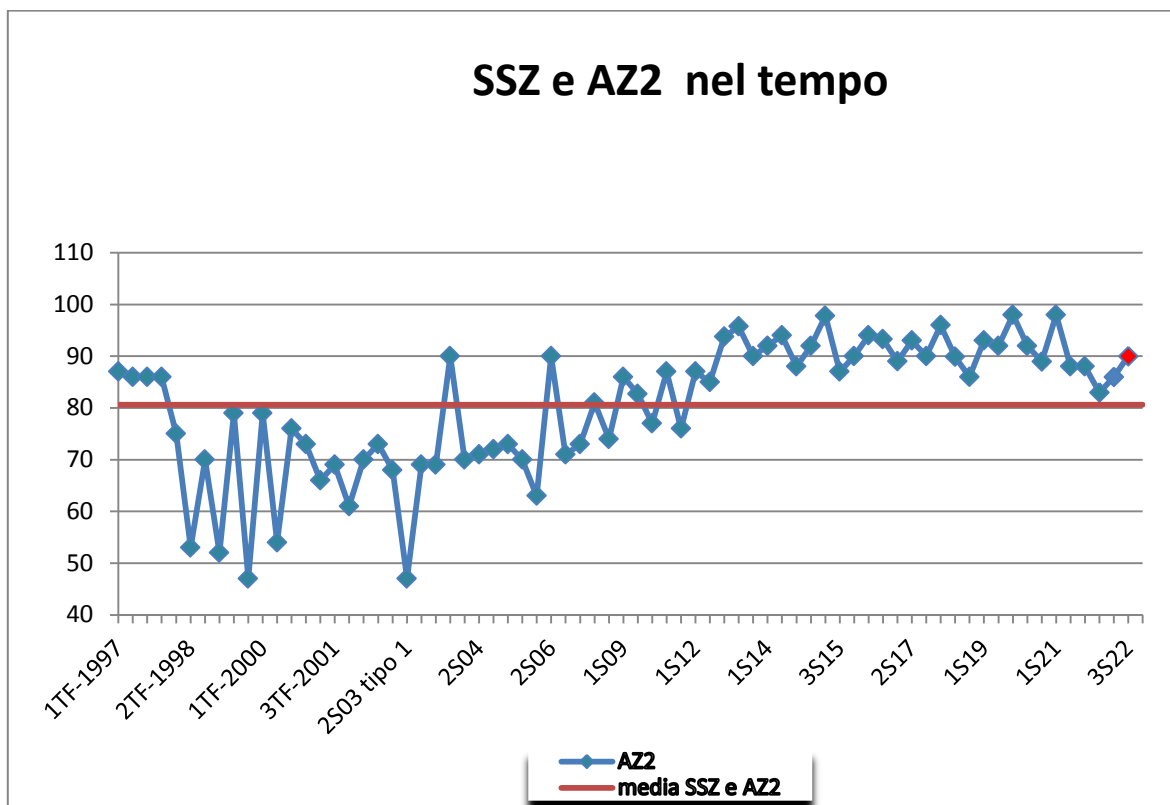
codice test	matrice	Lab. partecipanti	Lab con SSZ o AZ ² soddisf.	
		n°	n°	%
1TF-1997	mela	15	13	87
2TF-1997	fragola	21	18	86
3TF-1997	pesca	21	18	86
4TF-1997	arancia	22	19	86
1TF-1998	actinidia	28	21	75
2TF-1998	pomodoro	32	17	53
3TF-1998	pere	30	21	70
1TF-1999	actinidia	31	16	52
2TF-1999	zucchini	28	22	79
3TF-1999	pere	36	17	47
1TF-2000	pomodoro	42	33	79
2TF-2000	fragola	41	22	54
3TF-2000	mela	41	31	76
1TF-2001	actinidia	48	35	73
2TF-2001	fragola	47	31	66
3TF-2001	uva	51	35	69
1TF-2002	mela	59	36	61
2TF-2002	fragola	56	39	70
3TF-2002	albicocca (*)	56	41	73
1S03	actinidia	57	39	68
2S03 tipo 1	pomodoro (**)	19	7	47
2S03 tipo 2	pomodoro	21	11	69
2S03 tipo 3	pomodoro	19	11	69
3S03	pere	45	36	90
1S04	mela (***)	53	37	70
2S04	pere (i)	51	34	71
1S05	actinidia	49	33	72
2S05	fragola(ii)	56	40	73
3S05	albicocca(iii)	57	39	70
1S06	pere (iv)	52	33	63
2S06	pesca (v)	54	44	90
1S07	actinidia (vi)	54	37	71
2S07	pesca(vii)	59	41	73
1S08	pere	53	43	81
2S08	pomodoro (viii)	55	39	74
1S09	actinidia	53	44	86
2S09	prugne (ix)	53	43	83
1S10	actinidia (x)	53	36	77
2S10	pesche	53	45	87
1S11	pere	51	37	76
2S11	pesche	51	37	76
1S12	actinidia	52	45	87
2S12	pesche	54	45	85
1S13	actinidia	48	45	94
2S13	mele	50	45	96
3S13	pesche (xi)	49	43	90
1S14	cocomeri	48	43	92
2S14	actinidia	48	45	94
3S14	prugne	50	44	88
1S15	actinidia (xii)	51	46	92
2S15	actinidia	47	44	98
3S15	pomodoro	53	46	87
1S16	zucchini (xiii)	49	37	90
2S16	carote(xiv)	49	46	94
3S16	pere(xv)	47	42	93
1S17	mele	46	41	89
2S17	mele	41	38	93
3S17	cocomeri	50	45	90
1S18	spinaci	45	42	96
2S18	zucche	46	40	90
3S18	piselli senza baccello	49	42	86
1S19	zucche	46	42	95
2S19	zucchine	48	43	92
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
3S22	vino	41	37	90

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. tolilfluamide
- (vii): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. buprofezin
- (viii): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. etofenprox
- (ix): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. diazinone
- (x): con l'esclusione del parametro cipermetrina
- (xi): con l'esclusione del parametro clofentezina
- (xii): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. fenitroton
- (xiii): con l'esclusione dei parametri fenamifos e tolilfluamide
- (xiv): con l'esclusione del parametro pimetrozina
- (xv): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. 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.

18. 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 dellanorma ISO 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:

$$S_s \leq 0.3\sigma_{om} \quad (1)$$

con:

S_s = scarto tipo fra i campioni, calcolato come descritto al p.to B.3 della Norma ISO 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 della Norma ISO 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.

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

dove:

$u_{(X_{PT})}$: incertezza associata al valore assegnato per ogni analita

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

n: 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:

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

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

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

Qualora si riscontrasse che:

$$u_{(X_{PT})} < 0.3\sigma_{PT}$$

dove:

$\sigma_{(pt)}$: 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 $u(x_{pt})$:

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

dove:

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

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

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

$u_{(x_{pt})}$: 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 $n+1$ della serie se n è dispari, $n/2$ ed $n/2+1$ se $n+1$ è pari.

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

Valore Massimo (VM_{ARPAE}, VM_{Lab}): numero più grande ottenuto da PTP 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.

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

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

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

Varianza (V): quadrato della deviazione standard.

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

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

Tabella 3: Valori di riferimento Anderson Darling

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

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

Definizione operativa della statistica test di Anderson-Darling:

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

Lunghezza campione
Indice del campione ordinato
Valore della distribuzione teorica calcolato in corrispondenza dell' i -esimo valore campionario

dove:

n rappresenta la dimensione del campione;

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

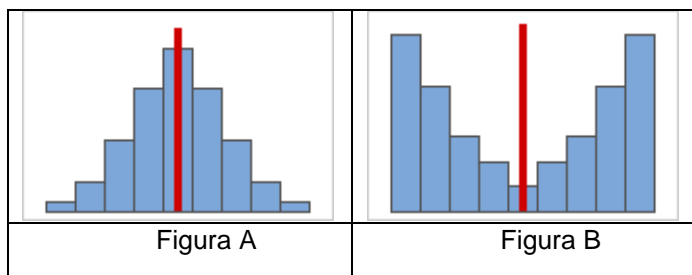
i rappresenta l'iesimo campione

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

P-Value: 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.

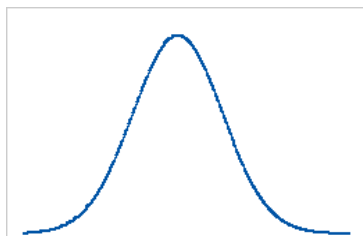


figura A

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.

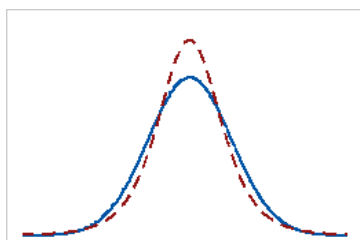


figura B

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.

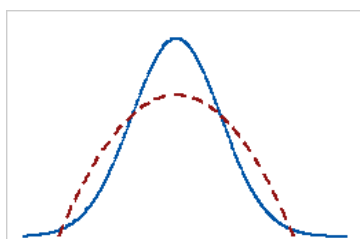


figura C

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.

19. 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.

20. 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.

21. Riferimenti

- UNI CEI ISO/IEC 17043:2010 requisiti generali per proficiency testing
- 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
Fonicamide
Florpirauxfen-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
Malation
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
Tauflualinate
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
