

PT Fitofarmaci: 1a sessione test prodotti fitosanitari anno 2023

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.....	5
2. Matrice.....	5
3. Verifica dell'eventuale presenza di residui di prodotti fitosanitari.....	6
4. Preparazione della matrice.....	6
5. Preparazione del bianco e relativo codice.....	6
6. Preparazione degli standards.....	6
7. Preparazione delle soluzioni per incrementare l'omogenato.....	6
8. Preparazione dei campioni incrementati e relativo codice.....	6
9. Conservazione dei bianchi e dei campioni incrementati.....	6
10. Consegna dei test al corriere.....	6
11. Ricevimento dei risultati.....	7
12. Verifica dell'omogeneità e della stabilità.....	11
13. Elenco delle sostanze attive, valore assegnato della concentrazione e deviazione standard.....	13
14. Valutazione adeguatezza del metodo.....	14
15. Errori grossolani ovvi.....	16
16. Errori Quali-Quantitativi.....	40
17. Confronto con altri test.....	41
18. Statistica.....	45
19. Appelli o Reclami.....	51
20. Oggetti residui.....	51
21. Riferimenti.....	51

Tabelle

Tabella 1: aspetti generali.....	5
Tabella 2: riassunto informazioni dai laboratori.....	7
Tabella 3: dati omogeneità.....	11
Tabella 4: verifica omogeneità.....	11
Tabella 5: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità.....	12
Tabella 6: verifica stabilità A.....	12
Tabella 7: verifica stabilità B.....	12
Tabella 8: valore assegnato della concentrazione, std dev = 25% e metodo di valutazione.....	13
Tabella 9: metodo di valutazione.....	13
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 Clotianidin (in mg/kg).....	17
Tabella 14: risultati Flufenoxuron (in mg/kg).....	20
Tabella 15: risultati Nitenpiram (in mg/kg).....	23
Tabella 16: risultati Penconazolo (in mg/kg).....	26
Tabella 17: risultati Propiconazolo (in mg/kg).....	29
Tabella 18: risultati Spiroxamina (in mg/kg).....	32
Tabella 19: risultati Triazofos (in mg/kg).....	35
Tabella 20: rappresentazione risultati attraverso z-score.....	38
Tabella 21: riassunto giudizi.....	38
Tabella 22: z – score e 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 tempo in ore	8
Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo.....	9
Grafico 3: Metodi di analisi	9
Grafico 4: confronto medie e incremento teorico.....	10
Grafico 5: Clotianidin	18
Grafico 6: Clotianidin	18
Grafico 7: Clotianidin - z-score	19
Grafico 8: Flufenoxuron.....	21
Grafico 9: Flufenoxuron.....	21
Grafico 10: Flufenoxuron – z'-score	22
Grafico11: Nitenpiram	24
Grafico12: Nitenpiram	24
Grafico 13: Nitenpiram -z-score	25
Grafico 14: Penconazolo	27
Grafico 15: Penconazolo	27
Grafico 16: Penconazolo - z-score	28
Grafico17: Propiconazolo.....	30
Grafico18: Propiconazolo.....	30
Grafico 19: Propiconazolo - z-score	31
Grafico 20: Spiroxamina.....	33
Grafico 21: Spiroxamina.....	33
Grafico 22: Spiroxamina –z-score	34
Grafico 23: Triazofos.....	36
Grafico 24: Triazofos.....	36
Grafico 25: Triazofos –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 (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 13528:2022, 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>	27/01/2023
<i>Data di consegna al corriere per la spedizione ai laboratori</i>	06/02/2023
<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>	44 pari al 100%
<i>Matrice utilizzata</i>	Vino
<i>Numero di sostanze attive nel test</i>	7
<i>Descrizione sostanze attive</i>	Clotianidin, Flufenoxuron, Nitenpiram, Penconazolo, Propiconazolo, Spiroxamina, Triazofos
<i>Livello di concentrazione</i>	Tabella 8: valore assegnato della concentrazione

Nel mese di gennaio 2023 è stato preparato il primo test sui prodotti fitosanitari dell'anno 2023. Il test è stato inviato a 44 laboratori.

1. Riservatezza

Per l'intera durata dello schema i laboratori vengono identificati solo ed esclusivamente tramite un codice numerico. I codici vengono attribuiti con un criterio casuale e comunicati al partecipante al momento della condivisione del Foglio di Google per la trasmissione dei risultati.

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

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

2. Matrice

La matrice utilizzata per la preparazione del test è stata: vino. Il prodotto, d'origine italiana, è stato acquistato interamente da un fornitore in Regione Emilia Romagna.

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

Dall'intera quantità della matrice, è stato ricavato un campione rappresentativo, sul quale si è ricercata l'eventuale presenza di residui. Non sono state rilevate sostanze attive ricomprese nell' Allegato 4 della I40901/PT.

4. Preparazione della matrice

Utilizzando il Mod. 1 della 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

La matrice, destinata alla preparazione dei "campioni bianchi", 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; è stata successivamente suddivisa in contenitori, su ognuno dei quali è stata posta un'etichetta riportante la dicitura: PT FITOFARMACI-CAMPIONE BIANCO, matrice VINO, codice 1S23.

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 con unità di formato pari a 0.01 mg; 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 4:"verifica omogeneità", Tabella 5: "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 1S23.

9. Conservazione dei bianchi e dei campioni incrementati

Prima di effettuare la spedizione i campioni sono stati congelati e conservati in freezer, ad una temperatura di $-15 \pm 5^{\circ}\text{C}$, almeno per una notte. Il controllo della temperatura avviene attraverso un sistema a rete di data logger, tarato e gestito nell'ambito del SGQ di ARP AE, 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 06/02/2023.

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 1S23 Fitofarmaci è stata individuata come “dead line” il 03/03/2023.

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 2: riassunto informazioni dai laboratori.

Tabella 2: 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	44				
			< 24	17	39
ottimo	43	98	24	23	52
buono	1	2	48	4	9
scarso			72	0	0
dato non fornito	0	0	> 72	0	0
			dato non fornito	0	0
moduli	44	100	risultati	44	100

METODI DI ANALISI		
	<i>n°</i>	%
campioni inviati	44	
EN 15662:2018	40	91
Ripartizione liquido:liquido	0	0
altro	4	9
Nessuno: non partecipo per le S.A	0	0
dato non fornito	0	0
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.

Nel Grafico 1: "numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore", nel Grafico 2: il dettaglio di quanto indicato in Tabella 2: "riassunto informazioni dai laboratori" e nel Grafico 3: "Metodi di analisi".

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

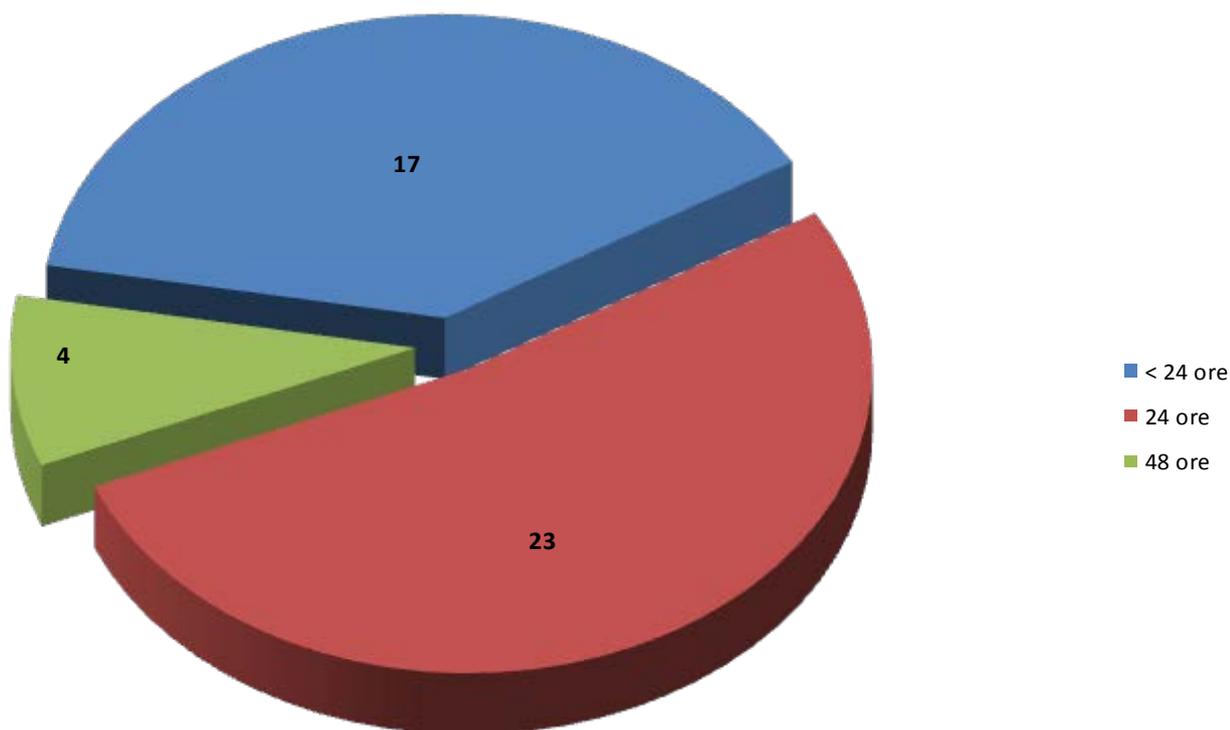


Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo

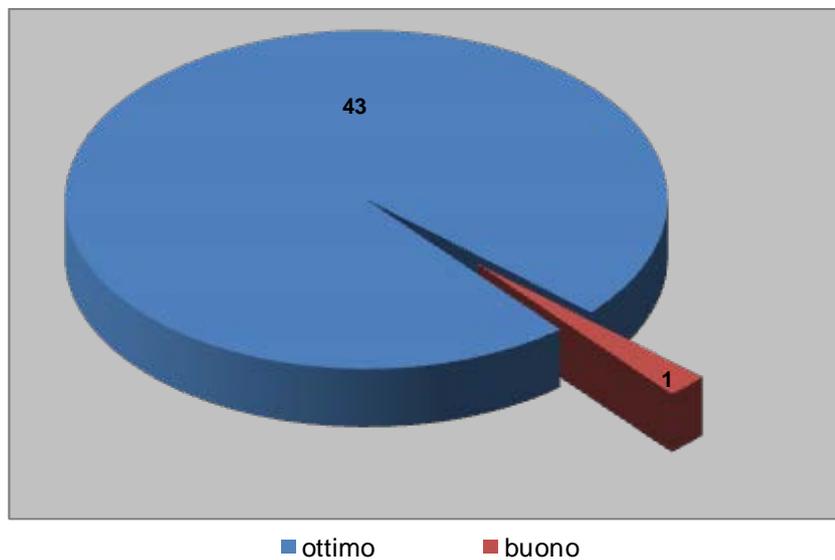


Grafico 3: Metodi di analisi

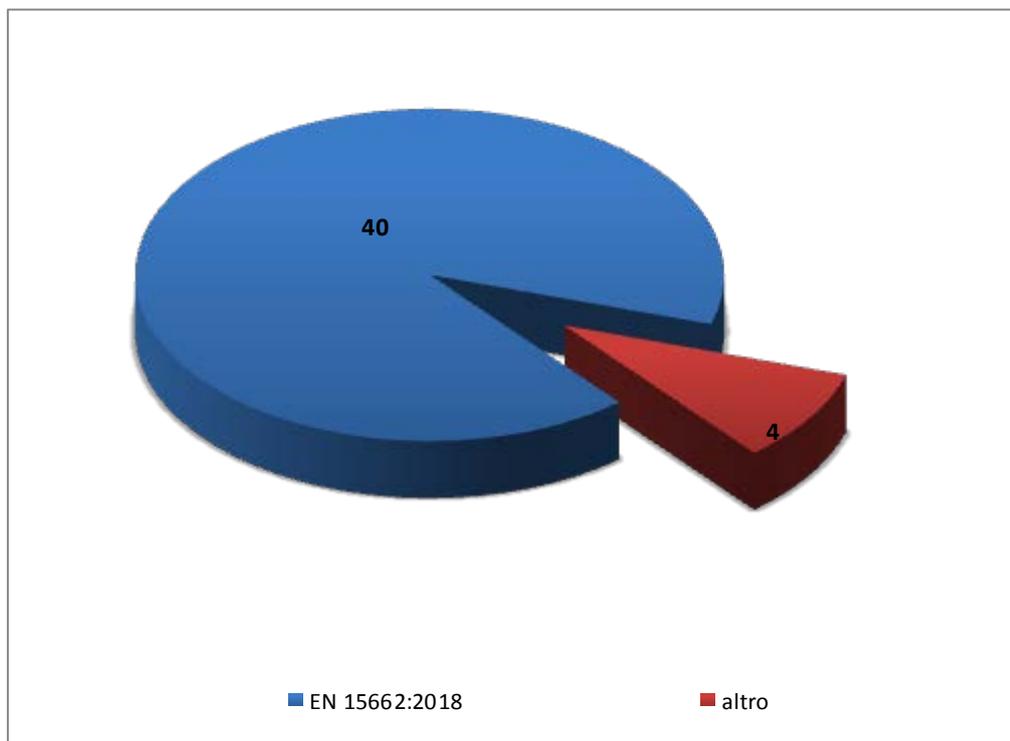
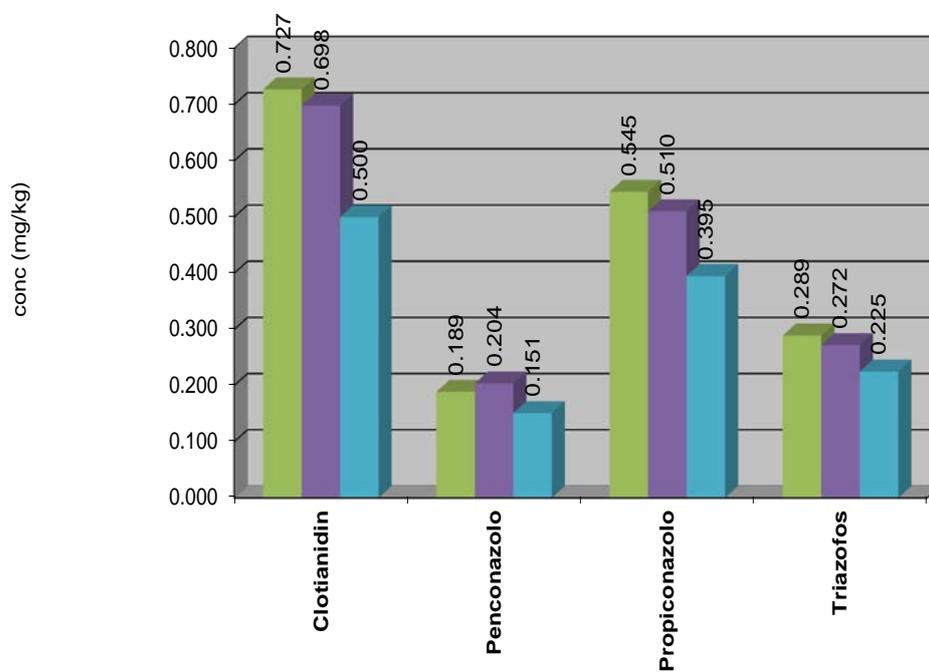
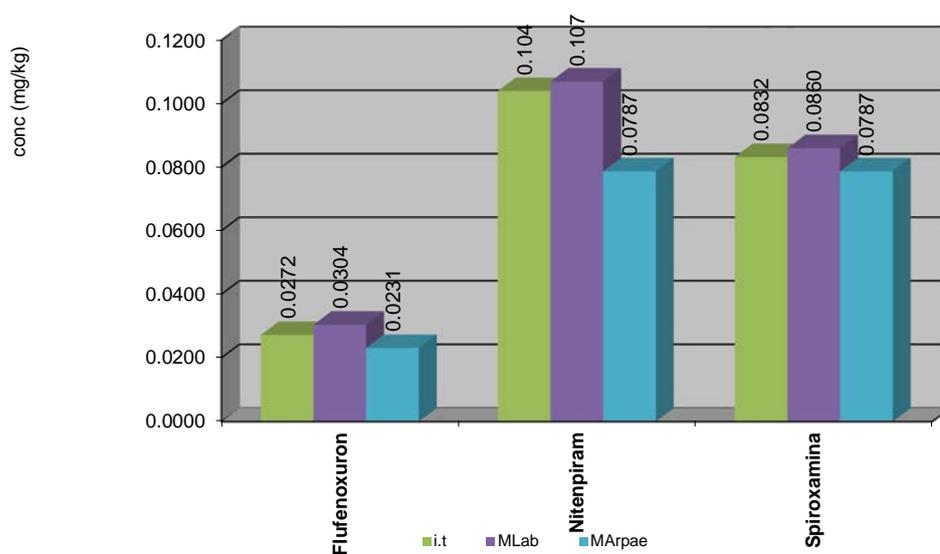


Grafico 4: confronto medie e incremento teorico



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 3: dati omogeneità

Descrizione p.a.	Clotianidin	Flufenoxuron	Nitenpiram	Penconazolo	Propiconazolo	Spiroxamina	Triazofos
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	0.727	0.0272	0.104	0.189	0.545	0.0832	0.289
ripet. 1.1	0.499	0.0234	0.0787	0.148	0.408	0.0679	0.224
ripet. 1.2	0.506	0.0254	0.0762	0.146	0.407	0.0836	0.225
ripet. 1.3	0.493	0.0228	0.0776	0.150	0.393	0.0816	0.225
ripet. 1.4	0.492	0.0226	0.0766	0.150	0.393	0.0811	0.221
ripet. 1.5	0.509	0.0230	0.0793	0.149	0.398	0.0658	0.228
ripet. 1.6	0.498	0.0220	0.0776	0.150	0.393	0.0815	0.224
ripet. 1.7	0.493	0.0219	0.0777	0.150	0.389	0.0793	0.224
ripet. 1.8	0.500	0.0224	0.0784	0.160	0.394	0.0840	0.225
ripet. 1.9	0.509	0.0231	0.0775	0.152	0.390	0.0814	0.231
ripet. 1.10	0.507	0.0227	0.0787	0.152	0.389	0.0840	0.229
ripet. 2.1	0.505	0.0238	0.0764	0.147	0.403	0.0829	0.228
ripet. 2.2	0.507	0.0246	0.0757	0.150	0.395	0.0655	0.222
ripet. 2.3	0.498	0.0230	0.0778	0.151	0.394	0.0816	0.223
ripet. 2.4	0.511	0.0220	0.0776	0.148	0.403	0.0833	0.226
ripet. 2.5	0.494	0.0234	0.0780	0.150	0.390	0.0798	0.224
ripet. 2.6	0.498	0.0237	0.0771	0.151	0.399	0.0817	0.220
ripet. 2.7	0.495	0.0232	0.0772	0.151	0.387	0.0808	0.222
ripet. 2.8	0.494	0.0228	0.0772	0.150	0.391	0.0807	0.224
ripet. 2.9	0.505	0.0222	0.0781	0.157	0.392	0.0664	0.226
ripet. 2.10	0.493	0.0241	0.0780	0.151	0.392	0.0807	0.225

Tabella 4: verifica omogeneità

Descrizione s.a.	Clotianidin	Flufenoxuron	Nitenpiram	Penconazolo	Propiconazolo	Spiroxamina	Triazofos
Media ARPAE (M_{arpae})	0.500	0.0231	0.0776	0.151	0.395	0.0787	0.225
Mediana (m_{arpae})	0.499	0.0230	0.0776	0.150	0.393	0.0813	0.225
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})	0.492	0.0219	0.0757	0.146	0.387	0.0655	0.220
valore massimo (VM_{arpae})	0.511	0.0254	0.0793	0.160	0.408	0.0840	0.231
dS_{arpae}	0.00643	0.0009	0.00089	0.00313	0.00607	0.00644	0.0027
dev. std. media (Sm_{arpae})	1.44E-03	2.01E-04	2.00E-04	7.01E-04	1.36E-03	1.44E-03	6.05E-04
Varianza	4.14E-05	8.08E-07	7.97E-07	9.82E-06	3.68E-05	4.15E-05	7.33E-06
Giustezza (Giu_{arpae})	-0.2267	-0.004	-0.027	-0.0387	-0.1500	-0.0045	-0.064

Tabella 5: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Descrizione s.a.	Clotianidin	Flufenoxuron	Nitenpiram	Penconazolo	Propiconazolo	Spiroxamina	Triazofos
S_w	0.00671	0.000666	0.000744	0.00275	0.00445	0.00708	0.00257
S_s	0.00	0.000620	0.000507	0.00155	0.00424	0.00	0.000876
σ_{omo}	0.0750	0.00347	0.0116	0.0226	0.0593	0.0118	0.0337
Valore di controllo	0.0225	0.00104	0.00349	0.00678	0.0178	0.00354	0.0101
$S_g \leq 0,3\sigma_{oml}$	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 calcolato come descritto al p.to B3 della Norma ISO 13528:2022

σ_{omo} : 0,15 x valore medio dell'omogeneità

Valore di controllo: 0,3 x σ_{omo}

Tabella 6: 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	$ M_1 - M_2 $	σ	giudizio
Clotianidin	0.482	0.482	0.482	0.472	0.472	0.472	1.00E-02	0.174	Pass
Flufenoxuron	0.0235	0.0225	0.02	0.0218	0.0239	0.02	1.50E-04	0.00760	Pass
Nitenpiram	0.0876	0.0859	0.0868	0.0837	0.0850	0.0844	2.40E-03	0.0267	Pass
Penconazolo	0.152	0.154	0.1530	0.145	0.147	0.1460	7.00E-03	0.0510	Pass
Propiconazolo	0.378	0.385	0.3815	0.375	0.387	0.3810	5.00E-04	0.128	Pass
Spiroxamina	0.0638	0.0632	0.0635	0.0607	0.0623	0.0615	2.00E-03	0.0215	Pass
Triazofos	0.194	0.193	0.194	0.191	0.188	0.190	4.00E-03	0.0680	Pass

Note: giorno 1 = giorno della spedizione

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

Tabella 7: 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	$ M_1 - M_3 $	σ	giudizio
Clotianidin	0.482	0.482	0.482	0.506	0.492	0.499	1.70E-02	0.174	Pass
Flufenoxuron	0.0235	0.0225	0.0230	0.0220	0.0212	0.02	1.40E-03	0.00760	Pass
Nitenpiram	0.0876	0.0859	0.0868	0.0846	0.0854	0.0850	1.75E-03	0.0267	Pass
Penconazolo	0.1520	0.1540	0.1530	0.154	0.152	0.1530	0.00E+00	0.0510	Pass
Propiconazolo	0.3780	0.3850	0.3815	0.390	0.390	0.3900	8.50E-03	0.128	Pass
Spiroxamina	0.0638	0.0632	0.0635	0.0627	0.0621	0.0624	1.10E-03	0.0215	Pass
Triazofos	0.194	0.193	0.194	0.198	0.201	0.200	6.00E-03	0.0680	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 piu' delle seguenti condizioni: omogeneità, stabilità, relazione fra σ_{PT} ed incertezza $u_{(xPT)}$.

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

Tabella 8: 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>$u_{(xPT)}$</i>	<i>$u_{(xPT)} < 0.3\sigma_{PT}$</i>
Clotianidin	0.698	0.174	0.0197	si
Flufenoxuron	0.0304	0.00760	9.00E-04	si
Nitenpiram	0.107	0.0267	3.00E-03	si
Penconazolo	0.204	0.0510	4.40E-03	si
Propiconazolo	0.510	0.128	0.0168	si
Spiroxamina	0.0860	0.0215	1.70E-03	si
Triazofos	0.272	0.0680	9.80E-03	si

Tabella 9: metodo di valutazione

<i>parametri</i>	<i>omogeneità</i>	<i>stabilità</i>	<i>$u_{(xPT)} > 0.3\sigma_{PT}$</i>	<i>metodo di valutazione</i>
Clotianidin	Pass	Pass	Pass	z-score
Flufenoxuron	Pass	Pass	Pass	z-score
Nitenpiram	Pass	Pass	Pass	z-score
Penconazolo	Pass	Pass	Pass	z-score
Propiconazolo	Pass	Pass	Pass	z-score
Spiroxamina	Pass	Pass	Pass	z-score
Triazofos	Pass	Pass	Pass	z-score

14. Valutazione adeguatezza del metodo

In conformità al punto B1.1 della norma ISO 13528:2022, 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)	$S_{rval\ ARPAE}$	$\frac{S_{rval\ ARPAE}}{\sigma_{PT}}$	Valutazione
Clotianidin	0.698	0.00247	0.01	sì
Flufenoxuron	0.0304	0.00229	0.30	sì
Nitenpiram	0.107	0.00913	0.34	sì
Penconazolo	0.204	0.00663	0.13	sì
Propiconazolo	0.510	0.00383	0.03	sì
Spiroxamina	0.0860	0.00388	0.18	sì
Triazofos	0.272	0.00461	0.07	sì

Tabella 11: risultati dai laboratori in mg/kg

Descrizione p.a.	Clotianidin	Flufenoxuron	Nitenpiram	Penconazolo	Propiconazolo	Spiroxamina	Triazofos
23	0.806	0.036	0.120	0.215	0.603	0.087	0.345
56	0.55	0.03	0.1	0.15	0.42	0.08	0.22
64	0.6	0.021	0.14	0.19	0.55	0.08	0.28
79	0.62	0.033	0.102	0.19	0.46	0.095	0.24
125	0.670	0.030	0.100	0.200	0.500	0.085	0.300
139	0.71	0.025	0.11	0.198	0.58	0.08	0.288
140	0.82	ND	ND	0.2	ND	0.1	ND
183	0.884	0.0306	0.119	0.236	0.620	0.0880	0.312
190	0.76	0.032	0.112	0.206	0.545	0.09	0.295
197	0.620	0.030	ND	0.185	0.410	0.085	0.220
199	0.605	0.03	0.121	0.199	0.477	0.07	0.214
236	0.647	0.011	ND	0.181	0.384	ND	ND
241	0.72	0.028	ND	0.23	0.55	0.093	0.27
314	0.63	0.03	0.09	0.2	0.42	0.09	0.23
331	0.072	0.041	ND	0.201	0.58	ND	ND
363	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
371	0.698	0.026	ND	0.203	0.503	0.083	0.263
391	0.593	0.024	0.087	0.2	0.473	0.087	0.259
398	ND	0.04	ND	0.17	0.42	0.06	ND
440	0.704	0.031	0.106	0.2	0.517	0.086	0.312
449	0.662	0.028	0.095	0.195	0.542	0.097	0.272
473	0.636	0.031	0.105	0.199	0.491	0.098	0.294
499	0.78	0.028	0.1	0.2	0.48	0.09	0.24
503	ND	ND	ND	0.95	0.46	ND	ND
546	0.718	0.026	0.104	0.229	0.537	0.085	0.208
550	0.673	0.025	0.102	0.214	0.513	0.082	0.262
566	0.57	0.029	0.089	0.165	0.426	0.075	0.21
569	0.688	0.03	0.101	0.189	0.495	0.075	0.266
594	ND	ND	ND	0.279	0.582	ND	ND
604	0.6428	0.046	0.1221	0.2147	0.6417	0.098	NR
625	0.74	ND	ND	0.17	0.5	ND	ND
646	2.3	0.19	0.8	1.8	3.7	0.88	0.99
699	0.62	0.028	0.112	0.174	0.42	0.085	0.26
726	0.68	0.03	0.09	0.2	0.42	0.07	0.23
733	0.500	0.038	0.089	0.197	0.364	0.077	0.265
790	0.748	0.036	0.109	0.216	0.553	0.088	0.293
796	0.81	0.03	0.11	0.22	0.57	0.07	0.3
821	0.69	0.033	0.11	0.205	0.43	0.091	0.23
878	0.81	0.037	0.14	0.23	0.64	0.088	0.65
917	0.647	0.030	0.103	0.214	0.500	0.090	0.297
926	0.791	ND	0.099	0.220	0.606	0.082	0.295
946	0.818	0.039	0.111	0.153	0.415	0.082	0.21
968	0.8	0.032	0.13	0.22	0.54	0.1	0.32
995	ND	0.016	ND	0.343	0.847	0.098	0.565

15. Errori grossolani ovvi

Non sono presenti valori corrispondenti ad errori grossolani ovvi.

Tabella 12: statistica risultati ricevuti dai laboratori

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

Statistica	Clotianidin	Flufenoxuron	Nitenpiram	Penconazolo	Propiconazolo	Spiroxamina	Triazofos
Media Robusta	0.698	0.0304	0.107	0.204	0.510	0.0860	0.272
Mediana (m_{Lab})	0.694	0.0308	0.107	0.204	0.510	0.0863	0.272
num. misure (n)	39	38	32	43	42	38	35
gradi di libertà (gdl)	38	37	31	42	41	37	34
n° lab. con nr	0	0	0	0	0	0	1
n° lab. con nd	5	6	12	1	2	6	8
valore minimo (vm_{Lab})	0.072	0.011	0.087	0.15	0.364	0.06	0.208
valore massimo (VM_{Lab})	2.3	0.19	0.8	1.8	3.7	0.88	0.99
ds robusta	0.0970	0.00430	0.0134	0.0230	0.0871	0.00840	0.0464
Std dev 25%	0.174	0.00760	0.0267	0.0510	0.128	0.0215	0.0680
Incertezza ($u_{(XPT)}$)	0.0197	9.00E-04	3.00E-03	4.40E-03	0.0168	1.70E-03	9.80E-03
dev. std. media (Sm_{Lab})	4.66E-02	4.33E-03	2.18E-02	4.08E-02	7.71E-02	2.10E-02	2.51E-02
Varianza	8.48E-02	7.13E-04	1.52E-02	7.18E-02	2.50E-01	1.67E-02	2.20E-02
Giustezza (Giu_{Lab})	-3.34E-02	3.58E-03	3.12E-03	1.48E-02	-3.47E-02	3.05E-03	-1.68E-02

Analisi statistica dei dati per parametro

Tabella 13: risultati Clotianidin (in mg/kg)

codice laboratorio	Clotianidin
23	0.806
56	0.55
64	0.6
79	0.62
125	0.670
139	0.71
140	0.82
183	0.884
190	0.76
197	0.620
199	0.605
236	0.647
241	0.72
314	0.63
331	0.072
363	ND
371	0.698
391	0.593
398	ND
440	0.704
449	0.662
473	0.636
499	0.78
503	ND
546	0.718
550	0.673
566	0.57
569	0.688
594	ND
604	0.6428
625	0.74
646	2.3
699	0.62
726	0.68
733	0.500
790	0.748
796	0.81
821	0.69
878	0.81
917	0.647
926	0.791
946	0.818
968	0.8
995	ND

Grafico 5: Clotianidin

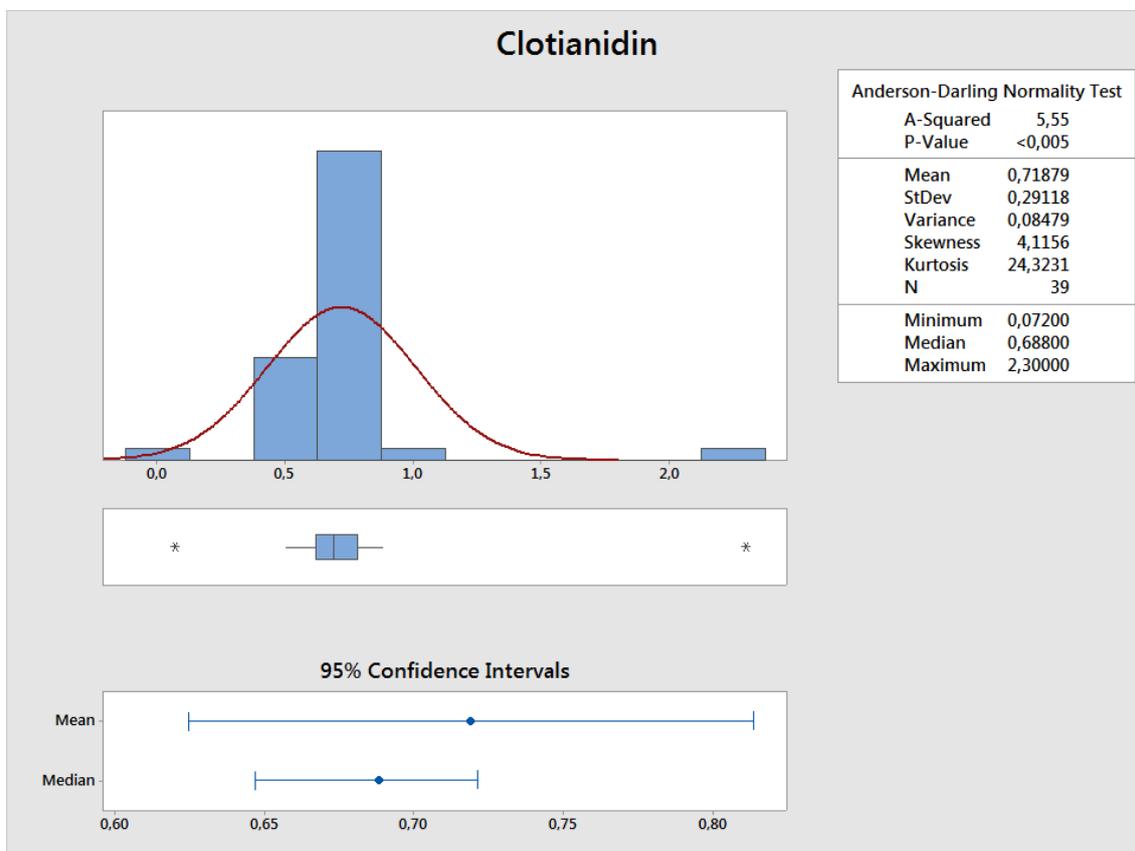


Grafico 6: Clotianidin

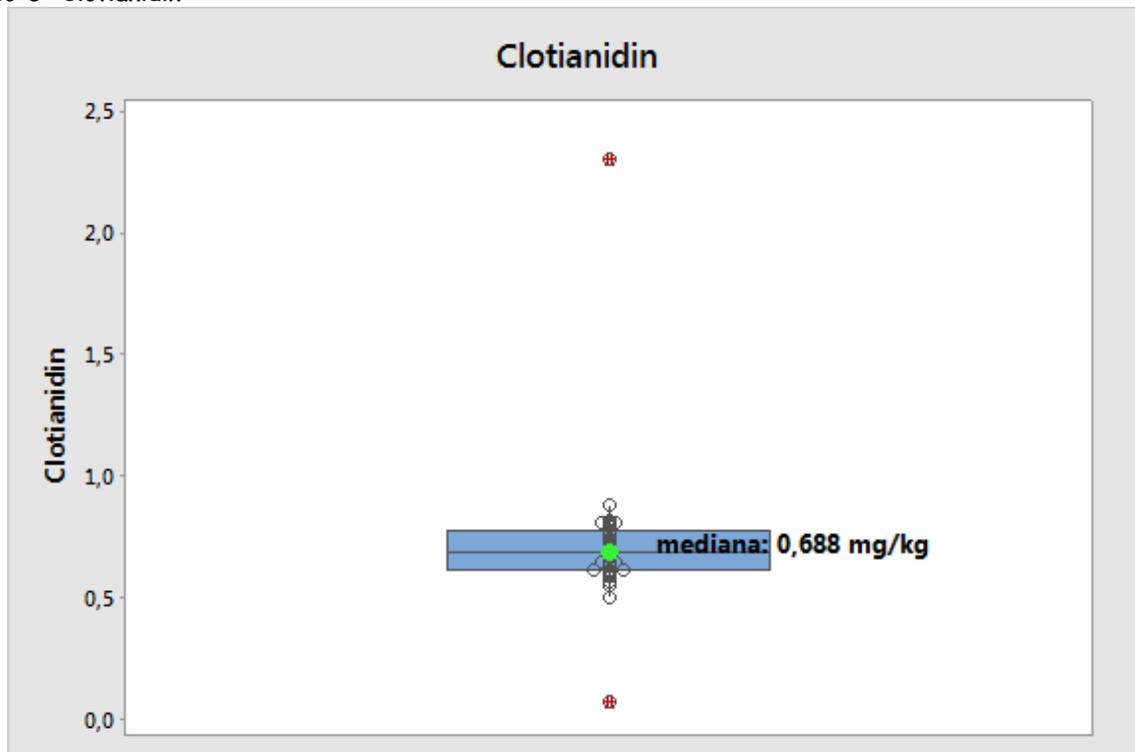


Grafico 7: Clotianidin - z-score

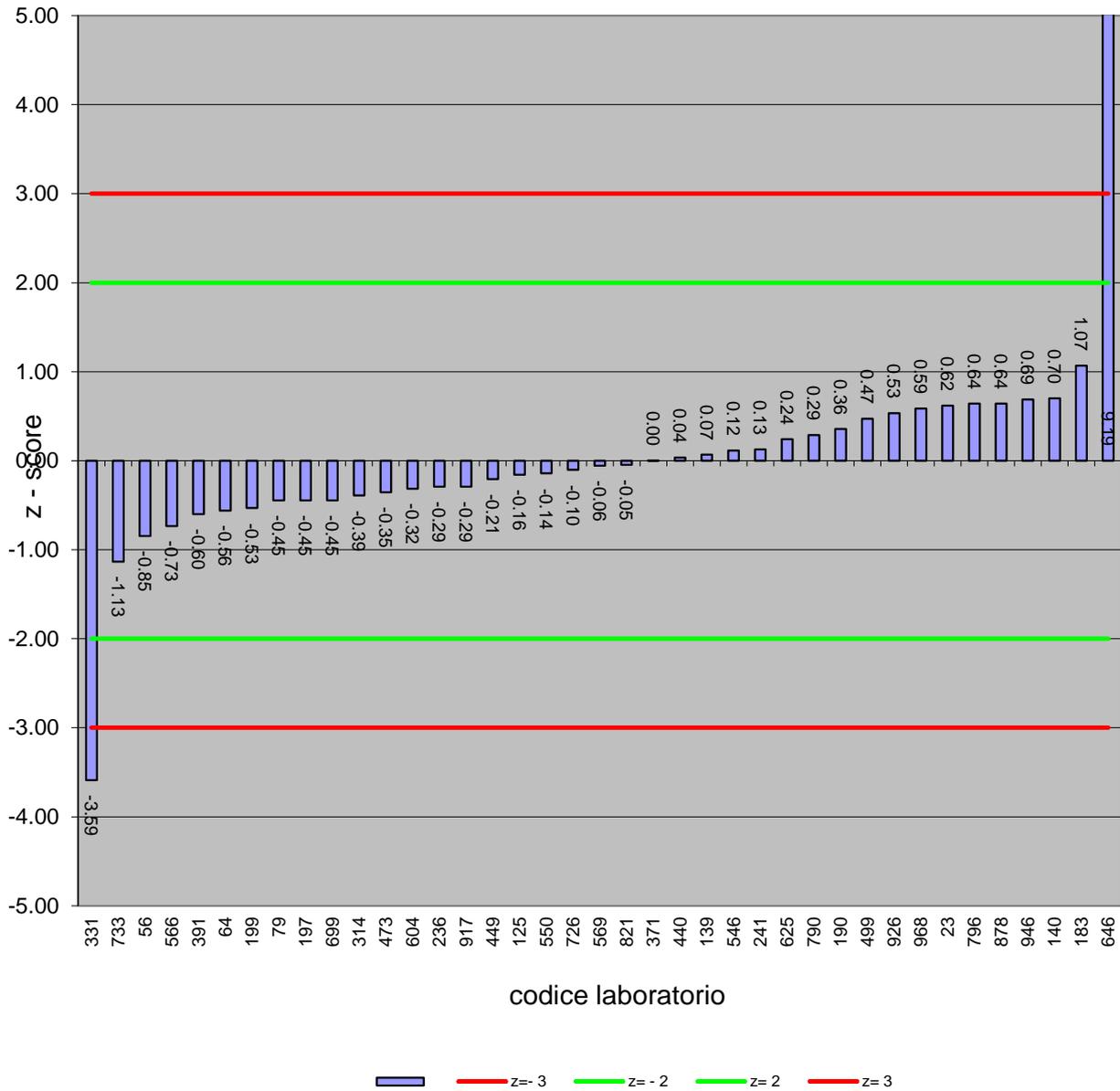


Tabella 14: risultati Flufenoxuron (in mg/kg)

codice laboratorio	Flufenoxuron
23	0.036
56	0.03
64	0.021
79	0.033
125	0.030
139	0.025
140	ND
183	0.0306
190	0.032
197	0.030
199	0.03
236	0.011
241	0.028
314	0.03
331	0.041
363	ND
371	0.026
391	0.024
398	0.04
440	0.031
449	0.028
473	0.031
499	0.028
503	ND
546	0.026
550	0.025
566	0.029
569	0.03
594	ND
604	0.046
625	ND
646	0.19
699	0.028
726	0.03
733	0.038
790	0.036
796	0.03
821	0.033
878	0.037
917	0.030
926	ND
946	0.039
968	0.032
995	0.016

Grafico 8: Flufenoxuron

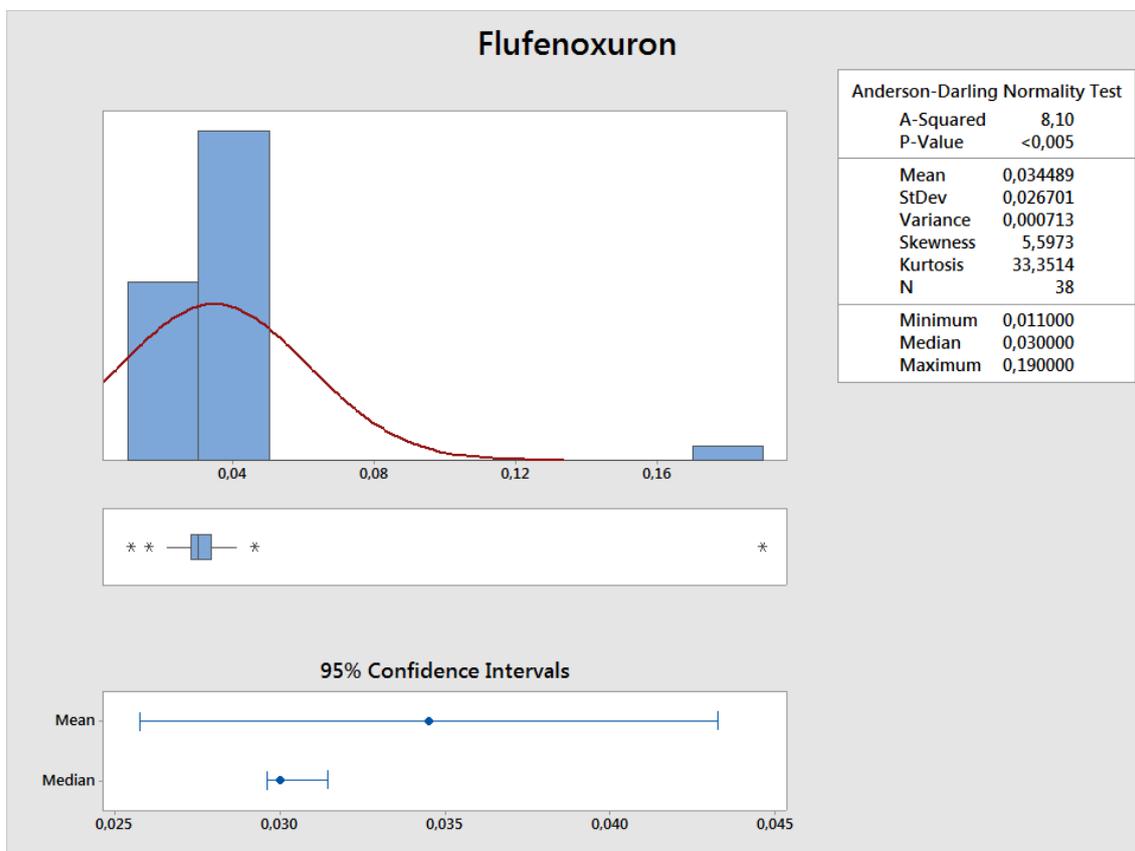


Grafico 9: Flufenoxuron

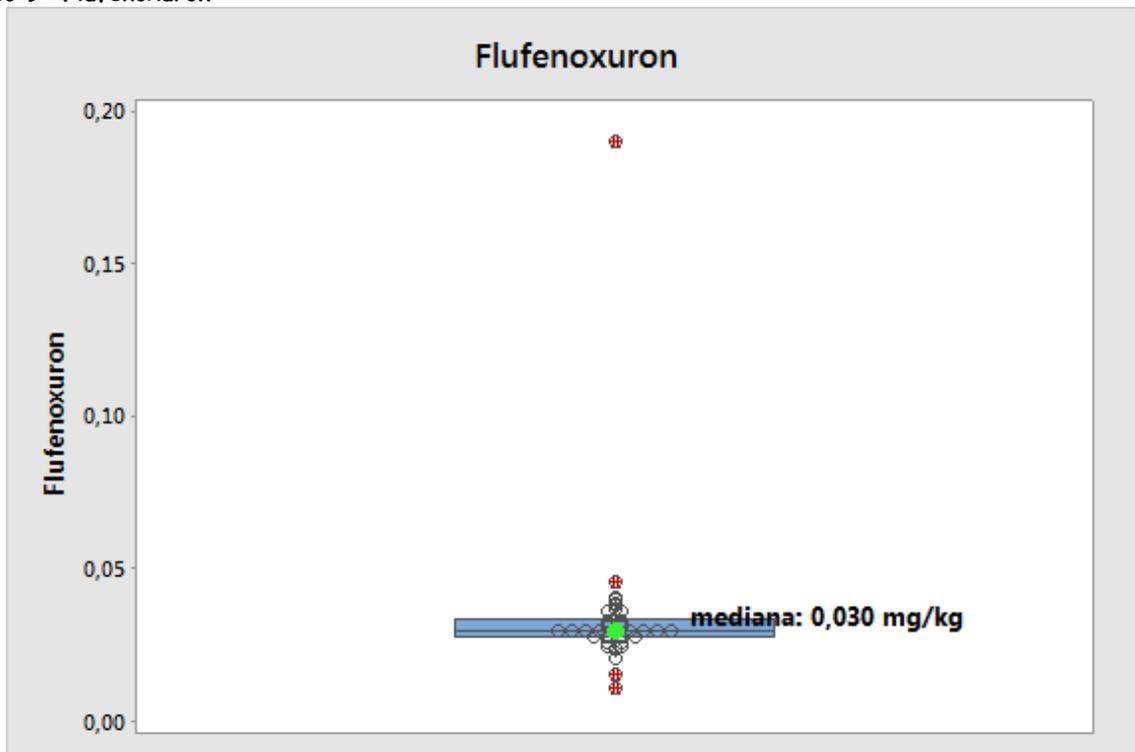


Grafico 10: Flufenoxuron - z'-score

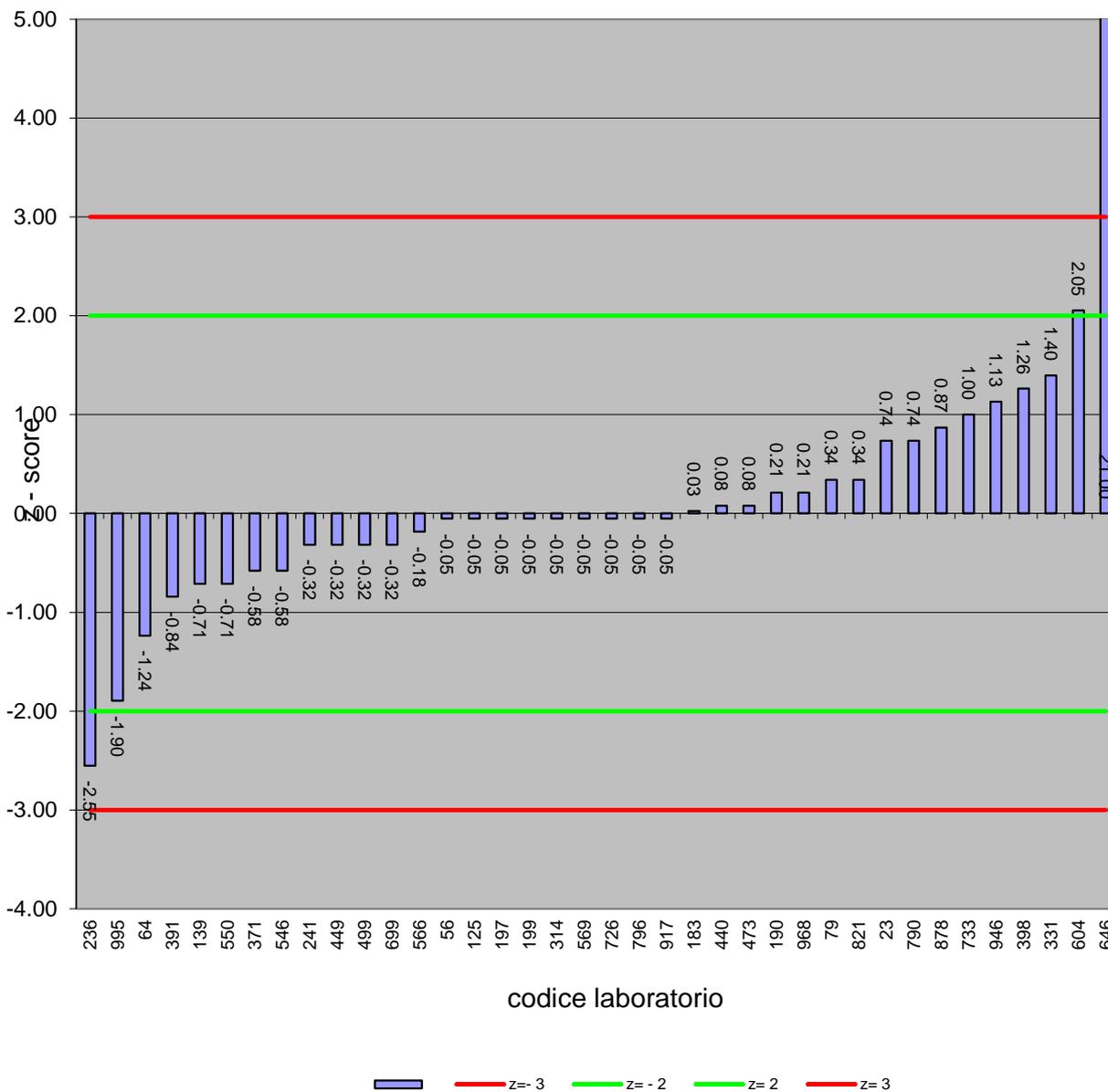


Tabella 15: risultati Nitenpiram (in mg/kg)

codice laboratorio	Nitenpiram
23	0.120
56	0.1
64	0.14
79	0.102
125	0.100
139	0.11
140	ND
183	0.119
190	0.112
197	ND
199	0.121
236	ND
241	ND
314	0.09
331	ND
363	ND
371	ND
391	0.087
398	ND
440	0.106
449	0.095
473	0.105
499	0.1
503	ND
546	0.104
550	0.102
566	0.089
569	0.101
594	ND
604	0.1221
625	ND
646	0.8
699	0.112
726	0.09
733	0.089
790	0.109
796	0.11
821	0.11
878	0.14
917	0.103
926	0.099
946	0.111
968	0.13
995	ND

Grafico11: Nitenpiram

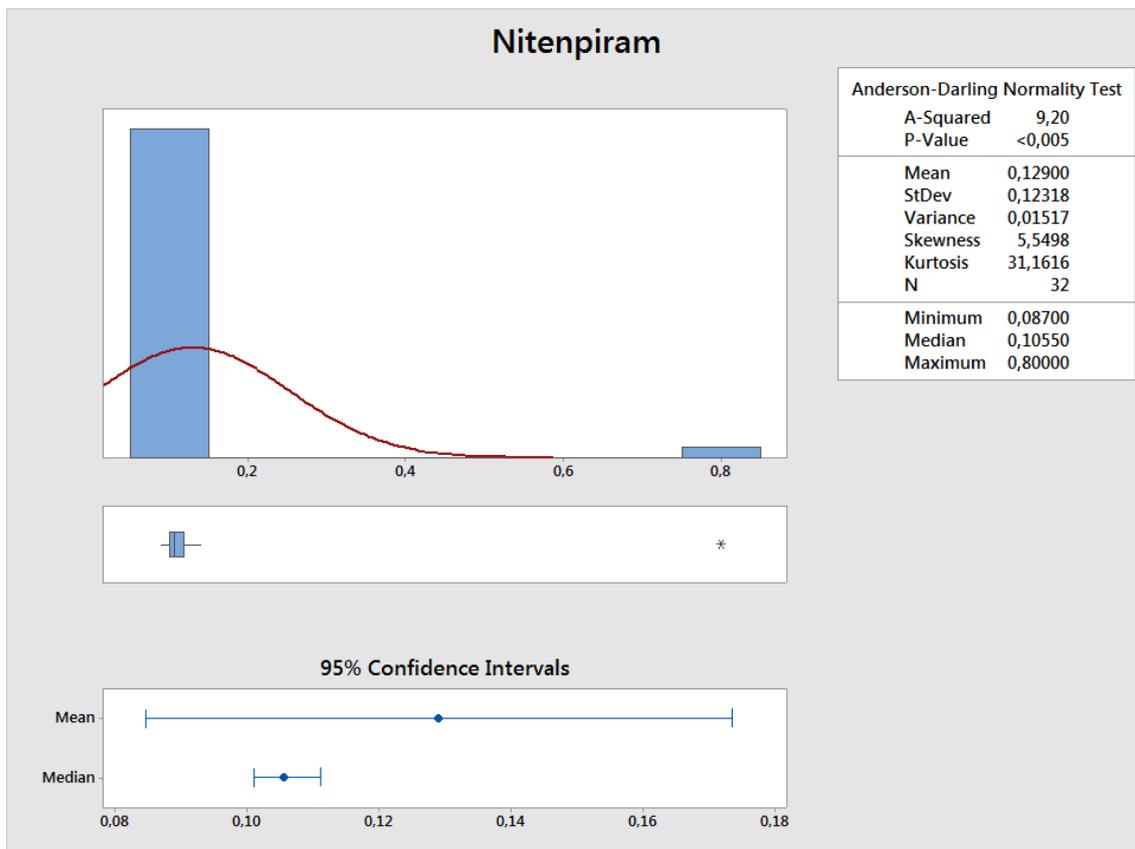


Grafico12: Nitenpiram

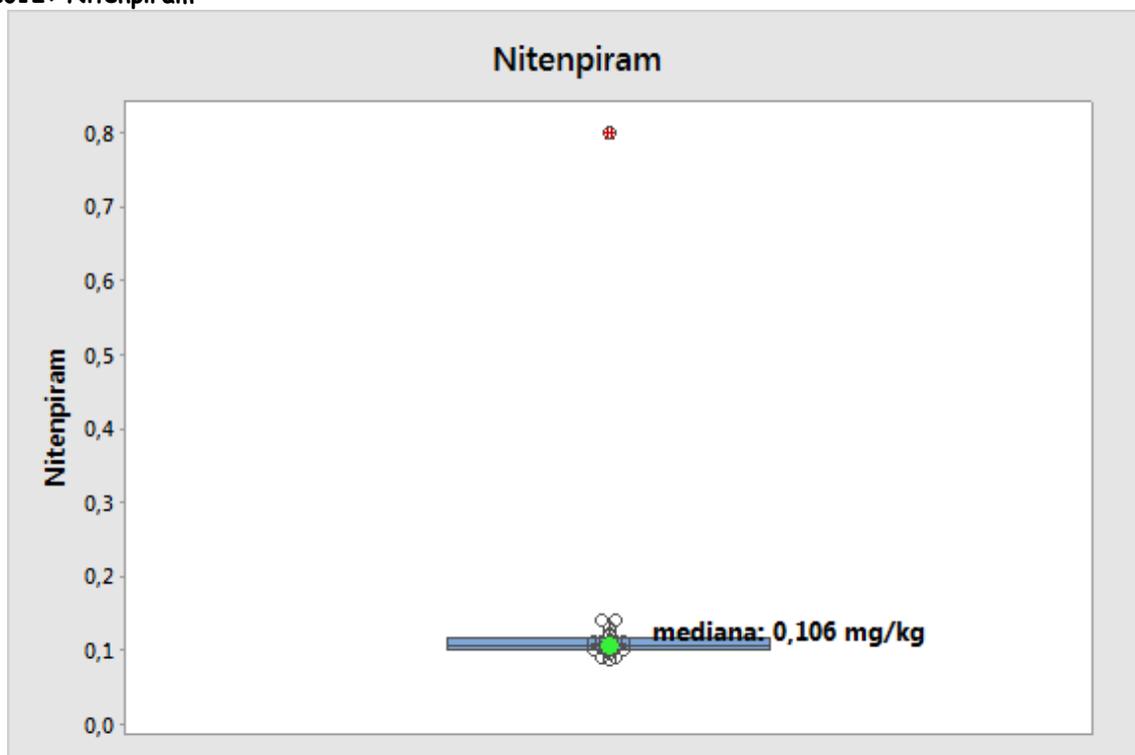


Grafico 13: Nitenpiram -z-score

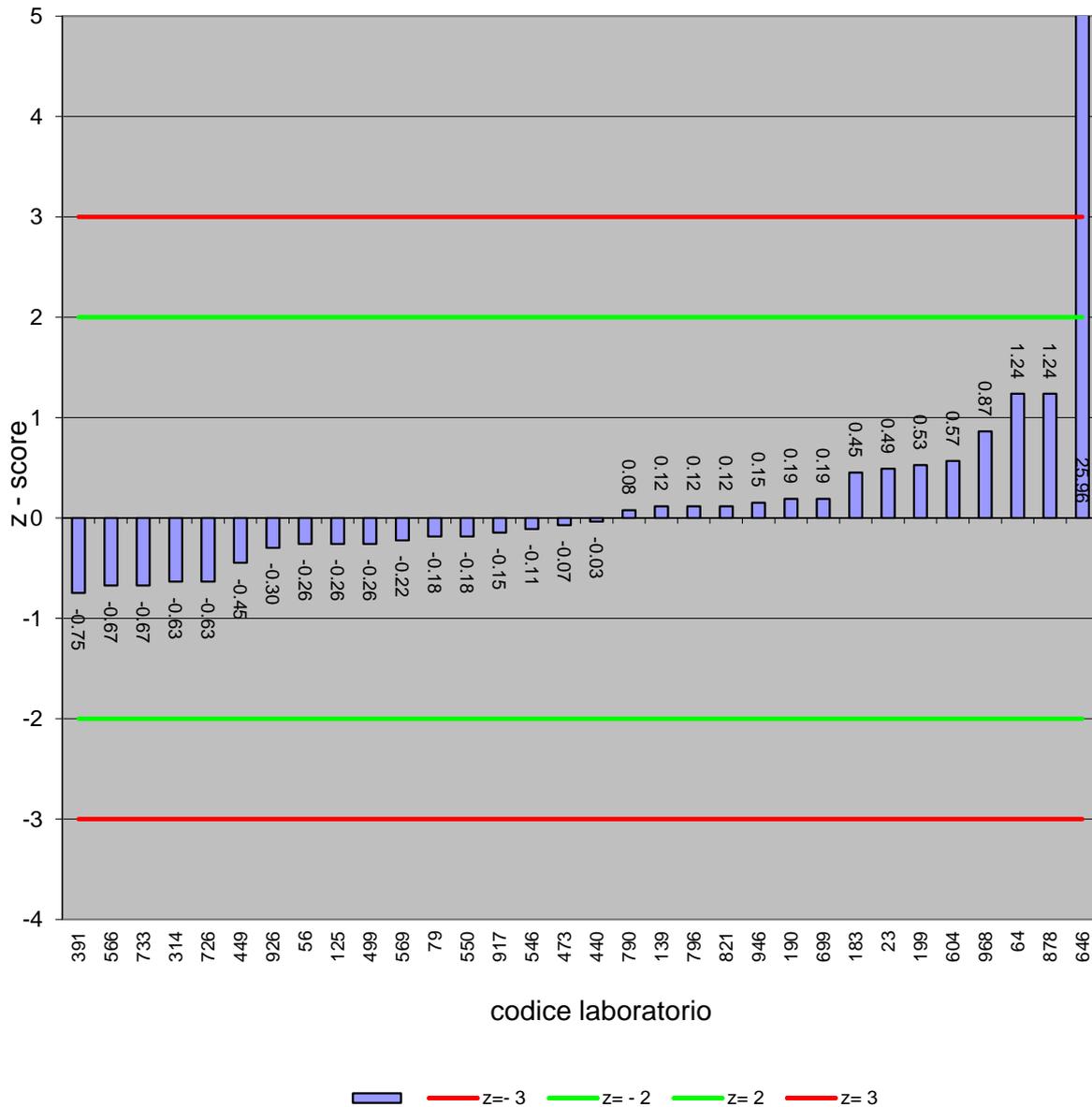


Tabella 16: risultati Penconazolo (in mg/kg)

codice laboratorio	Penconazolo
23	0.215
56	0.15
64	0.19
79	0.19
125	0.200
139	0.198
140	0.2
183	0.236
190	0.206
197	0.185
199	0.199
236	0.181
241	0.23
314	0.2
331	0.201
363	ND
371	0.203
391	0.2
398	0.17
440	0.2
449	0.195
473	0.199
499	0.2
503	0.95
546	0.229
550	0.214
566	0.165
569	0.189
594	0.279
604	0.2147
625	0.17
646	1.8
699	0.174
726	0.2
733	0.197
790	0.216
796	0.22
821	0.205
878	0.23
917	0.214
926	0.220
946	0.153
968	0.22
995	0.343

Grafico 14: Penconazolo

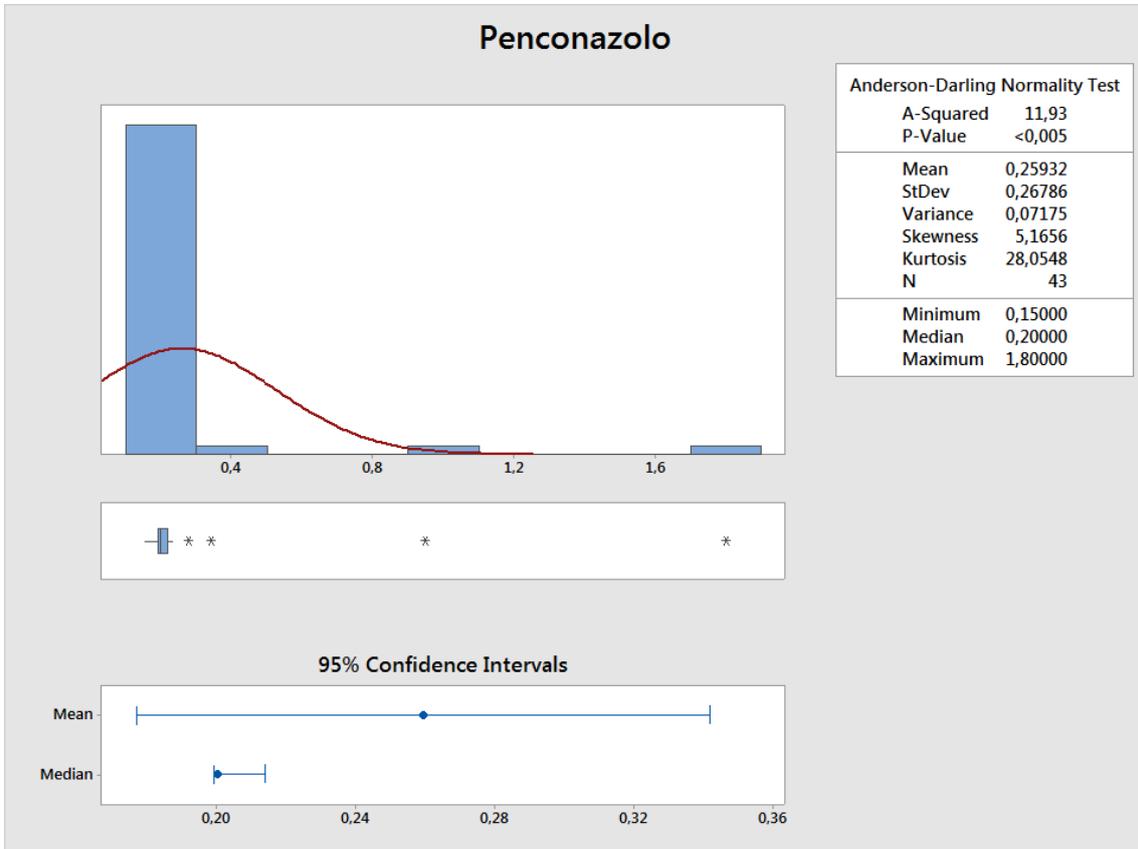


Grafico 15: Penconazolo

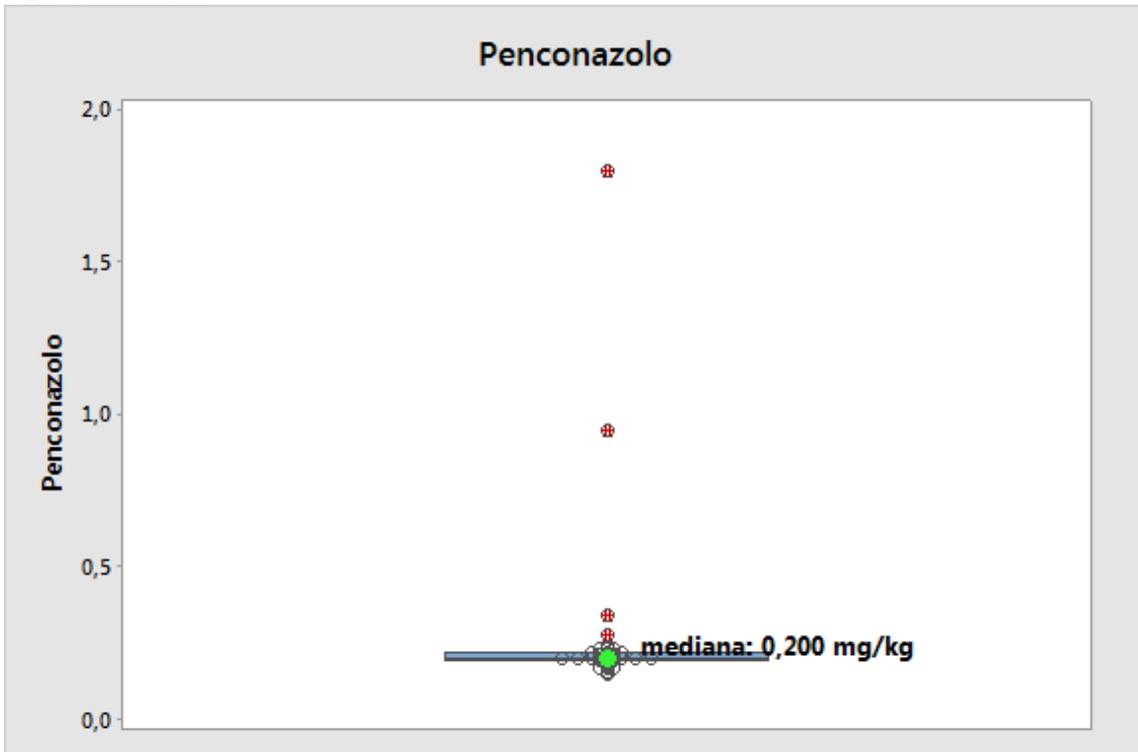


Grafico 16: Penconazolo - z-score

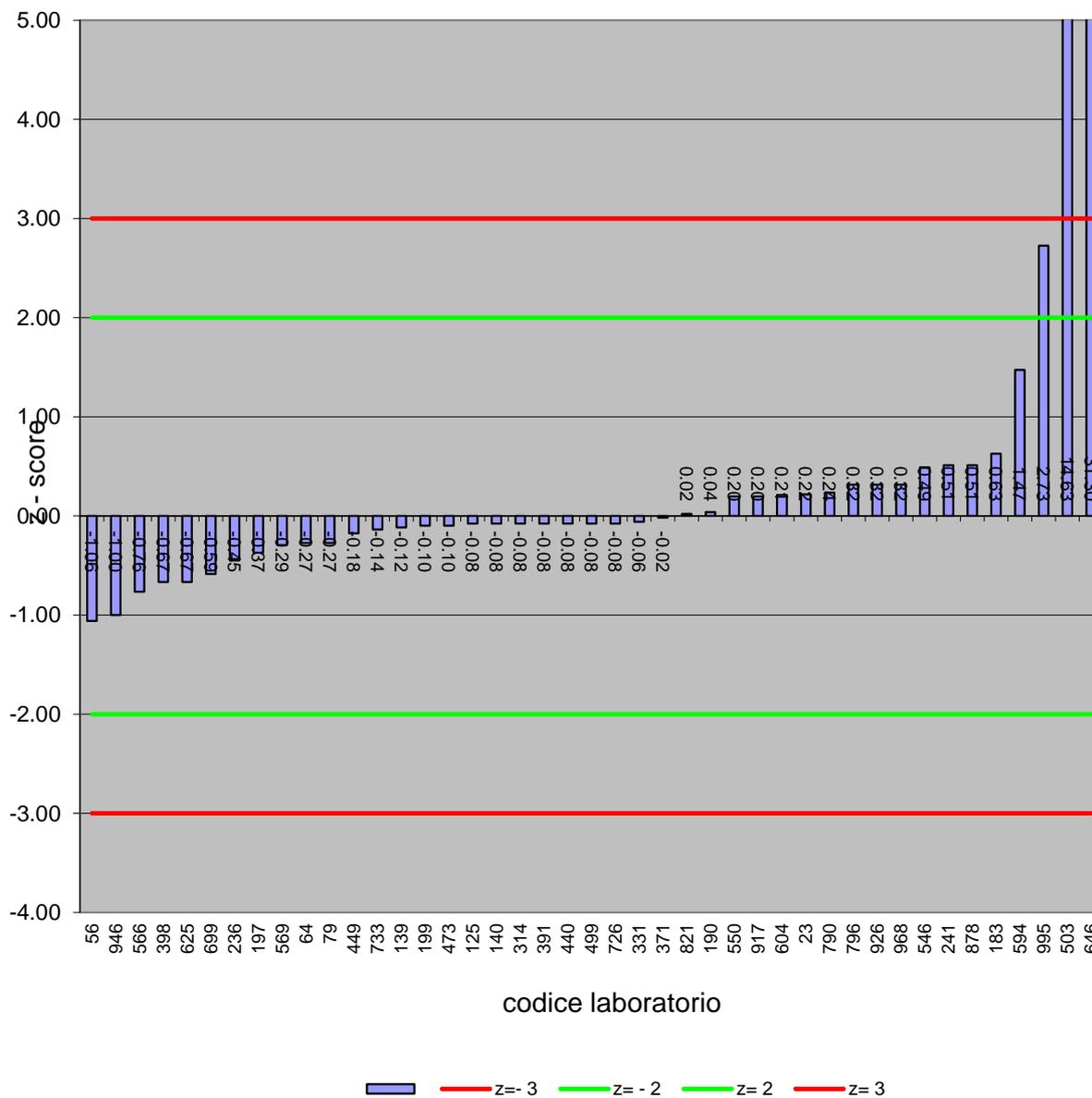


Tabella 17: risultati Propiconazolo (in mg/kg)

codice laboratorio	Propiconazolo
23	0.603
56	0.42
64	0.55
79	0.46
125	0.500
139	0.58
140	ND
183	0.620
190	0.545
197	0.410
199	0.477
236	0.384
241	0.55
314	0.42
331	0.58
363	ND
371	0.503
391	0.473
398	0.42
440	0.517
449	0.542
473	0.491
499	0.48
503	0.46
546	0.537
550	0.513
566	0.426
569	0.495
594	0.582
604	0.6417
625	0.5
646	3.7
699	0.42
726	0.42
733	0.364
790	0.553
796	0.57
821	0.43
878	0.64
917	0.500
926	0.606
946	0.415
968	0.54
995	0.847

Grafico17: Propiconazolo

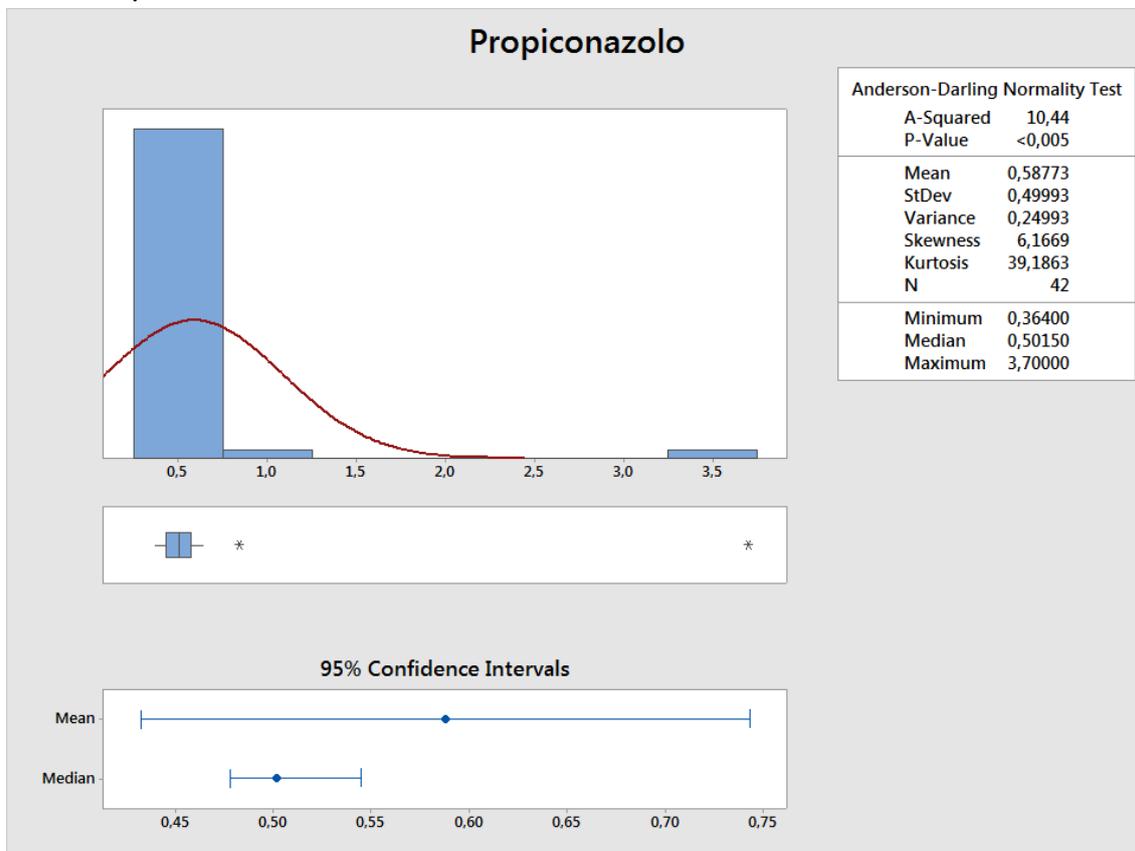


Grafico18: Propiconazolo

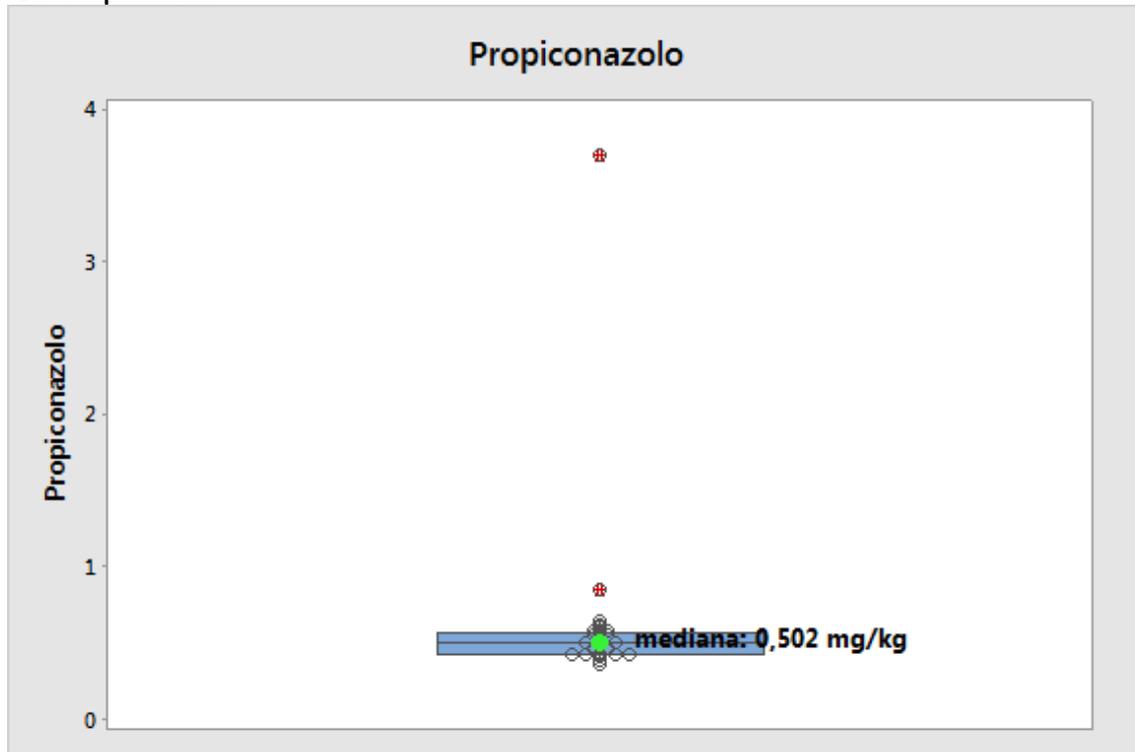


Grafico 19: Propiconazolo - z-score

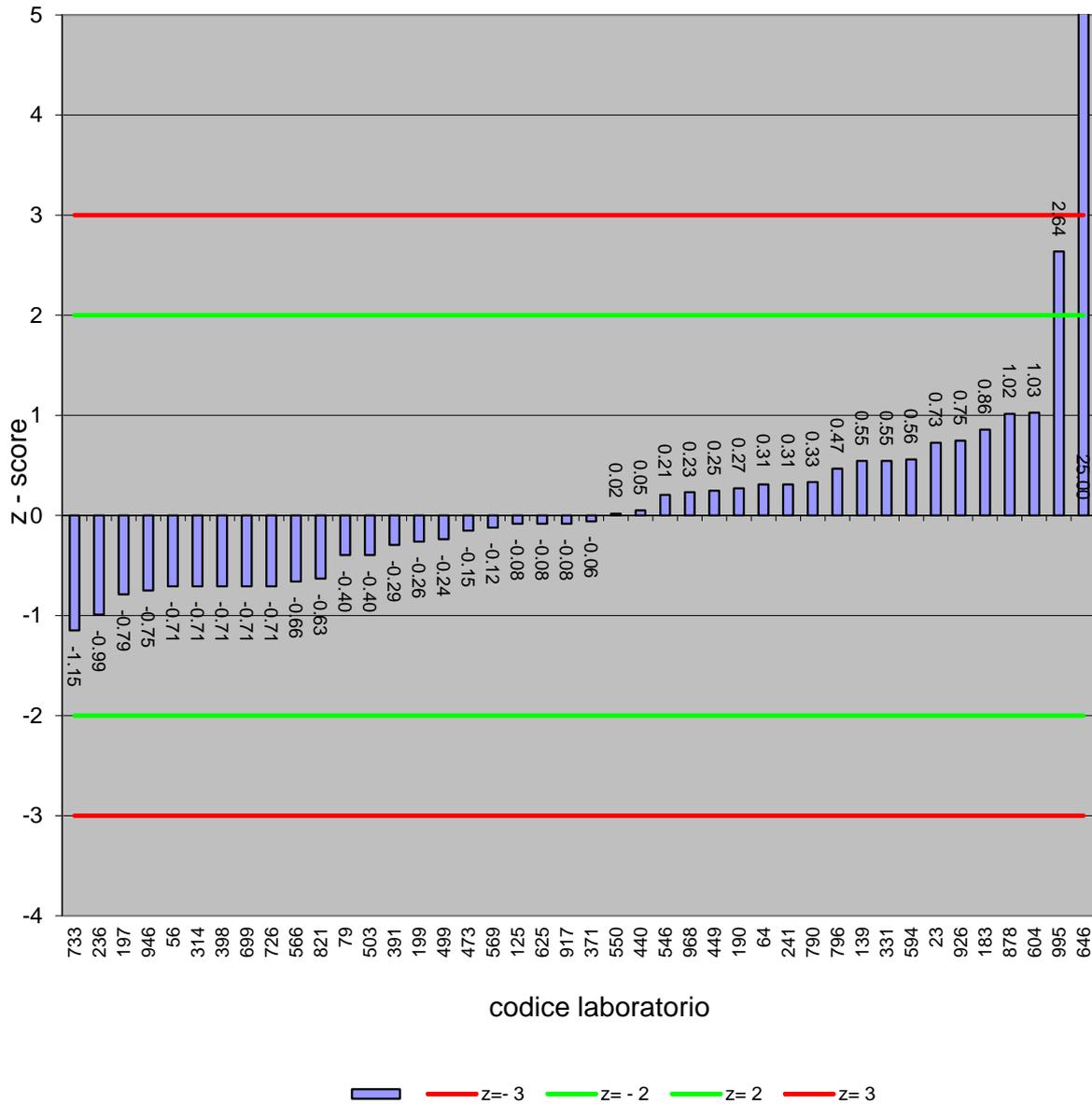


Tabella 18: risultati Spiroxamina (in mg/kg)

codice laboratorio	Spiroxamina
23	0.087
56	0.08
64	0.08
79	0.095
125	0.085
139	0.08
140	0.1
183	0.0880
190	0.09
197	0.085
199	0.07
236	ND
241	0.093
314	0.09
331	ND
363	ND
371	0.083
391	0.087
398	0.06
440	0.086
449	0.097
473	0.098
499	0.09
503	ND
546	0.085
550	0.082
566	0.075
569	0.075
594	ND
604	0.098
625	ND
646	0.88
699	0.085
726	0.07
733	0.077
790	0.088
796	0.07
821	0.091
878	0.088
917	0.090
926	0.082
946	0.082
968	0.1
995	0.098

Grafico 20: Spiroxamina

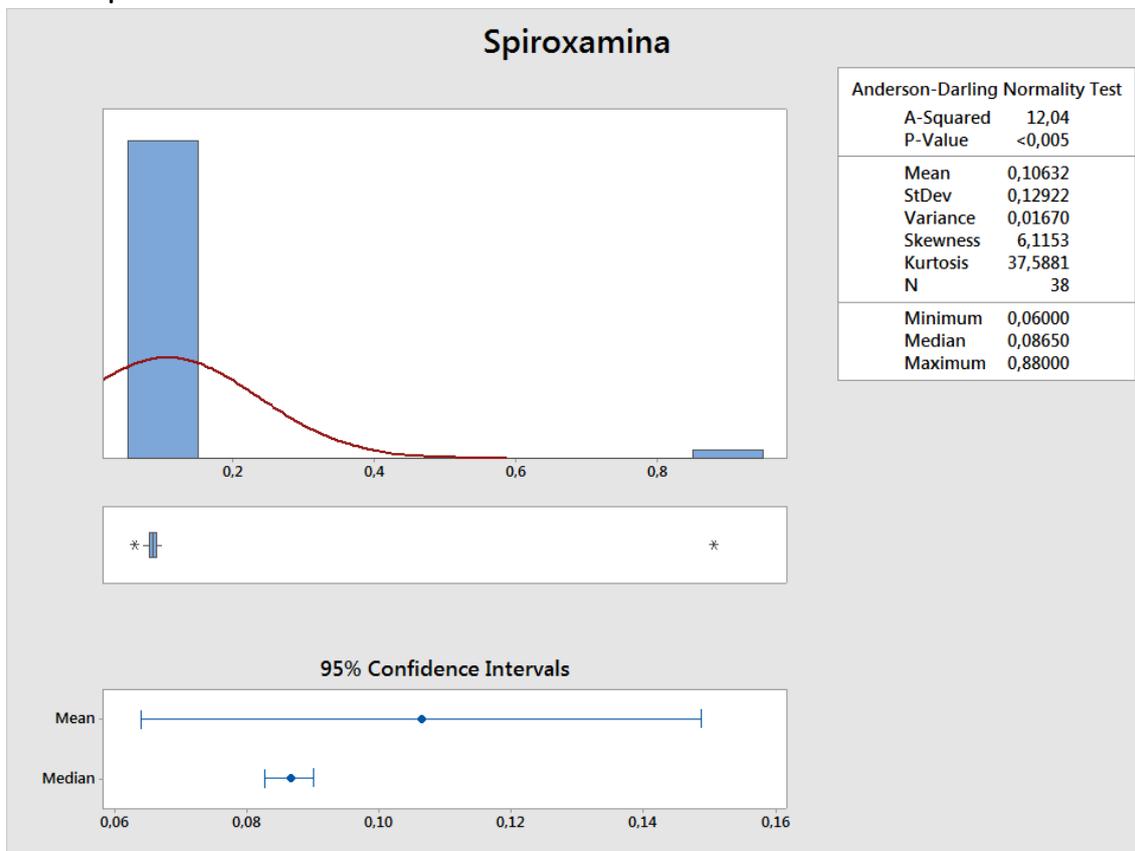


Grafico 21: Spiroxamina

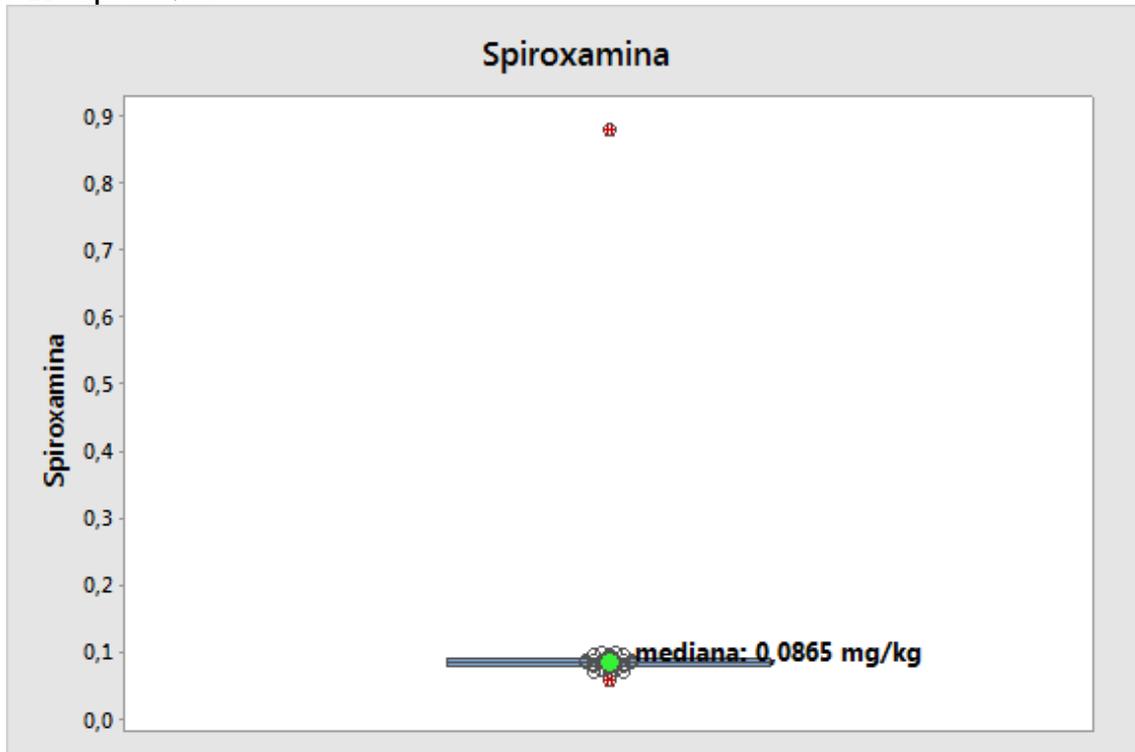
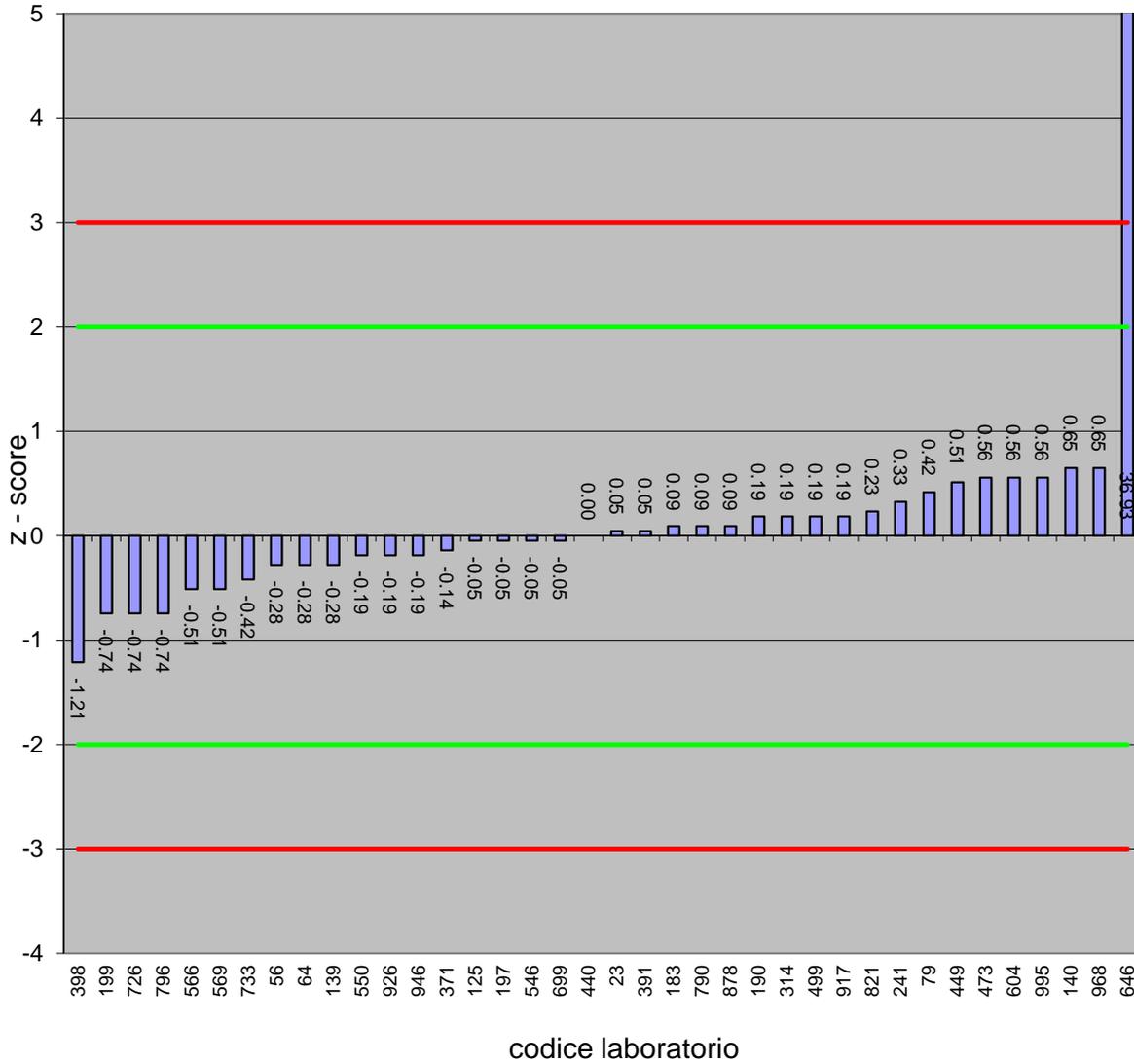


Grafico 22: Spiroxamina -z-score



█
█ z= - 3
 █ z= - 2
 █ z= 2
 █ z= 3

Tabella 19: risultati Triazofos (in mg/kg)

codice laboratorio	Triazofos
23	0.345
56	0.22
64	0.28
79	0.24
125	0.300
139	0.288
140	ND
183	0.312
190	0.295
197	0.220
199	0.214
236	ND
241	0.27
314	0.23
331	ND
363	ND
371	0.263
391	0.259
398	ND
440	0.312
449	0.272
473	0.294
499	0.24
503	ND
546	0.208
550	0.262
566	0.21
569	0.266
594	ND
604	NR
625	ND
646	0.99
699	0.26
726	0.23
733	0.265
790	0.293
796	0.3
821	0.23
878	0.65
917	0.297
926	0.295
946	0.21
968	0.32
995	0.565

Grafico 23: Triazofos

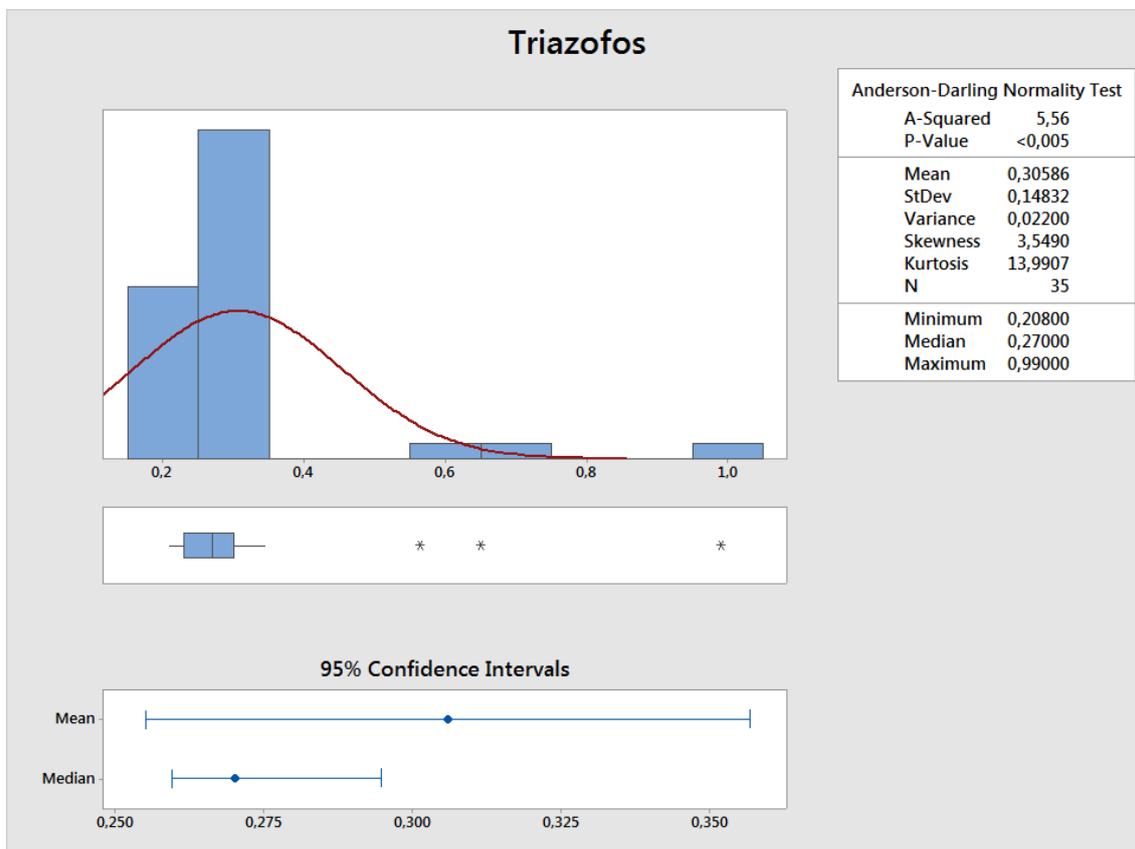


Grafico 24: Triazofos

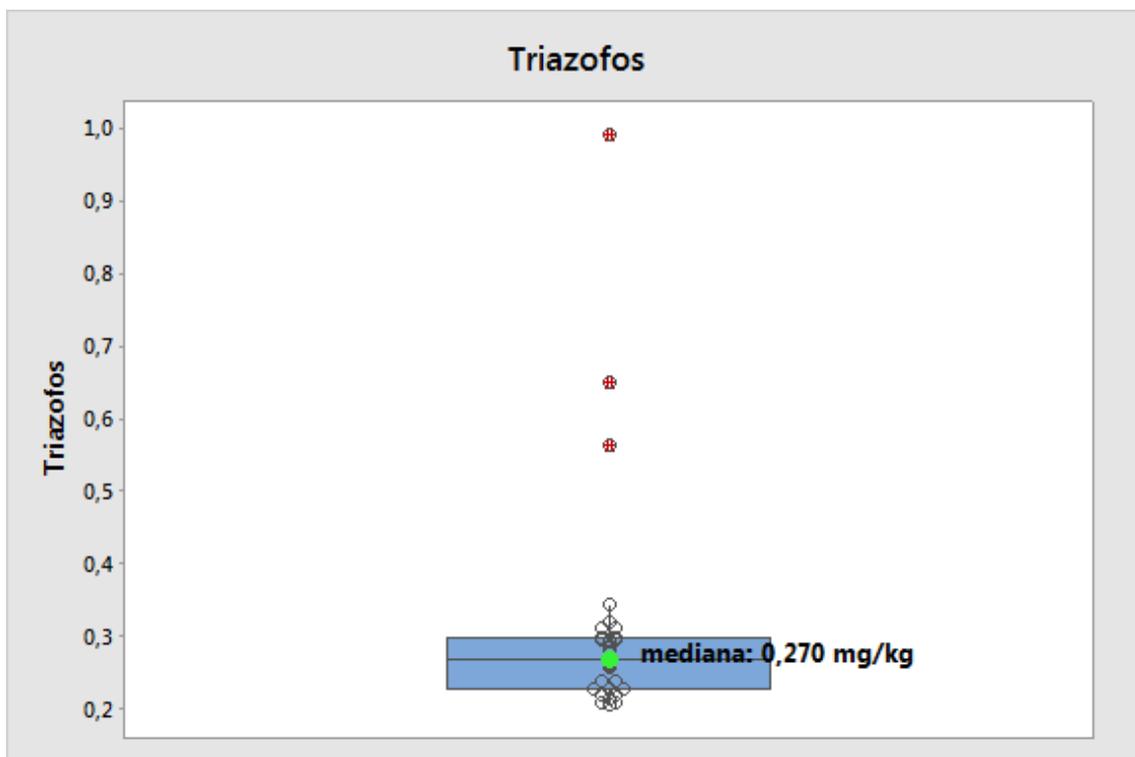
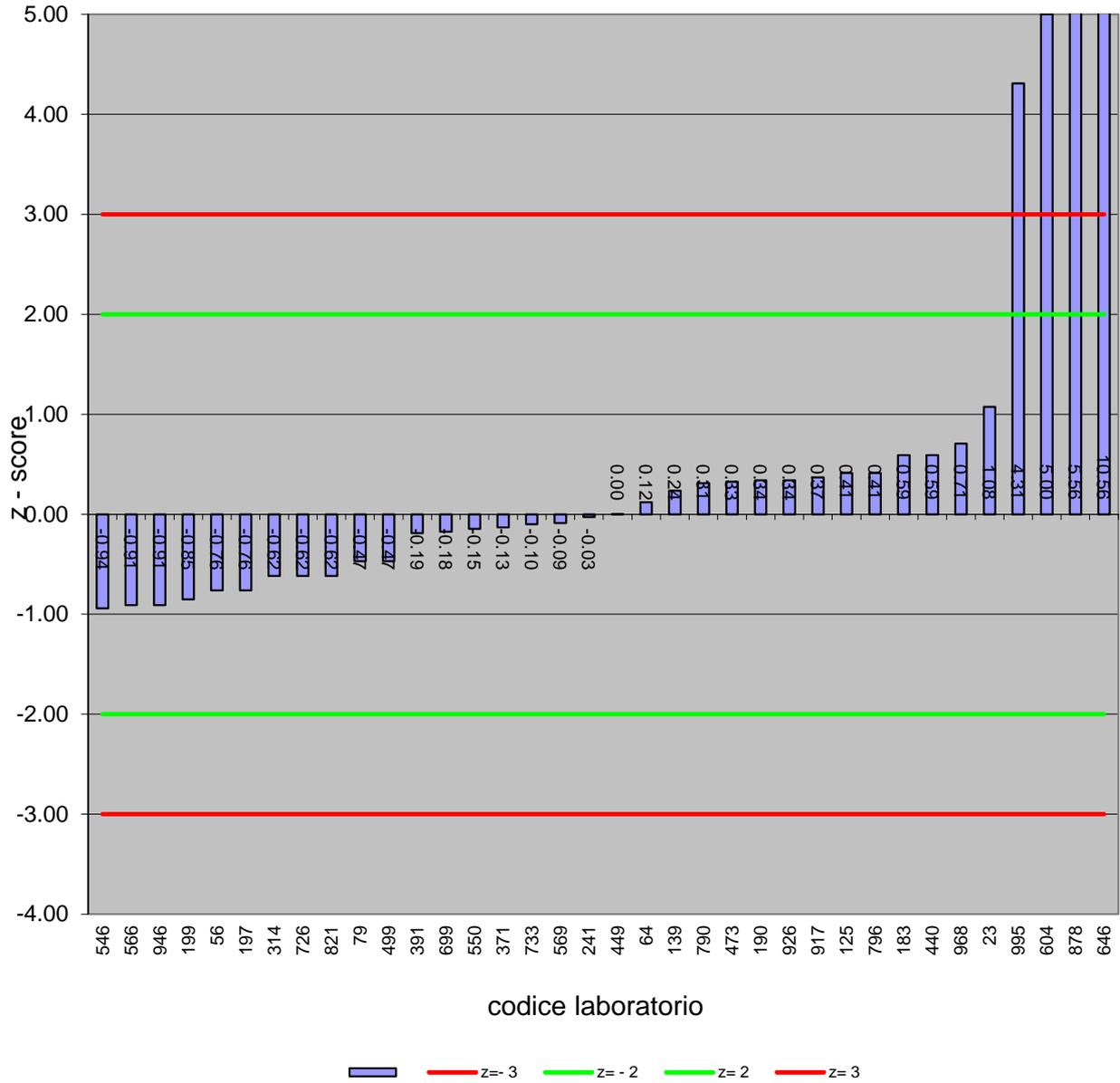


Grafico 25: Triazofos -z'-score



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 ≤ 2		2 < z ≤ 3		z > 3	
		n°	%	n°	%	n°	%
Clotianidin	39	37	95	0	0	2	5
Flufenoxuron	38	35	96	2	5	1	3
Nitenpiram	32	31	97	0	0	1	3
Penconazolo	43	40	93	1	2	2	5
Propiconazolo	42	40	95	1	2	1	2
Spiroxamina	38	37	97	0	0	1	3
Triazofos	36	32	89	0	0	4	11

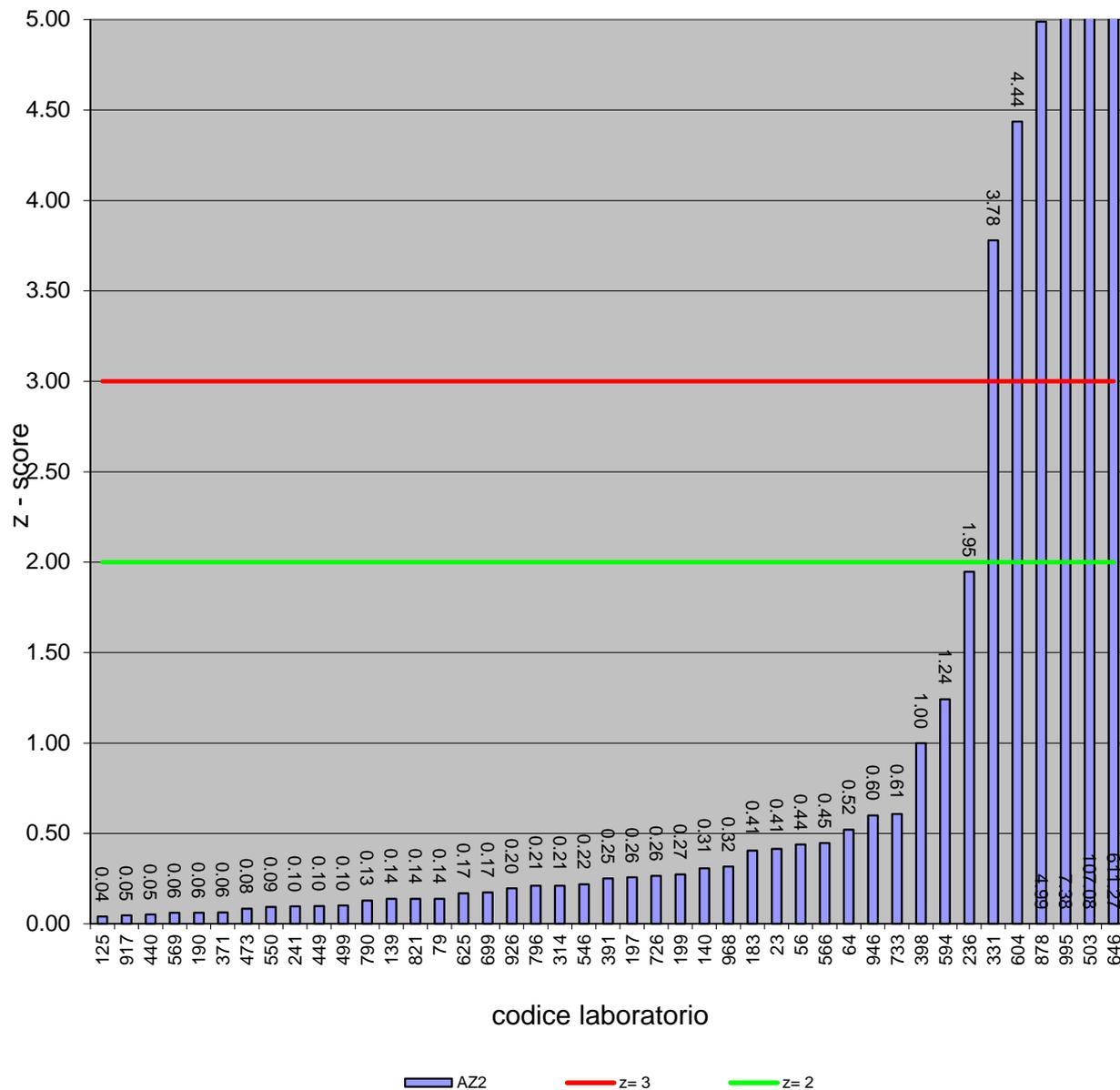
Tabella 21: riassunto giudizi

<i>Riassunto dei giudizi</i>	<i>AZ²</i>	
	n° lab	% lab
Soddisfacente	37	86.0
Discutibile	0	0.0
Non soddisfacente	6	14.0
<i>Totale laboratori</i>	43	100.0

Tabella 22: z - score e AZ²

Lab	m	Clotianidin	Flufenoxuron	Nitenpiram	Penconazolo	Propiconazolo	Spiroxamina	Triazofos	AZ ²	Valutazione
23	7	0.62	0.74	0.49	0.22	0.73	0.05	1.08	0.41	Soddisf
56	7	-0.85	-0.05	-0.26	-1.06	-0.71	-0.28	-0.76	0.44	Soddisf
64	7	-0.56	-1.24	1.24	-0.27	0.31	-0.28	0.12	0.52	Soddisf
79	7	-0.45	0.34	-0.18	-0.27	-0.40	0.42	-0.47	0.14	Soddisf
125	7	-0.16	-0.05	-0.26	-0.08	-0.08	-0.05	0.41	0.04	Soddisf
139	7	0.07	-0.71	0.12	-0.12	0.55	-0.28	0.24	0.14	Soddisf
140	3	0.70			-0.08		0.65		0.31	Soddisf
183	7	1.07	0.03	0.45	0.63	0.86	0.09	0.59	0.41	Soddisf
190	7	0.36	0.21	0.19	0.04	0.27	0.19	0.34	0.06	Soddisf
197	6	-0.45	-0.05		-0.37	-0.79	-0.05	-0.76	0.26	Soddisf
199	7	-0.53	-0.05	0.53	-0.10	-0.26	-0.74	-0.85	0.27	Soddisf
236	4	-0.29	-2.55		-0.45	-0.99			1.95	Soddisf
241	6	0.13	-0.32		0.51	0.31	0.33	-0.03	0.10	Soddisf
314	7	-0.39	-0.05	-0.63	-0.08	-0.71	0.19	-0.62	0.21	Soddisf
331	4	-3.59	1.40		-0.06	0.55			3.78	Non Soddisf
363	0									
371	6	0.00	-0.58		-0.02	-0.06	-0.14	-0.13	0.06	Soddisf
391	7	-0.60	-0.84	-0.75	-0.08	-0.29	0.05	-0.19	0.25	Soddisf
398	4		1.26		-0.67	-0.71	-1.21		1.00	Soddisf
440	7	0.04	0.08	-0.03	-0.08	0.05	0.00	0.59	0.05	Soddisf
449	7	-0.21	-0.32	-0.45	-0.18	0.25	0.51	0.00	0.10	Soddisf
473	7	-0.35	0.08	-0.07	-0.10	-0.15	0.56	0.33	0.08	Soddisf
499	7	0.47	-0.32	-0.26	-0.08	-0.24	0.19	-0.47	0.10	Soddisf
503	2				14.63	-0.40			107.08	Non Soddisf
546	7	0.12	-0.58	-0.11	0.49	0.21	-0.05	-0.94	0.22	Soddisf
550	7	-0.14	-0.71	-0.18	0.20	0.02	-0.19	-0.15	0.09	Soddisf
566	7	-0.73	-0.18	-0.67	-0.76	-0.66	-0.51	-0.91	0.45	Soddisf
569	7	-0.06	-0.05	-0.22	-0.29	-0.12	-0.51	-0.09	0.06	Soddisf
594	2				1.47	0.56			1.24	Soddisf
604	7	-0.32	2.05	0.57	0.21	1.03	0.56	5.00	4.44	Non Soddisf
625	3	0.24			-0.67	-0.08			0.17	Soddisf
646	7	9.19	21.00	25.96	31.30	25.00	36.93	10.56	611.27	Non Soddisf
699	7	-0.45	-0.32	0.19	-0.59	-0.71	-0.05	-0.18	0.17	Soddisf
726	7	-0.10	-0.05	-0.63	-0.08	-0.71	-0.74	-0.62	0.26	Soddisf
733	7	-1.13	1.00	-0.67	-0.14	-1.15	-0.42	-0.10	0.61	Soddisf
790	7	0.29	0.74	0.08	0.24	0.33	0.09	0.31	0.13	Soddisf
796	7	0.64	-0.05	0.12	0.32	0.47	-0.74	0.41	0.21	Soddisf
821	7	-0.05	0.34	0.12	0.02	-0.63	0.23	-0.62	0.14	Soddisf
878	7	0.64	0.87	1.24	0.51	1.02	0.09	5.56	4.99	Non Soddisf
917	7	-0.29	-0.05	-0.15	0.20	-0.08	0.19	0.37	0.05	Soddisf
926	6	0.53		-0.30	0.32	0.75	-0.19	0.34	0.20	Soddisf
946	7	0.69	1.13	0.15	-1.00	-0.75	-0.19	-0.91	0.60	Soddisf
968	7	0.59	0.21	0.87	0.32	0.23	0.65	0.71	0.32	Soddisf
995	5		-1.90		2.73	2.64	0.56	4.31	7.38	Non Soddisf

Grafico 26: AZ²



16. Errori Quali-Quantitativi

Non sono presenti falsi positivi.

17. Confronto con altri test

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

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
1S23	vino	43	37	86

Si riscontrano sostanze attive uguali a quelle impiegate nella prima sessione del 2023 nei seguenti test:

Tabella 23: confronto parametri comuni

Codice Test	Matrice	Parametri						
1999-2TF	zucchine		flufenoxuron					
2001-2TF	fragola				penconazolo			
2002-2TF	fragola					propiconazolo		
2S08	pomodoro		flufenoxuron					
1S09	kiwi				penconazolo			
2S12	pesche	clotianidin						
3S14	prugne				penconazolo			
1S23	vino	clotianidin	flufenoxuron	nitenpiram	penconazolo	propiconazolo	spiroxamina	triazofos

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						
	<i>Clotianidin</i>	<i>Flufenoxuron</i>	<i>Nitenpiram</i>	<i>Penconazolo</i>	<i>Propiconazolo</i>	<i>Spiroxamina</i>	<i>Triazofos</i>
1999-2TF		100					
2001-2TF				93			
2002-2TF					85		
2S08		77					
1S09				96			
2S12	94						
3S14				98			
1S23	94	95	92	97	93	95	97

Tabella 25: dettaglio risultati SSZ e AZ²

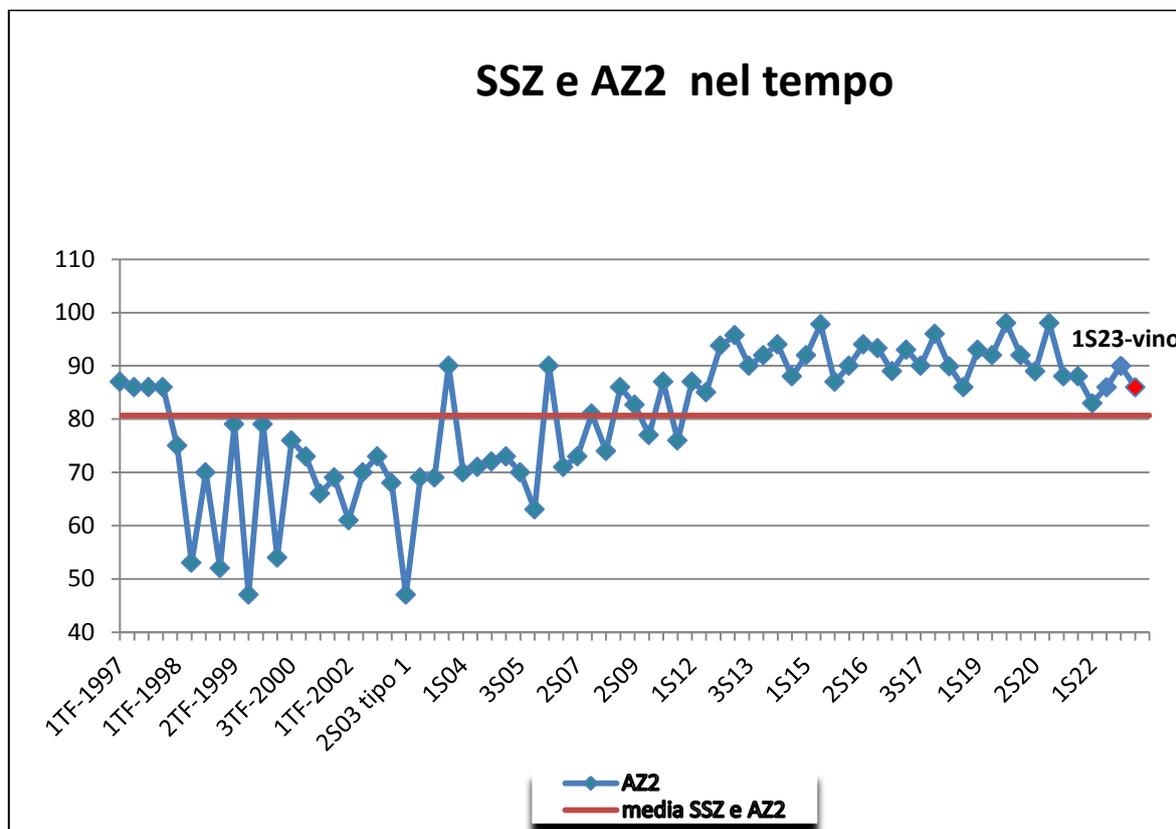
codice test	matrice	Lab. partecipanti	Lab con SSZ o AZ ² soddisf.	
		n°	n°	%
1TF-1997	mela	15	13	87
2TF-1997	fragola	21	18	86
3TF-1997	pesca	21	18	86
4TF-1997	arancia	22	19	86
1TF-1998	actinidia	28	21	75
2TF-1998	pomodoro	32	17	53
3TF-1998	pere	30	21	70
1TF-1999	actinidia	31	16	52
2TF-1999	zucchino	28	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
3S22	vino	41	37	90
1S23	vino	43	37	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. 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 della norma ISO 13528:2022: *"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:

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

con:

S_s = scarto tipo fra i campioni, calcolato come descritto al p.to B.3 della Norma ISO 13528:2022

σ_{om} = dove FFP-RSD = 0,15 x valore medio dell'omogeneità di ogni sostanza attiva presente nel PT

Valore di controllo: 0,3 x σ_{om}

0.3 = vedi Nota 1 paragrafo B.2.2 della Norma ISO 13528:2022

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 13528:2022, Annex B.

Si definiscono come:

- Giorno 1 = momento della spedizione degli oggetti (campioni).
- Giorno 2 = 24 ore dopo il giorno 1, aliquota conservata a temperatura refrigerata.
- Giorno 3 = dead line: ultimo giorno utile per la consegna dei risultati da parte dei partecipanti; 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 13528:2022.

- **Valore assegnato**

Come stabilito al punto D.1.3.1 dell'Annex D della ISO 13528:2022, 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 13528:2022

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 ISO13528:2022, 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 13528:2022.

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

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 13528:2022.

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 13528:2022 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

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

AZ² 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 x₁, x₂, ..., 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 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 13528:2022

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 13528:2022

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

Varianza (V): quadrato della deviazione standard.

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

Anderson Darling A²: 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 A2 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

↑

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

↑

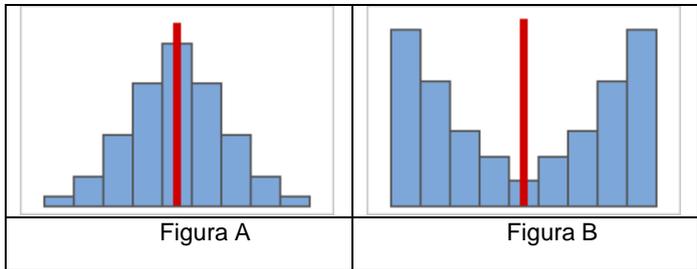
Indice del campione ordinato

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.

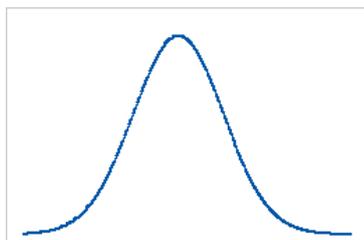


figura A
Linea di base: valore di Kurtosis pari a 0 (figura A)

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.

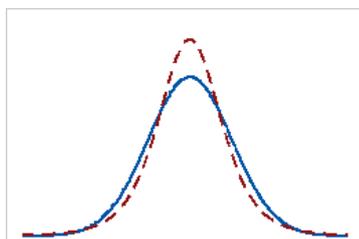


figura B
Kurtosis positiva (figura B)

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.

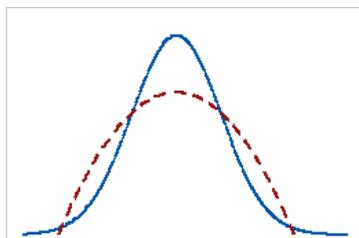


figura C
Kurtosis negativa (figura C)

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 13528:2022 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)
Ciantranilipolo
Ciazofamid
Ciflufenamide
Ciflumetofen
Ciflutrin (somma degli isomeri)
Cimoxanil
Cipermetrina (somma degli isomeri)
Ciproconazolo
Ciprodinil
Clofentezine
Clomazone
Clorantranilipolo
Clorfenapir
Clorfenvinfos
Clorfluazuron
Cloridazon

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

Fenpropidin
Fenpropimorf
Fention
Fentoato
Fenvalerate e esfenvalerate (somma degli isomeri RS, SR, RR e SS)
Fipronil
Flonicamide
Florpirauxyfen-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
Isoprotiolano
Isopyrazam
Isoxaflutole
Kresoxim metile
Lambdacialotrina
Lufenuron
Malaoxon
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
Metossifenzide
Metrafenone
Metribuzin
Miclobutanil
Molinate
Monocrotofos
Nitenpiram
Ometoato
Ossidemeton-metile
Oxadixil
Oxamil
Oxathiaprolin
Paclobutrazolo
Paraoxon metile
Paration etile
Paration metile
Pencicuron
Penconazolo
Pendimetalin
Penflufen
Penthiopirad
Permetrina
Pimetrozine
Piraclostrobin
Piridaben
Piridail
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)
Spirodiclofen
Spiromesifen
Spiroxamina
Sulfoxaflor
Taufluvalinate
Tebuconazolo
Tebufenozide
Tebufenpirad
Teflubenzuron
Teflutrin
Terbutilazina
Tetraconazolo
Tetradifon
Tetrametrina
Tiabendazolo
Tiaclopid
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
