

BIO17
test prodotti fitosanitari
anno 2017



Organizzato da:
ARPAE Emilia Romagna

Ferrara, 16/10/2017

Indice

Premessa	5
1. Riservatezza dei laboratori.....	7
2. Matrice.....	7
3. Verifica dell'eventuale presenza di residui di prodotti fitosanitari	7
4. Preparazione della matrice	7
5. Preparazione del bianco e relativo codice	7
6. Preparazione degli standard	7
7. Preparazione delle soluzioni per incrementare l'omogenato	8
8. Preparazione dei campioni incrementati e relativo codice.....	8
9. Conservazione dei bianchi e dei campioni incrementati	8
10. Consegna dei test al corriere	8
11. Elenco dei sostanze attive e valore assegnato della concentrazione.....	8
12. Ricevimento dei risultati	8
13. Verifica dell'omogeneità e della stabilità	11
14. Errori Quali-Quantitativi	30
15. Confronto con altri test	30
16. Statistica	31
17. Riferimenti	37

Tabelle

Tabella 1: aspetti generali	6
Tabella 2: elenco dei laboratori	7
Tabella 3: valore assegnato della concentrazione	8
Tabella 4: riassunto informazioni dai laboratori	9
Tabella 5: informazione dai laboratori.....	10
Tabella 6: verifica omogeneità	11
Tabella 7: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità.....	11
Tabella 8: verifica stabilità A.....	12
Tabella 9: verifica stabilità B.....	12
Tabella 10: risultati dai laboratori.....	13
Tabella 11: valori errori grossolani.....	13
Tabella 12: statistica risultati tal quali ricevuti dai laboratori	13
Tabella 13: risultati boscalid.....	14
Tabella 14: risultati cimoxanil	16
Tabella 15: risultati clotianidin	18
Tabella 16: risultati etofenprox.....	20
Tabella 17: risultati indoxacarb	22
Tabella 18: risultati propamocarb	24
Tabella 19: risultati spiroxamina	26
Tabella 20: rappresentazione risultati attraverso z-score	28
Tabella 21: AZ^2	28
Tabella 22: riassunto giudizi.....	28
Tabella 23: confronto parametri comuni.....	30
Tabella 24: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati	30
Tabella 25: dettaglio risultati AZ^2	30

Grafici

Grafico 1: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni.....	9
Grafico 2: confronto medie e incremento teorico	10
Grafico 3: boscalid.....	14
Grafico 4: boscalid - z-score	15

Grafico 5: cimoxanil	16
Grafico 6: cimoxanil - z-score	17
Grafico 7: clotianidin	18
Grafico 8: clotianidin – z-score	19
Grafico 9: fludioxonil	20
Grafico 10: etofenprox - z-score	21
Grafico 11: indoxacarb	22
Grafico 12: indoxacarb - z-score	23
Grafico 13: propamocarb	24
Grafico 14: propamocarb - z-score	25
Grafico 15: spiroxamina	26
Grafico 16: spiroxamina- z-score.....	27
Grafico 17: AZ2.....	29
Grafico 18: confronto AZ ² test precedenti	30

Premessa

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

L'obiettivo principale dei PT è quello di fornire ai tecnici uno strumento di valutazione del loro operato, affinché l'attività di laboratorio condotta in routine offra nel tempo garanzia di qualità del dato analitico.

In relazione alle richieste della Comunità Europea di realizzare piani di controllo coordinati, nel rispetto delle norme in vigore e delle definizioni legali di residuo, viene periodicamente aggiornata la lista delle sostanze attive di interesse.

A tal proposito si evidenzia che ARPAE sta attuando il percorso per conseguire l'accreditamento degli organizzatori di circuiti di prove valutative interlaboratorio, nel rispetto della norma UNI CEI ISO/IEC 17043, e nel breve periodo troverà compimento.

Nel rispetto della norma citata, la trattazione statistica dei dati dei partecipanti è stata condotta prevedendo il calcolo del valore assegnato applicando l'Algoritmo A, come descritto nell'ANNEX C della norma 13528:2015, e sono calcolate la media e la deviazione standard relativa robuste.

In base a tale trattamento viene espressa la valutazione complessiva sull'esito del test attraverso AZ^2 , la media dei quadrati degli z-scores. Viene altresì demandata ad ogni laboratorio l'analisi delle cause che hanno portato ad ogni singolo z-score, quali strumenti di verifica oggettiva del lavoro svolto.

Tabella 1: aspetti generali

<i>Data di preparazione del test</i>	17/05/2017
<i>Data di consegna al corriere per la spedizione ai laboratori</i>	12/06/2017
<i>Corriere utilizzato.</i>	Traser
<i>Campioni (incrementati e bianco) conservati con</i>	ghiaccio secco
<i>Tempo di consegna campioni e risultati</i>	Tabella 5: informazione dai laboratori
<i>Numero campioni incrementati preparati</i>	40
<i>Numero campioni bianchi</i>	40
<i>Numero laboratori cui è stato inviato il test</i>	20
<i>Numero laboratori che hanno fornito risultati</i>	20 (100%)
<i>Elenco dei laboratori che hanno partecipato al test</i>	Tabella 2: elenco dei laboratori
<i>Matrice utilizzata</i>	spinaci
<i>Numero dei sostanze attive nel test</i>	7
<i>Descrizione sostanze attive</i>	boscalid, cimoxanil, clotianidin, etofenprox, indoxacarb, propamocarb, spiroxamina
<i>Livello di concentrazione</i>	Tabella 3: valore assegnato della concentrazione

Nel mese di Maggio 2017 è stato preparato il primo test sui prodotti fitosanitari dell'anno 2017. Il test è stato inviato a 20 laboratori di cui alla Tabella 2: elenco dei laboratori

Tabella 2: elenco dei laboratori

ADESUD	LAB D'ANIELLO
TENTAMUS AGRIPARADIGMA	EPTANORD
AGROBIOLAB	EUROQUALITY LAB
ANALISIS	GREIT
BONASSISA LAB	PH
CADIR LAB	RC LAB
CHELAB PO	S & P DI SCETTINO
EUROFINS CHEMICAL CONTROL	SICURAL
CHEMISERVICE	VASSANELLI LAB
CHIBI LAB	WATER & LIFE

1. Riservatezza dei laboratori

I laboratori vengono identificati solo ed esclusivamente tramite un codice numerico.

I codici vengono attribuiti con un criterio casuale e consegnati al partecipante tramite e-mail.

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

2. Matrice

La matrice utilizzata per la preparazione del test è stata: spinaci. Il prodotto, d'origine italiana, è stato acquistato interamente da un fornitore della provincia di Ferrara.

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

Dall'intera quantità della matrice, è stato ricavato un campione rappresentativo, sul quale si è ricercata l'eventuale presenza di sostanze attive, con particolare attenzione per quelli del test di cui alla Tabella 3: valore assegnato della concentrazione

4. Preparazione della matrice

Sono stati omogeneizzati finemente circa 10 kg di matrice. Quantità uguali sono state destinate per la preparazione dei campioni incrementati e del campione bianco.

5. Preparazione del bianco e relativo codice

Ad un'aliquota di prodotto destinata alla preparazione del bianco (senza alcuna presenza delle molecole interessate al test) è stato addizionato un 20% di acqua esente da residui di prodotti fitosanitari. La miscela ottenuta è stata agitata meccanicamente per 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 SPINACI, codice BIO17.

6. Preparazione degli standard

A partire dagli standards puri, nel rispetto dell'istruzione operativa I50618/FE del SGQ di Arpae, sono state preparate le soluzioni primarie. Il solvente utilizzato è acetone.

Le pesate sono state effettuate con bilancia analitica Mettler AE200 campo di pesata da 0 a 205 g (precisione d'indicazione 0.1 mg; riproducibilità (deviazione standard) 0.1 mg). La bilancia utilizzata è soggetta a taratura periodica a cura di ditta esterna certificata e nel rispetto dell'istruzione operativa I50603/LM.

La vetreria impiegata è esclusivamente di classe A.

I dati grezzi prodotti nella preparazione delle soluzioni (schede di pesata, schede soluzioni, ecc.) vengono conservati in laboratorio.

7. Preparazione delle soluzioni per incrementare l'omogenato

L'individuazione e la scelta delle sostanze attive da utilizzarsi, nella preparazione del test, è avvenuta sulla base dell'elenco costituito all'inizio di ogni anno di attività di cui all'Allegato B4 2017.

E' stata poi preparata una soluzione secondaria, contenente, in miscela, tutte le sostanze attive scelte per il test, in modo da poter effettuare una sola aggiunta all'omogenato, utilizzando esclusivamente vetreria tarata di classe "A", per avere la concentrazione prefissata, in mg/kg, sulla matrice.

8. Preparazione dei campioni incrementati e relativo codice

La matrice, addizionata di un volume V di miscela degli standard, di cui al punto precedente, è stata dapprima agitata meccanicamente per un tempo sufficiente a renderla omogenea, e successivamente suddivisa nei contenitori.

Su ognuno di questi è stata posta un'etichetta riportante la dicitura: PT FITOFARMACI - CAMPIONE INCREMENTATO matrice SPINACI, codice test BIO17. Come confermato dai test riportati nelle Tabelle 6 e 7, le aliquote così ottenute risultano omogenee.

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, tarata e gestita nell'ambito del SGQ di ARPAE, secondo le istruzioni operative I50602/LM "Taratura e utilizzo di strumenti di misura per la temperatura" e I50604/FE "Data logger per i frigoriferi e i congelatori: scarico dei dati".

10. Consegna dei test al corriere

La consegna dei campioni al corriere per la spedizione è avvenuta in data 12/06/2017. Ad ogni laboratorio sono stati consegnati un bianco ed un campione incrementato.

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

11. Elenco dei sostanze attive e valore assegnato della concentrazione

La seguente tabella riassume l'elenco dei parametri oggetto del test ed il valore vero assegnato ottenuto dalla media robusta, calcolata con l'AlgoritmoA, dei risultati dei laboratori, con l'esclusione dei soli valori anomali grossolani.

Tabella 3: valore assegnato della concentrazione

<i>parametri</i>	<i>media robusta (mg/kg)</i>
Boscalid	0.021
Cimoxanil	0.010
Clotianidin	0.010
Etofenprox	0.023
Indoxacarb	0.020
Propamocarb	0.0082
Spiroxamina	0.0084

12. Ricevimento dei risultati

Il numero dei laboratori partecipanti e lo stato dei campioni all'arrivo, sono riassumibili dalla Tabella 4: riassunto informazioni dai laboratori, e dalla Tabella 5: informazione dai laboratori. Le indicazioni dello stato del campione alla consegna è desunto da quanto riportato sui documenti ricevuti da ogni laboratorio. Riportiamo nel Grafico 1: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni il dettaglio di quanto già indicato in tabella.

Tabella 4: riassunto informazioni dai laboratori

INVIO CAMPIONI E STATO ALL'ARRIVO		
	n°	%
Campioni inviati	20	
ottimo	17	85
buono	3	15
scarso	0	
Moduli ricevuti	20	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

Grafico 1: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni

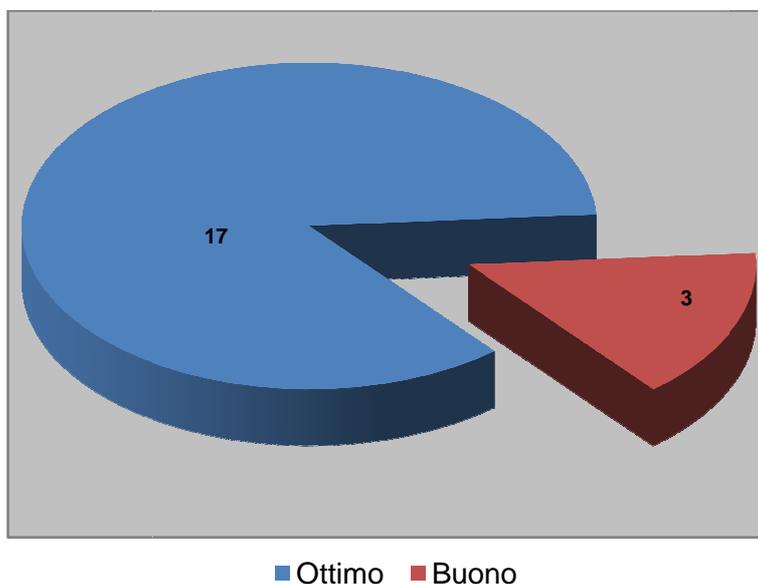
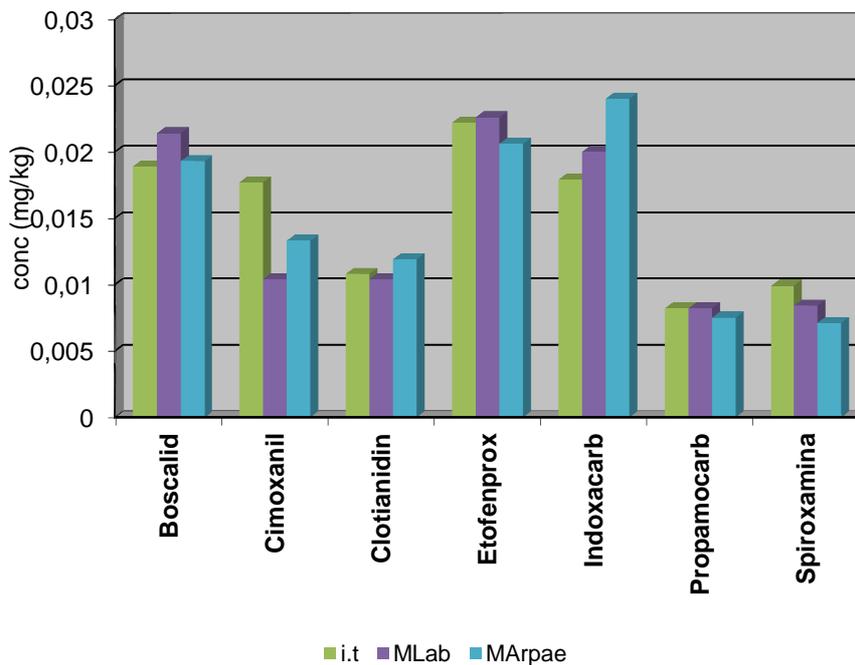


Tabella 5: informazione dai laboratori

Cod lab	Arrivo campione al laboratorio		Arrivo risultati dai laboratori				Cod lab	Arrivo campione al laboratorio		Arrivo risultati dai laboratori			
	Data	stato	Data	gg	fest	tot		Data	stato	Data	gg	fest	tot
71	6/13/2017	ottimo	8/18/2017	66	19	47	85	6/12/2017	ottimo	7/10/2017	28	8	20
72	6/12/2017	ottimo	7/14/2017	32	8	24	86	6/12/2017	ottimo	7/14/2017	32	8	24
73	6/13/2017	ottimo	6/24/2017	11	2	9	87	6/13/2017	ottimo	7/12/2017	29	8	21
75	6/13/2017	ottimo	7/15/2017	32	8	24	89	6/13/2017	buono	7/13/2017	30	8	22
79	6/12/2017	buono	6/16/2017	4	0	4	91	6/13/2017	ottimo	7/6/2017	23	6	17
80	6/12/2017	ottimo	7/7/2017	25	6	19	92	6/12/2017	ottimo	6/16/2017	4	0	4
81	6/12/2017	ottimo	7/14/2017	32	8	24	93	6/12/2017	ottimo	7/7/2017	25	6	19
82	6/12/2017	ottimo	9/13/2017	93	27	66	94	6/13/2017	ottimo	7/14/2017	31	8	23
83	6/12/2017	buono	7/14/2017	32	8	24	95	6/13/2017	ottimo	7/13/2017	30	8	22
84	6/13/2017	ottimo	7/14/2017	31	8	23	96	6/16/2017	ottimo	7/17/2017	31	10	21

Legenda: cod lab. = codice laboratorio; tot = totale giorni impiegati per analizzare i campioni test; gg= giorni lavorativi impiegati per analizzare i campioni test

Grafico 2: confronto medie e incremento teorico



13. Verifica dell'omogeneità e della stabilità

Prima della spedizione ai laboratori, da parte dell'Ente che ha preparato il test è stata verificata l'omogeneità dei campioni. Su 10 campioni, scelti a caso sulla globalità, sono state eseguite, in doppio, le analisi delle sostanze attive oggetto del test.

I metodi/procedure di prova utilizzati sono raccolti nell'elenco dei metodi/procedure di prova che costituisce parte integrante del sistema di qualità del laboratorio.

Sono state altresì condotte prove riguardanti la verifica della stabilità dei campioni.

I risultati ottenuti applicando i test statistici previsti, unitamente al giudizio, sono raccolti nelle tabelle seguenti.

Tabella 6: verifica omogeneità

Descrizione s.a.	boscalid	cimoxanil	clotianidin	etofenprox	indoxacarb	propamocarb	spiroxamina
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	0.019	0.018	0.011	0.022	0.018	0.0082	0.0099
Media ARPAE (M_{arpae})	0.0193	0.0133	0.0119	0.0210	0.0240	0.00746	0.00709
Mediana (m_{arpae})	0.0193	0.0134	0.0119	0.0202	0.0246	0.00740	0.00706
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})	0.0136	0.0111	0.0105	0.0130	0.0164	0.00685	0.00593
valore massimo (VM_{arpae})	0.0283	0.0147	0.0133	0.0281	0.0293	0.00801	0.00808
ds $arpae$	0.0037	0.00077	0.00080	0.0044	0.0040	0.00031	0.00054
dev. std. media (Sm_{arpae})	0.00082	0.00017	0.00018	0.00098	0.00089	0.000070	0.00012
Varianza	0.00001	0.000001	0.0000006	0.00002	0.00002	0.0000001	0.0000003
CV $arpae$	18.9	5.8	6.7	20.8	16.5	4.2	7.6
Accuratezza (Acc_{arpae})	0.0004	-0.004	0.001	-0.001	0.006	-0.001	-0.003
Precisione (P_{arpae})	0.004	0.0008	0.0008	0.004	0.004	0.0003	0.001
L.F. $arpae$	0.0016	0.0003	0.0004	0.002	0.002	0.0001	0.0002
err. Ass. it	0.000	-0.004	0.001	-0.001	0.006	-0.001	-0.003
err. % it	2.3	-24.7	10.0	-5.4	34.3	-8.5	-28.2

Tabella 7: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Test /sostanza attiva	Secondo lo schema del FAPAS	Secondo "Il Controllo di qualità" di G.Calaresu - B.C.I. n° 43/1996 S6
boscalid	0.0056	suff. omog.
cimoxanil	0.0041	suff. omog.
clotianidin	0.0037	suff. omog.
etofenprox	0.0059	suff. omog.
indoxacarb	0.0067	suff. omog.
propamocarb	0.0025	suff. omog.
spiroxamina	0.0024	suff. omog.

Tabella 8: verifica stabilità A

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 2 1a analisi campione 3	giorno 2 2a analisi campione 4	MEDIA 2	(M2-M1)/ M1	σ	giudizio
boscalid	0.0193	0.0189	0.0191	0.0178	0.0173	0.0175	0.0016	0.0054	Pass
cimoxanil	0.0107	0.0096	0.0102	0.0095	0.0101	0.0098	0.0004	0.0026	Pass
clotianidin	0.0105	0.0106	0.0105	0.0107	0.0114	0.0110	0.0005	0.0026	Pass
etofenprox	0.0144	0.0161	0.0152	0.0069	0.0222	0.0145	0.0007	0.0057	Pass
indoxacarb	0.0293	0.0287	0.0290	0.0281	0.0328	0.0305	0.0015	0.0050	Pass
propamocarb	0.00621	0.00630	0.00626	0.00631	0.00633	0.00632	0.0001	0.0021	Pass
spiroxamina	0.00722	0.00684	0.00703	0.00668	0.00722	0.00695	0.0001	0.0021	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

giorno 2 = trascorsi 2 giorni di parziale scongelamento dal giorno 1

Tabella 9: verifica stabilità B

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 2 1a analisi campione 5	giorno 2 2a analisi campione 6	MEDIA 2	(M2-M1)/ M1	σ	giudizio
boscalid	0.0193	0.0189	0.0191	0.0184	0.0169	0.0176	0.0015	0.0054	Pass
cimoxanil	0.0107	0.0096	0.0102	0.0101	0.0093	0.0097	0.0004	0.0026	Pass
clotianidin	0.0105	0.0106	0.0105	0.0110	0.0090	0.0100	0.0005	0.0026	Pass
etofenprox	0.0144	0.0161	0.0152	0.0165	0.0109	0.0137	0.0015	0.0057	Pass
indoxacarb	0.0293	0.0287	0.0290	0.0280	0.0270	0.0275	0.0015	0.0050	Pass
propamocarb	0.00621	0.00630	0.00626	0.00708	0.00657	0.00682	0.0006	0.0021	Pass
spiroxamina	0.00722	0.00684	0.00703	0.00656	0.00626	0.00641	0.0006	0.0021	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

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

Tabella 10: risultati dai laboratori

Descrizione p.a. <i>incremento teorico (mg/kg)</i>	boscalid <i>0.019</i>	cimoxanil <i>0.018</i>	clotianidin <i>0.011</i>	etofenprox <i>0.022</i>	indoxacarb <i>0.018</i>	propamocarb <i>0.0082</i>	spiroxamina <i>0.0099</i>
71	0.019	0.012	0.010	0.017	0.017	0.007	0.007
72	0.0212	0.0073	0.0091	0.0203	0.0184	0.0070	0.0070
73	0.020	0.012	0.008	0.02	0.016	0.006	0.008
75	0.021	0.009	0.010	0.021	0.021	0.009	0.008
79	0.0218	0.0079	0.0109	0.0188	0.0216	0.0075	0.0087
80	0.020	0.011	0.010	0.022	0.019	0.008	0.009
81	0.022	0.011	0.011	0.022	0.019	0.007	0.008
82	0.024	ND	0.01	0.027	0.021	0.013	ND
83	0.019	0.010	0.011	0.026	0.019	0.010	0.008
84	0.020	0.011	0.012	0.025	0.021	0.011	0.009
85	0.025	0.012	0.012	0.027	0.023	0.008	0.009
86	0.021	0.0080	0.010	0.022	0.021	0.013	0.0080
87	0.024	0.010	0.011	0.024	0.023	0.006	0.010
89	0.022	0.012	0.012	0.024	0.018	0.010	0.011
91	0.0203	0.0101	0.0107	0.0225	0.0200	0.0078	0.0095
92	0.022	0.010	0.009	0.022	0.014	0.007	0.007
93	0.023	0.011	0.010	0.022	0.021	0.0087	0.0088
94	0.020	0.011	0.011	0.023	0.023	0.006	0.008
95	0.022	0.011	0.01	0.022	0.021	0.008	0.008
96	0.022	0.010	0.010	0.024	0.020	0.008	ND

Tabella 11: valori errori grossolani

Non sono stati riscontrati errori grossolani.

Tabella 12: statistica risultati tal quali ricevuti dai laboratori

Statistica <i>i.t. (mg/kg)</i>	boscalid <i>0.0189</i>	cimoxanil <i>0.0177</i>	clotianidin <i>0.0108</i>	etofenprox <i>0.0222</i>	indoxacarb <i>0.0179</i>	propamocarb <i>0.0082</i>	spiroxamina <i>0.0099</i>
Media Robusta	0.0214	0.0104	0.0104	0.0226	0.0200	0.0082	0.0084
Mediana (m _{Lab})	0.0215	0.0110	0.0100	0.0220	0.0205	0.0080	0.0080
num. misure (n)	20	19	20	20	20	20	18
gradi di libertà (gdl)	19	18	19	19	19	19	17
n° lab. con nr	0	0	0	0	0	0	0
n° lab. con nd	0	1	0	0	0	0	2
n° lab. con np							
valore minimo (vm _{Lab})	0.019	0.007	0.008	0.017	0.014	0.006	0.007
valore massimo (VM _{Lab})	0.025	0.012	0.012	0.027	0.023	0.013	0.011
ds robusta	0.0018	0.0014	0.0011	0.0026	0.0023	0.0019	0.0010
std dev 25%	0.0054	0.0026	0.0026	0.0057	0.0050	0.0021	0.0021
ds _{Lab}	0.002	0.001	0.001	0.003	0.002	0.002	0.001
dev. std. media (Sm _{Lab})	0.0004	0.0003	0.0002	0.0006	0.0005	0.0005	0.0002
Varianza	0.0000	0.00000	0.00000	0.00001	0.000	0.000	0.000
CV _{Lab}	7.7	13.7	9.9	11.3	11.9	25.3	12.6
Accuratezza (Acc _{Lab})	0.003	-0.007	0.000	0.000	0.002	0.000	-0.001
Precisione (P _{Lab})	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
err. ass. (M _{Lab} -it)	0.003	-0.007	0.000	0.000	0.002	0.000	-0.001
err. % it	13.3	-41.2	-3.3	2.0	12.0	0.6	-15.2

Analisi statistica per Parametro

Tabella 13: risultati boscalid

codice laboratorio	boscalid
71	0.019
72	0.0212
73	0.020
75	0.021
79	0.0218
80	0.020
81	0.022
82	0.024
83	0.019
84	0.020
85	0.025
86	0.021
87	0.024
89	0.022
91	0.0203
92	0.022
93	0.023
94	0.020
95	0.022
96	0.022

Grafico 3: boscalid

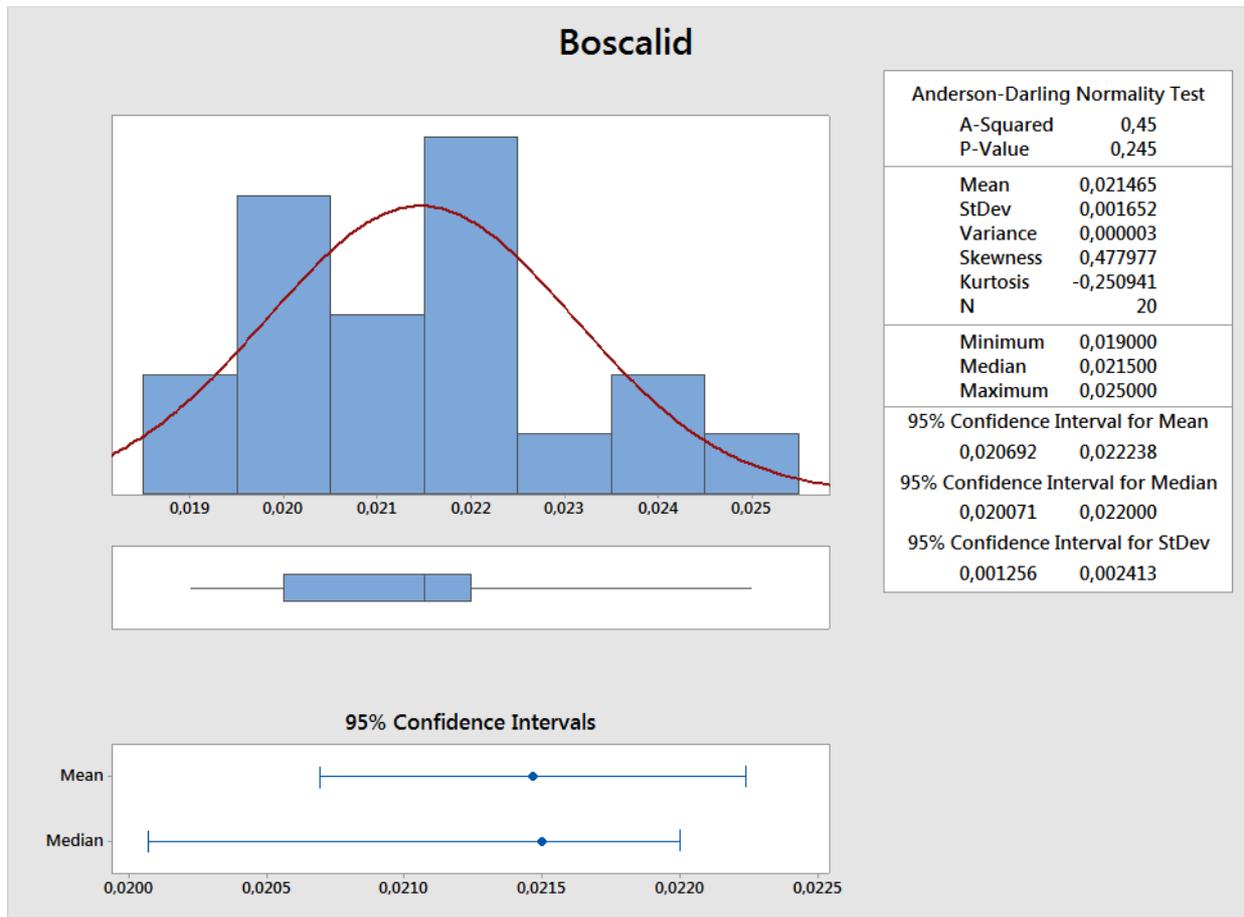


Grafico 4: boscalid - z-score

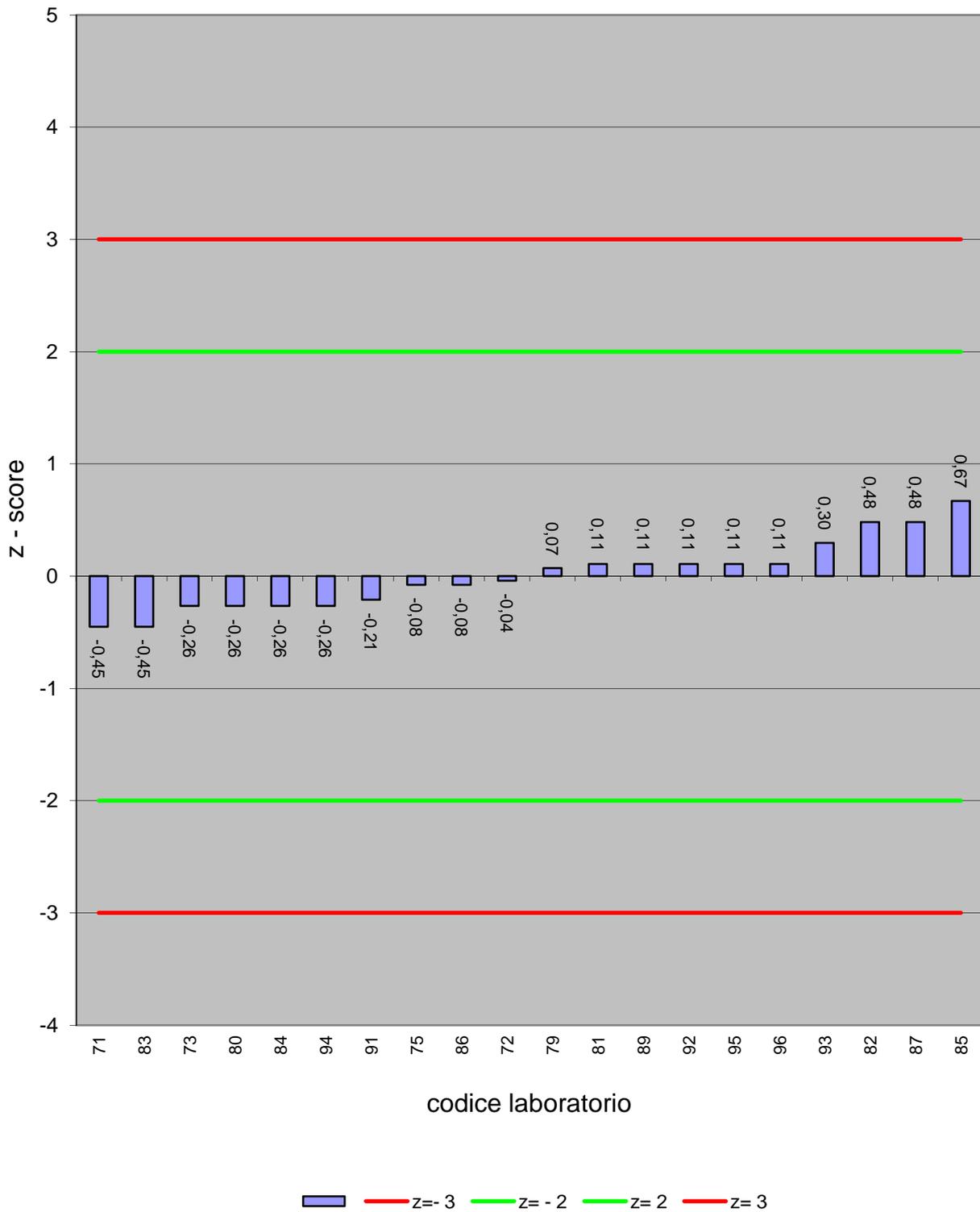


Tabella 14: risultati cimoxanil

codice laboratorio	cimoxanil
71	0.012
72	0.0073
73	0.012
75	0.009
79	0.0079
80	0.011
81	0.011
82	ND
83	0.010
84	0.011
85	0.012
86	0.0080
87	0.010
89	0.012
91	0.0101
92	0.010
93	0.011
94	0.011
95	0.011
96	0.010

Grafico 5: cimoxanil

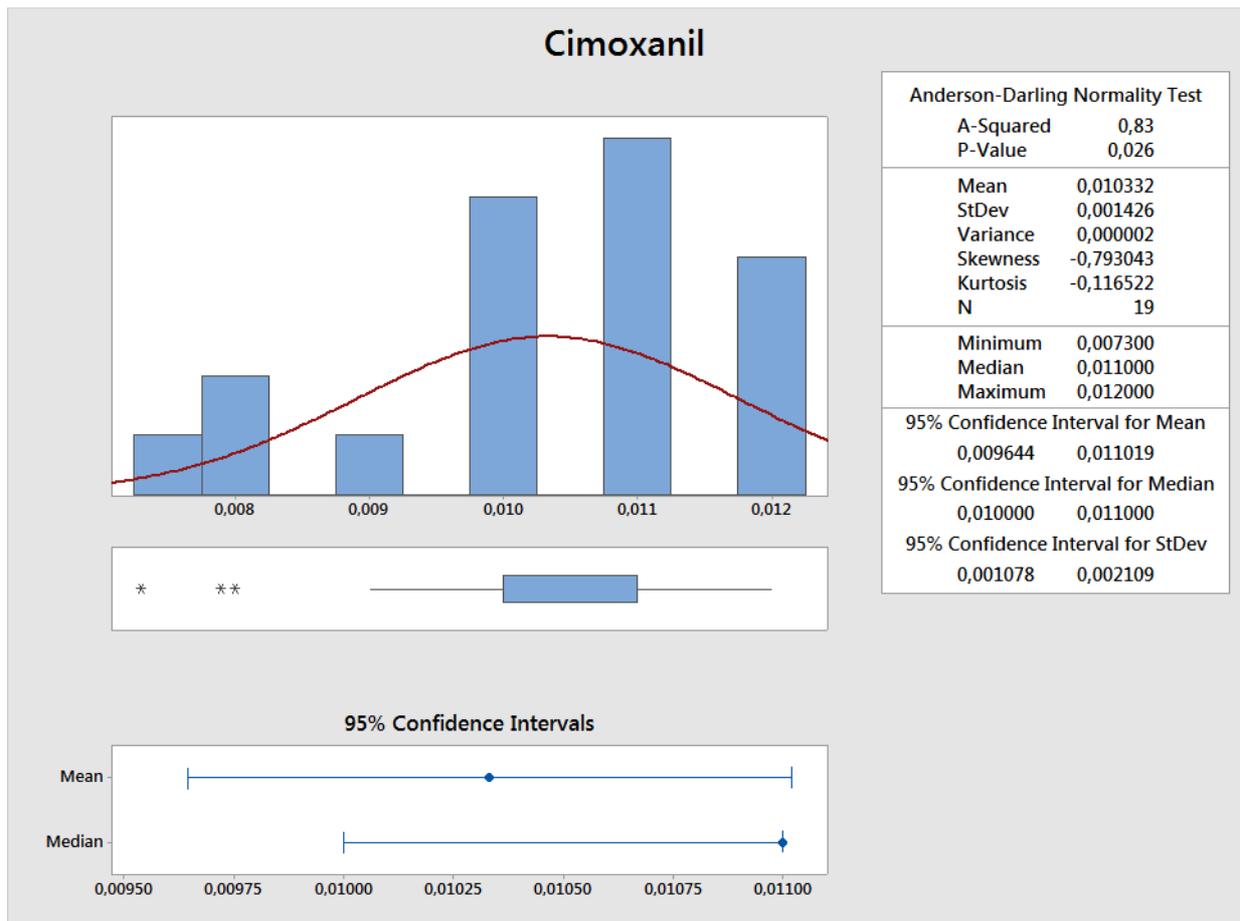
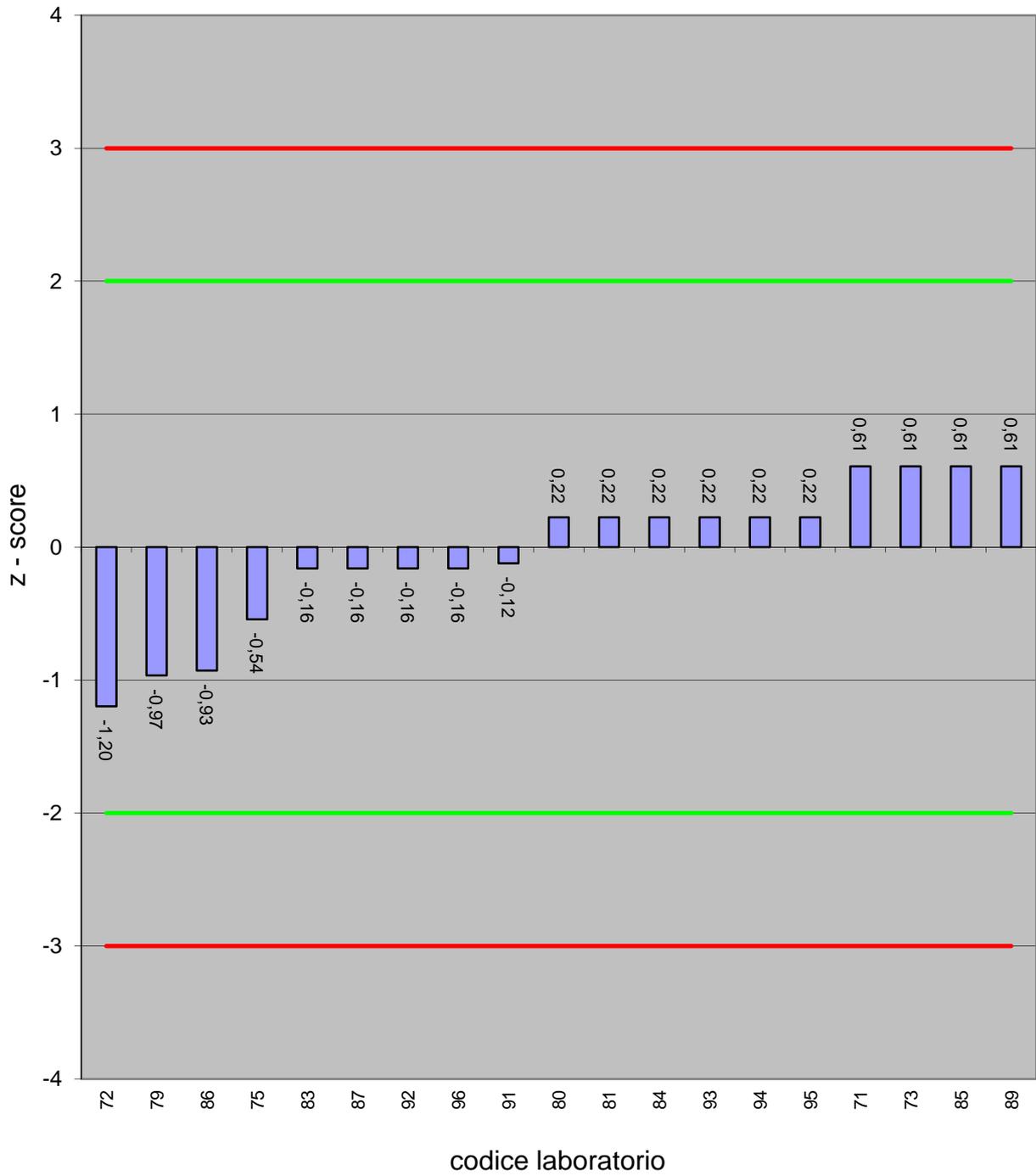


Grafico 6: cimoxanil - z-score



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

Tabella 15: risultati clotianidin

codice laboratorio	clotianidin
71	0.019
72	0.0212
73	0.020
75	0.021
79	0.0218
80	0.020
81	0.022
82	0.024
83	0.019
84	0.020
85	0.025
86	0.021
87	0.024
89	0.022
91	0.0203
92	0.022
93	0.023
94	0.020
95	0.022
96	0.022

Grafico 7: clotianidin

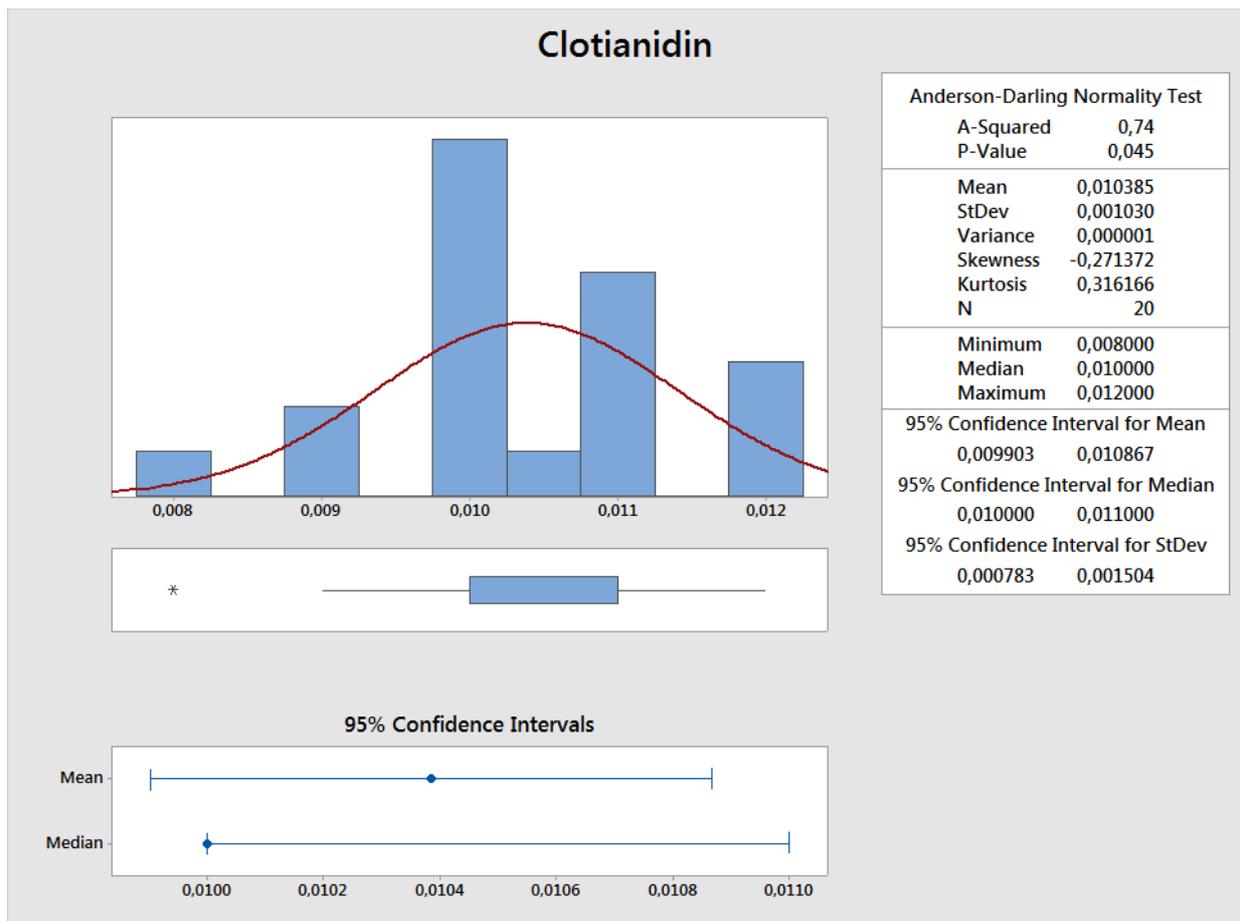


Grafico 8: clotianidin - z-score

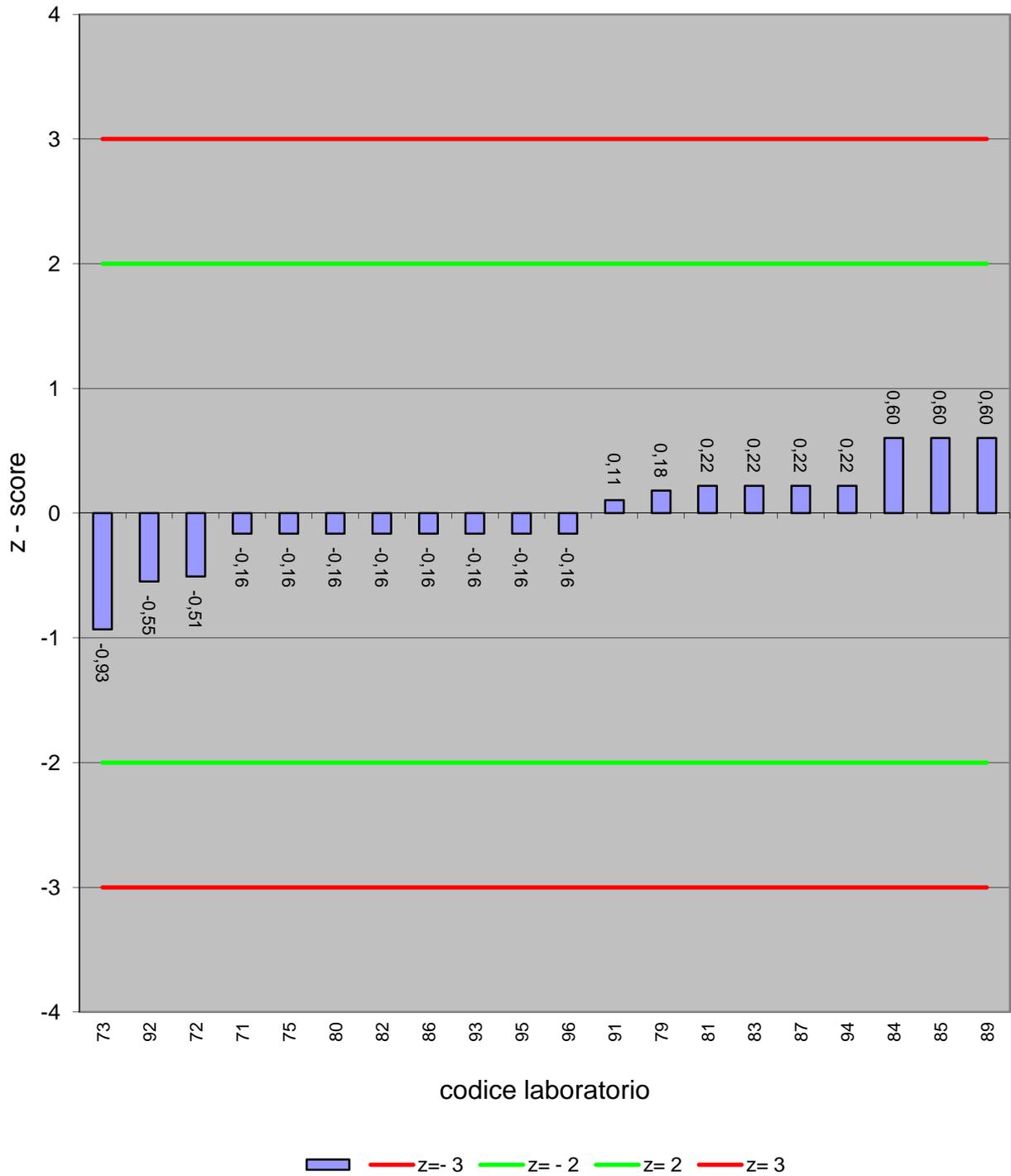


Tabella 16: risultati etofenprox

codice laboratorio	etofenprox
71	0.017
72	0.0203
73	0.02
75	0.021
79	0.0188
80	0.022
81	0.022
82	0.027
83	0.026
84	0.025
85	0.027
86	0.022
87	0.024
89	0.024
91	0.0225
92	0.022
93	0.022
94	0.023
95	0.022
96	0.024

Grafico 9: fludioxonil

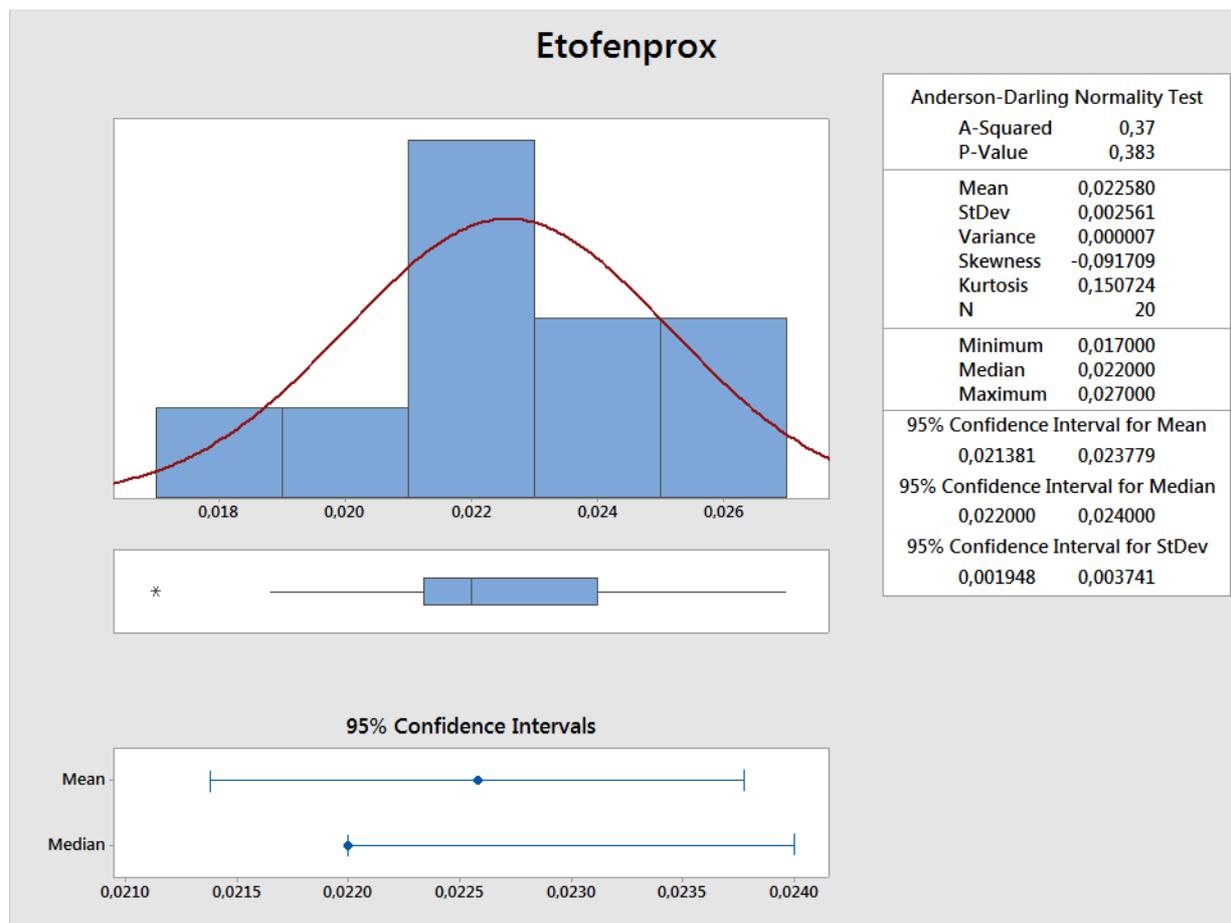


Grafico 10: etofenprox - z-score

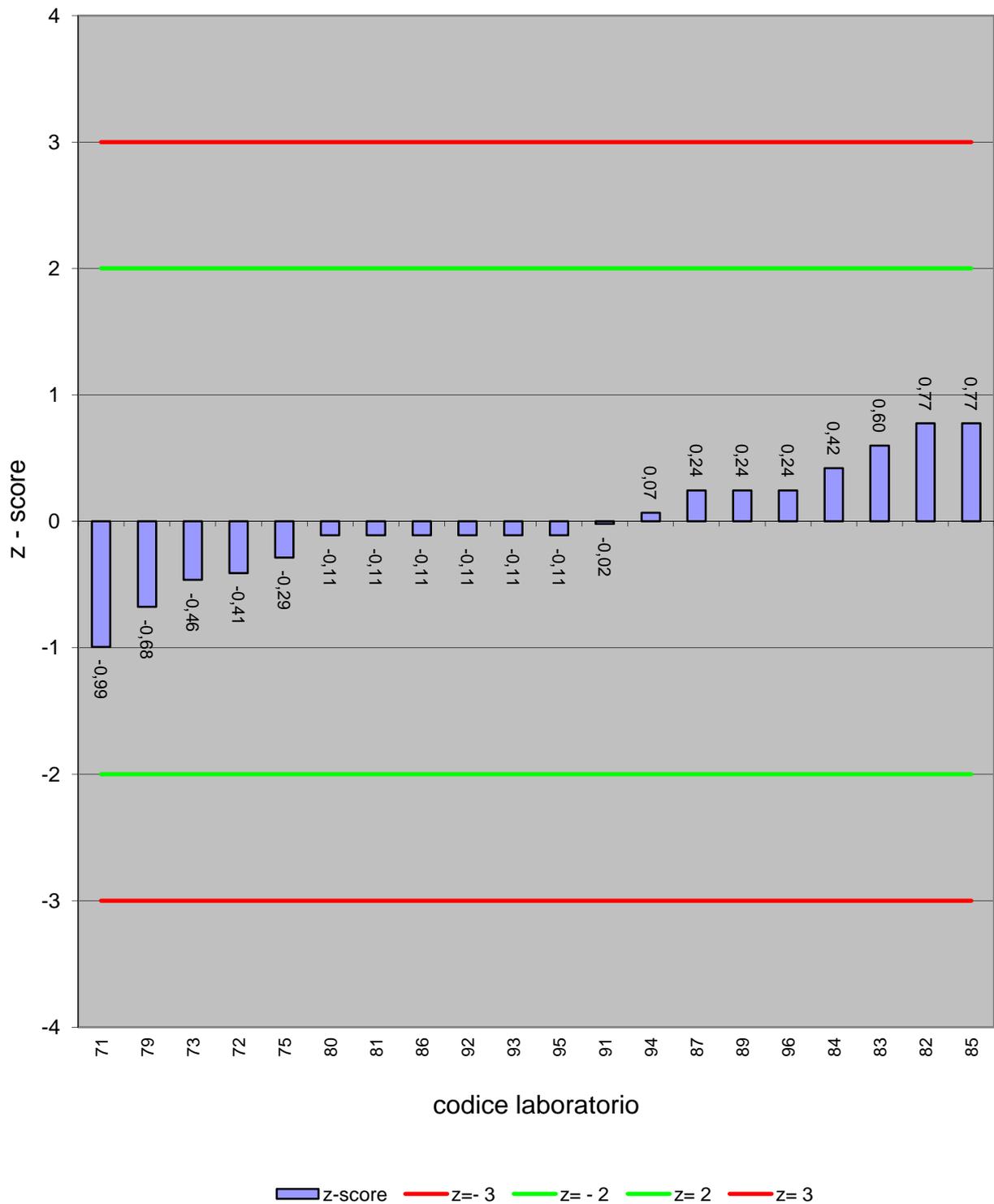


Tabella 17: risultati indoxacarb

codice laboratorio	indoxacarb
71	0.017
72	0.0184
73	0.016
75	0.021
79	0.0216
80	0.019
81	0.019
82	0.021
83	0.019
84	0.021
85	0.023
86	0.021
87	0.023
89	0.018
91	0.0200
92	0.014
93	0.021
94	0.023
95	0.021
96	0.020

Grafico 11: indoxacarb

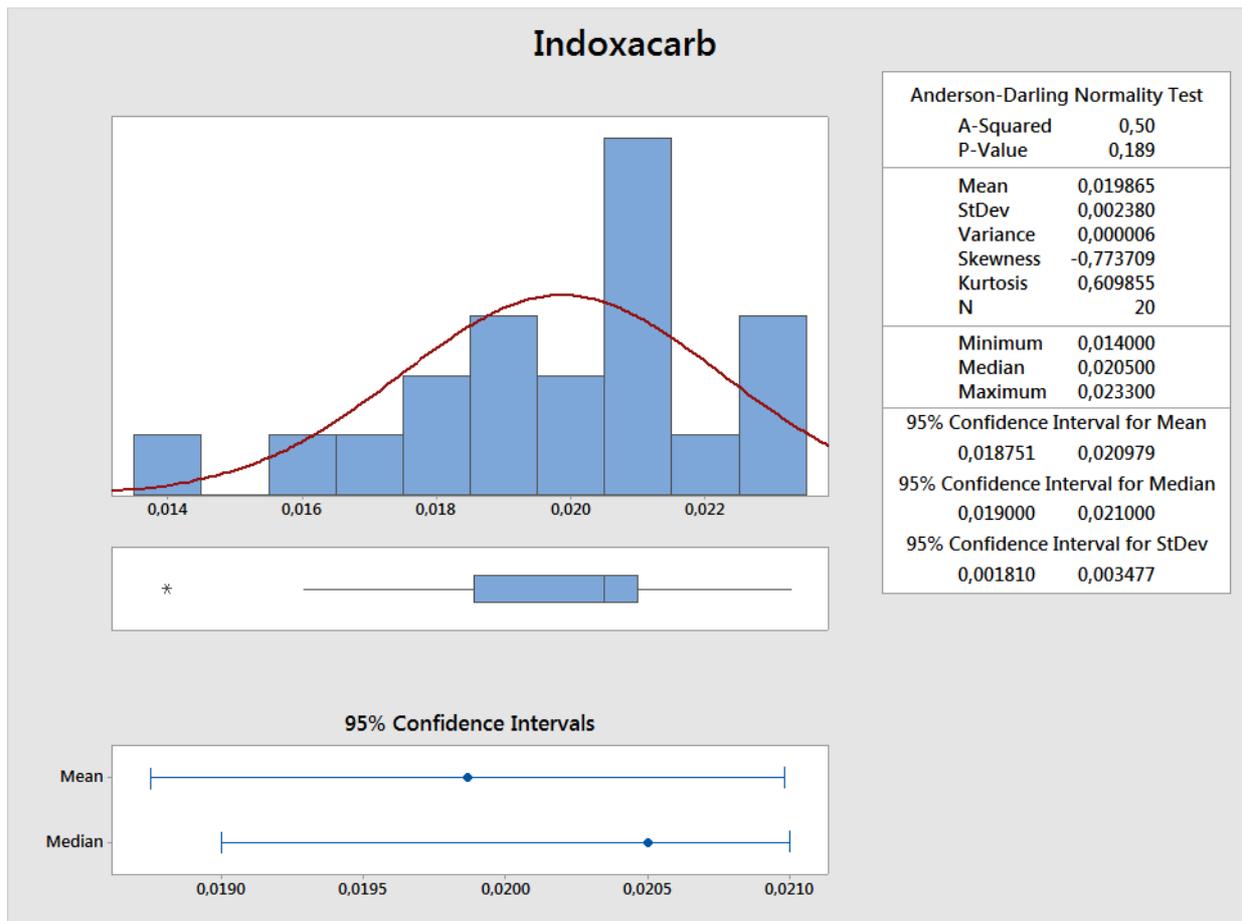


Grafico 12: indoxacarb - z-score

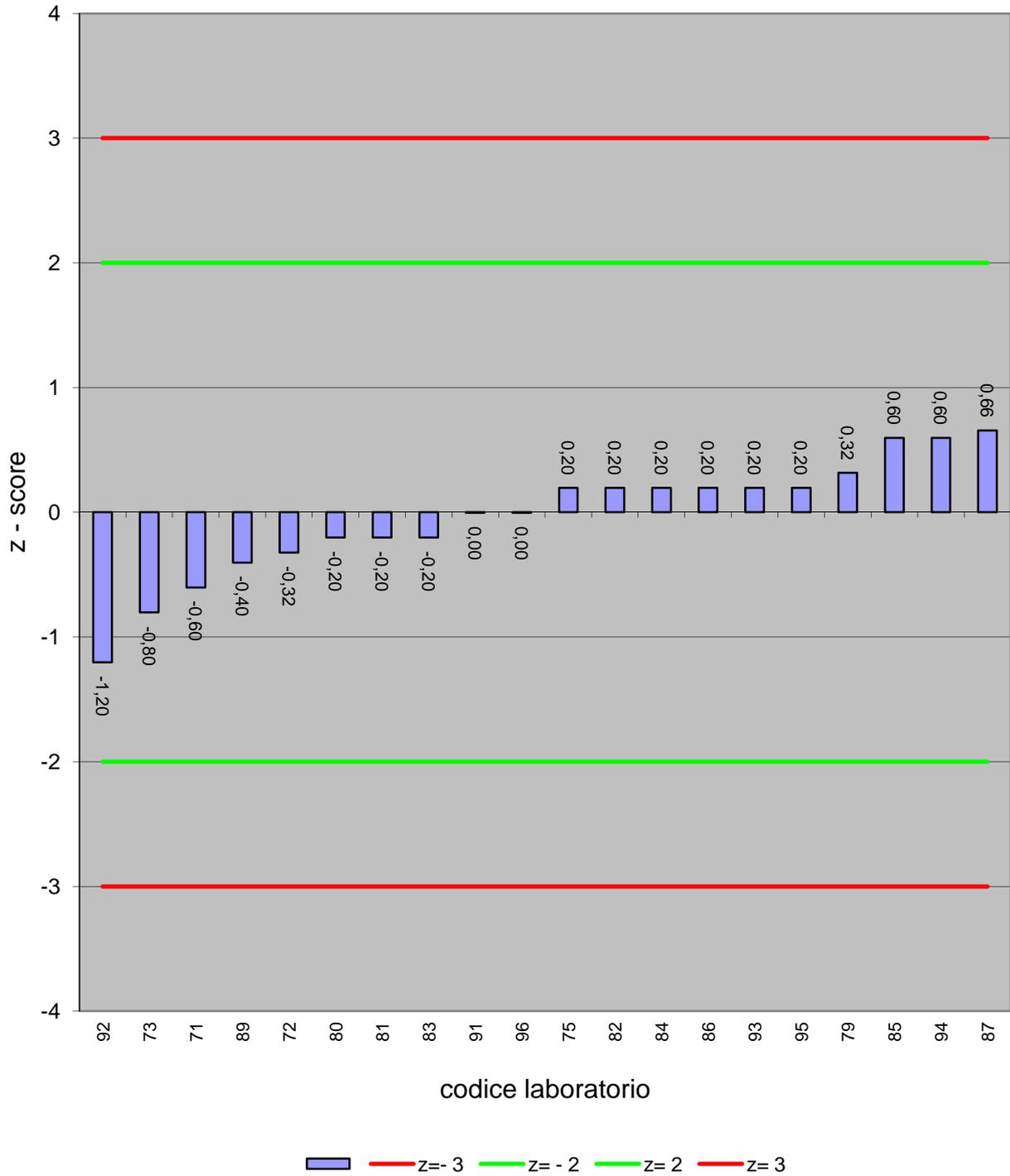


Tabella 18: risultati propamocarb

codice laboratorio	propamocarb
71	0.007
72	0.0070
73	0.006
75	0.009
79	0.0075
80	0.008
81	0.007
82	0.013
83	0.010
84	0.011
85	0.008
86	0.013
87	0.006
89	0.010
91	0.0078
92	0.007
93	0.0087
94	0.006
95	0.008
96	0.008

Grafico 13: propamocarb

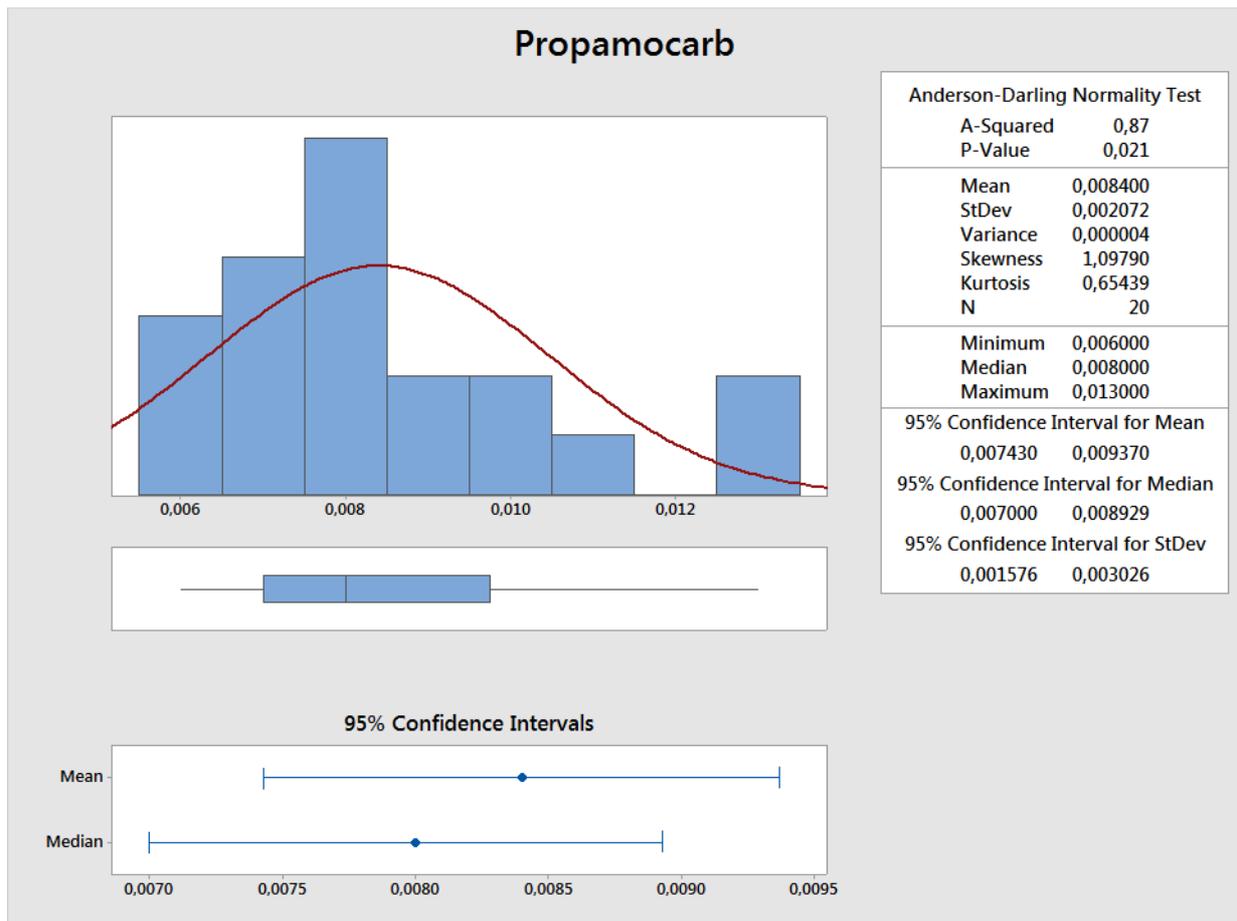


Grafico 14: propamocarb - z-score

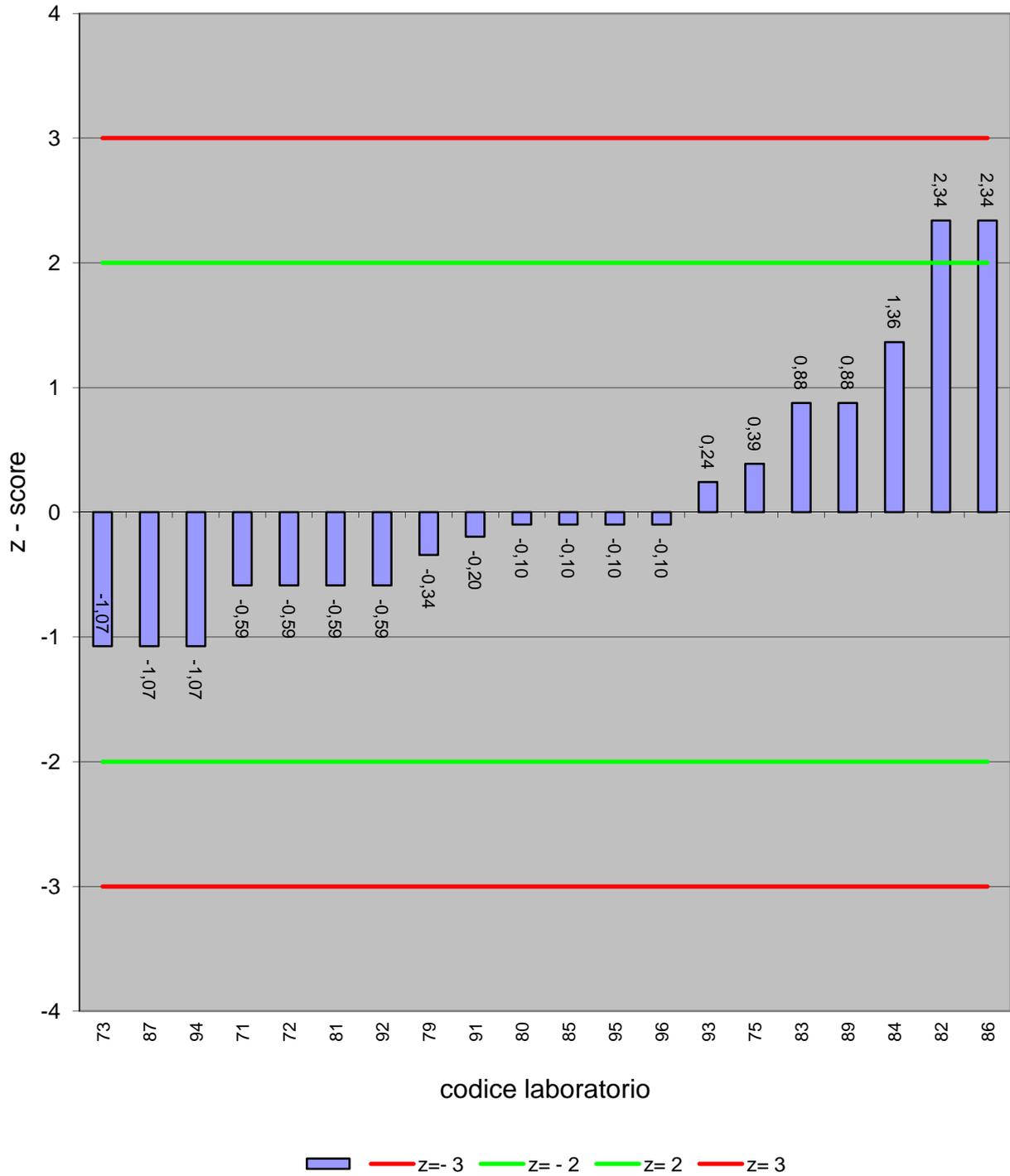


Tabella 19: risultati spiroxamina

codice laboratorio	spiroxamina
71	0.007
72	0.0070
73	0.008
75	0.008
79	0.0087
80	0.009
81	0.008
82	ND
83	0.008
84	0.009
85	0.009
86	0.0080
87	0.010
89	0.011
91	0.0095
92	0.007
93	0.0088
94	0.008
95	0.008
96	ND

Grafico 15: spiroxamina

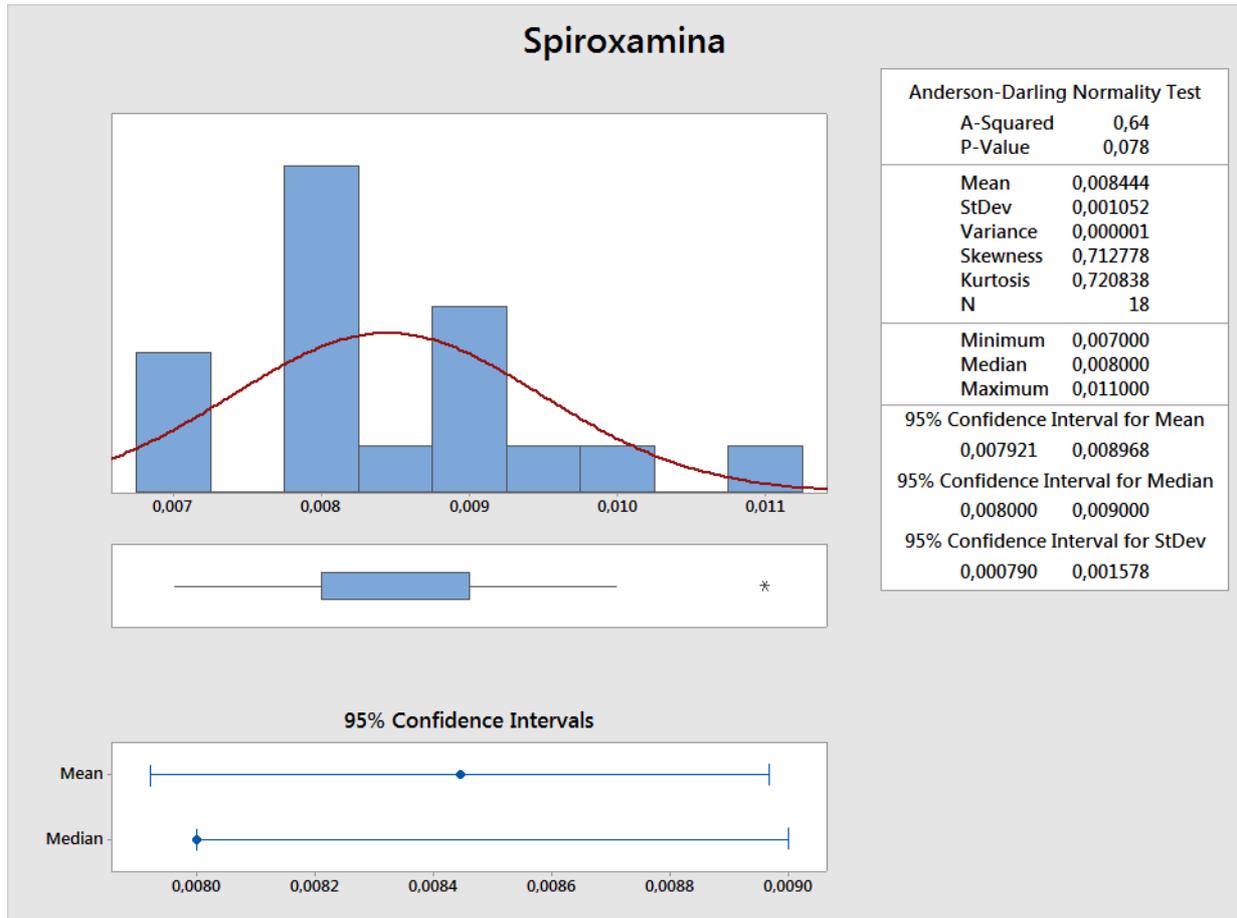
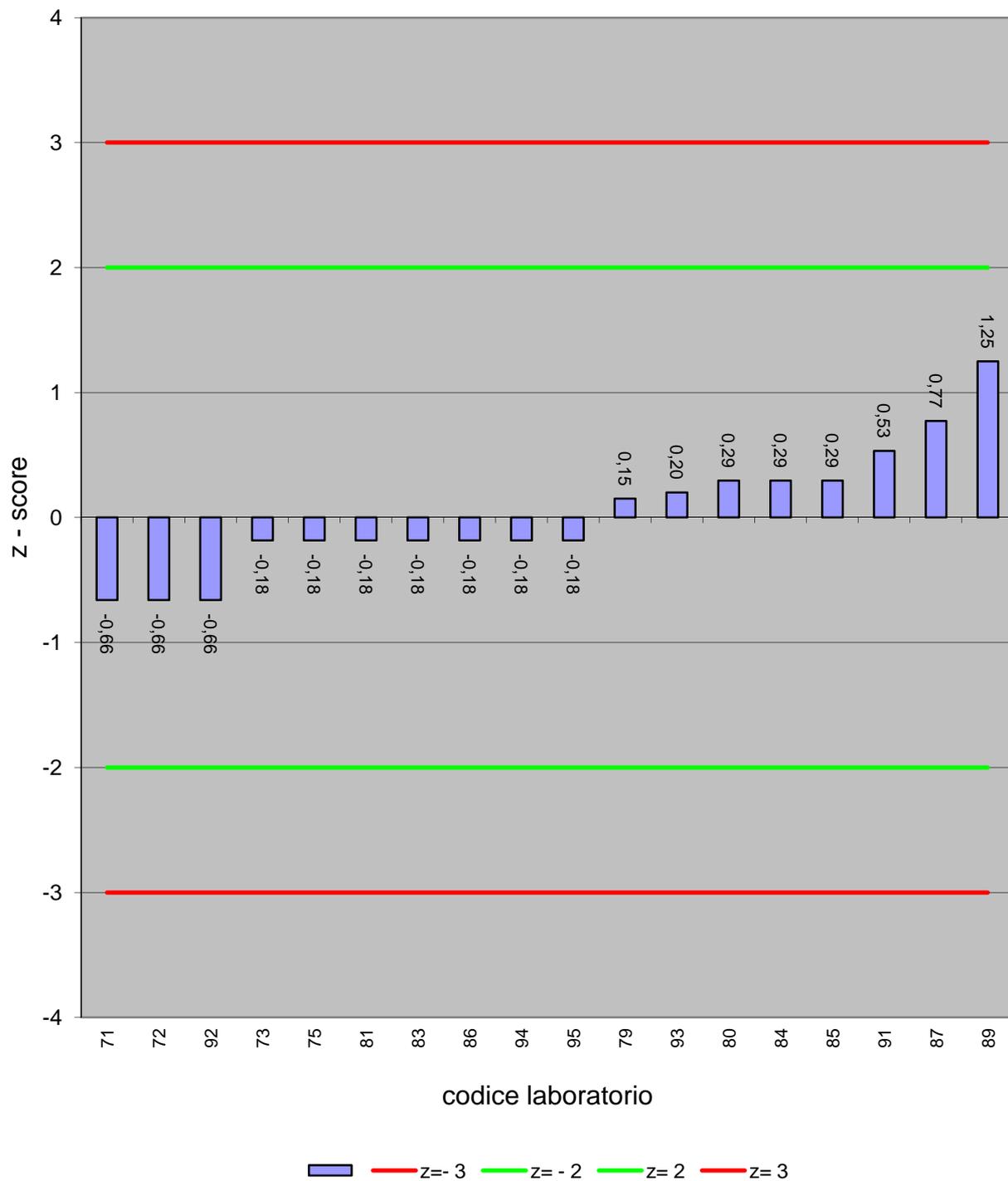


Grafico 16: spiroxamina- z-score



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

Tabella 20: rappresentazione risultati attraverso z-score

Sostanze attive	Tot	Soddisfacente		Discutibile		Non Soddisfacente	
	s.a.	z ≤ 2		2 < z ≤ 3		z > 3	
	analizzati	n°	%	n°	%	n°	%
boscalid	20	20	100	0	0	0	0
cimoxanil	19	19	100	0	0	0	0
clotianidin	20	20	100	0	0	0	0
etofenprox	20	20	100	0	0	0	0
indoxacarb	20	20	100	0	0	0	0
propamocarb	20	18	90	2	10	0	0
spiroxamina	18	18	100	0	0	0	0

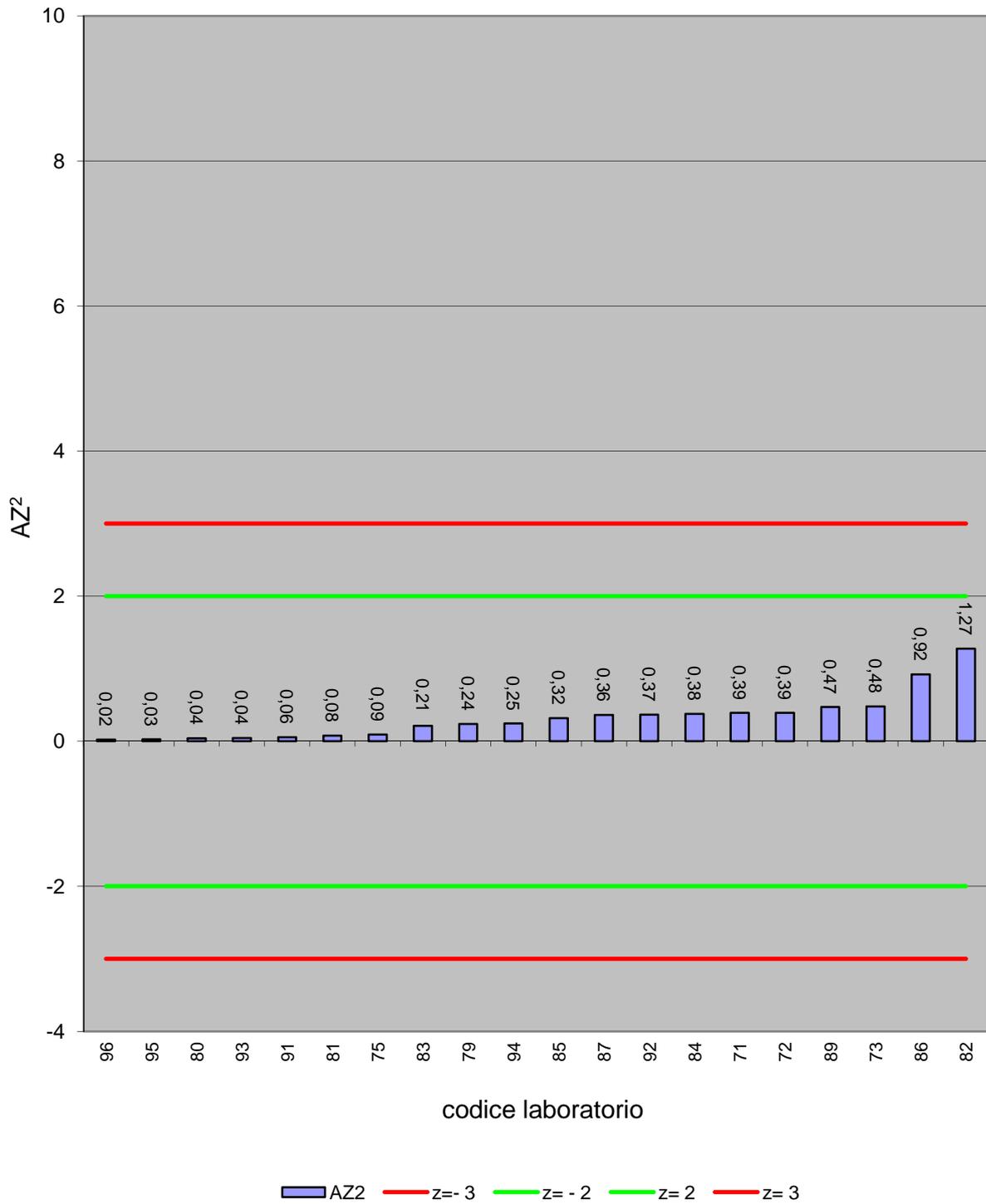
Tabella 21: AZ²

Laboratorio	m	boscalid	cimoxanil	clotianidin	etofenprox	indoxacarb	propamocarb	spiroxamina	AZ ²	Giudizio
71	7	-0.45	0.61	-0.16	-0.99	-0.60	-0.59	-0.66	0.39	Soddisf
72	7	-0.04	-1.20	-0.51	-0.41	-0.32	-0.59	-0.66	0.39	Soddisf
73	7	-0.26	0.61	-0.93	-0.46	-0.80	-1.07	-0.18	0.48	Soddisf
75	7	-0.08	-0.54	-0.16	-0.29	0.20	0.39	-0.18	0.09	Soddisf
79	7	0.07	-0.97	0.18	-0.68	0.32	-0.34	0.15	0.24	Soddisf
80	7	-0.26	0.22	-0.16	-0.11	-0.20	-0.10	0.29	0.04	Soddisf
81	7	0.11	0.22	0.22	-0.11	-0.20	-0.59	-0.18	0.08	Soddisf
82	5	0.48		-0.16	0.77	0.20	2.34		1.27	Soddisf
83	7	-0.45	-0.16	0.22	0.60	-0.20	0.88	-0.18	0.21	Soddisf
84	7	-0.26	0.22	0.60	0.42	0.20	1.36	0.29	0.38	Soddisf
85	7	0.67	0.61	0.60	0.77	0.60	-0.10	0.29	0.32	Soddisf
86	7	-0.08	-0.93	-0.16	-0.11	0.20	2.34	-0.18	0.92	Soddisf
87	7	0.48	-0.16	0.22	0.24	0.66	-1.07	0.77	0.36	Soddisf
89	7	0.11	0.61	0.60	0.24	-0.40	0.88	1.25	0.47	Soddisf
91	7	-0.21	-0.12	0.11	-0.02	0.00	-0.20	0.53	0.06	Soddisf
92	7	0.11	-0.16	-0.55	-0.11	-1.20	-0.59	-0.66	0.37	Soddisf
93	7	0.30	0.22	-0.16	-0.11	0.20	0.24	0.20	0.04	Soddisf
94	7	-0.26	0.22	0.22	0.07	0.60	-1.07	-0.18	0.25	Soddisf
95	7	0.11	0.22	-0.16	-0.11	0.20	-0.10	-0.18	0.03	Soddisf
96	6	0.11	-0.16	-0.16	0.24	0.00	-0.10		0.02	Soddisf

Tabella 22: riassunto giudizi

<i>Riassunto dei giudizi</i>	<i>AZ²</i>	
	n° lab	% lab
Soddisfacente	20	100
Discutibile	0	0,0
Non soddisfacente	0	0.0
<i>Totale laboratori</i>	<i>20</i>	<i>100.0</i>

Grafico 17: AZ2



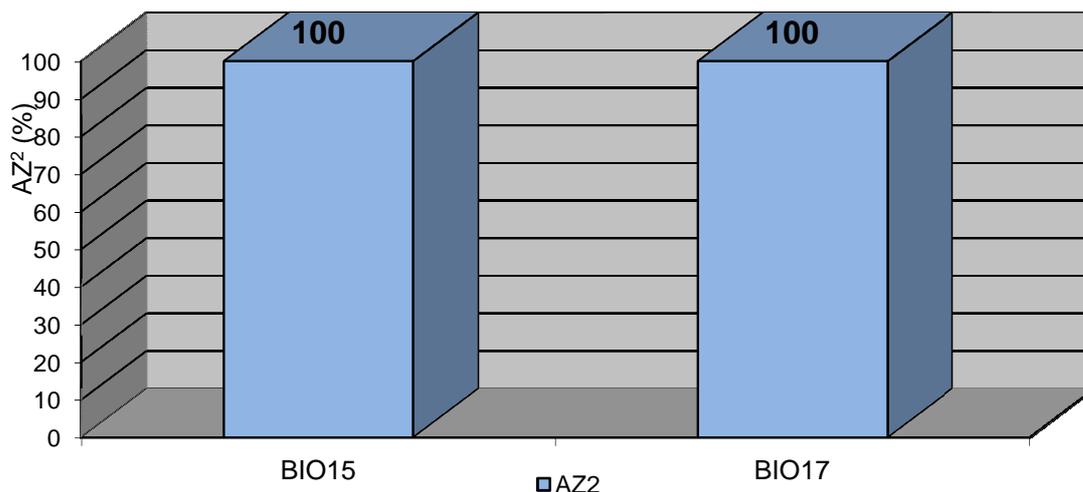
14. Errori Quali-Quantitativi

Nessun laboratorio ha riscontrato sostanze attive non addizionate al campione test.

15. Confronto con altri test

La matrice "spinaci" non è stata impiegata in altri precedenti test.

Grafico 18: confronto AZ² test precedenti



Si riscontrano sostanze attive uguali a quelle impiegati nella seconda sessione del 2017 nei seguenti test:

Tabella 23: confronto parametri comuni

Codice Test	Matrice	Parametri						
BIO15	pomodori	boscalid						
BIO17	spinaci	boscalid	cimoxanil	clotianidin	etofenprox	indoxacarb	propamocarb	spiroxamina

Di seguito i confronti fra risultati conseguiti nel passato, relativamente ai parametri oggetto del test e già utilizzati nella stessa matrice o in matrici differenti:

Tabella 24: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati

Parametri	BIO15	BIO17
boscalid	100	100

Tabella 25: dettaglio risultati AZ²

codice test	matrice	Lab. partecipanti	Lab con SSZ o AZ ² soddisf.	
	tipo	n°	n°	%
BIO15	pomodoro	21	21	100
BIO17	spinaci	20	20	100

16. Statistica

Errori qualitativi - falsi negativi-falsi positivi

Si definisce falso negativo una sostanza attiva presente nel test, analizzata e non rilevata, a cui corrisponde un LOQ minore del valore assegnato; viene considerata NR, corrisponde ad uno z-score pari a 5.

Si definisce falso positivo una sostanza attiva non presente nel test, ma rilevata; 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 corrisponde ad alcun z-score.

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

Valore assegnato

Data la tipologia di oggetti da valutare, è ritenuto adeguato l'approccio statistico dell' "Algoritmo A" presente nell'Annex C della ISO 13528:2015

Alla popolazione di dati dei partecipanti ottenuta per ogni sostanza attiva presente nel PT si applicano le seguenti regole:

- eliminazione dei valori anomali grossolani ovvi, come: unità di misura scorrette o utilizzo errato dei decimali;
- valutazione della distribuzione simmetrica con MINITAB 17;
- calcolo del valore assegnato utilizzando la statistica robusta, come descritto nell'Annex C della ISO13258:2005, 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.

z-score

Viene calcolato il parametro z-score attraverso la relazione matematica:

$$Z = \frac{x_i - X}{\sigma}$$

dove:

- x_i : costituisce il valore riscontrato dal laboratorio per ciascun sostanza attiva
- X : rappresenta il valore di concentrazione assegnato ossia la migliore stima del valore vero dell'analita
- σ rappresenta la deviazione standard:

Lo z-score viene interpretato come segue:

$ z \leq 2$	soddisfacente
$2 < z < 3$	discutibile
$ z \geq 3$	insoddisfacente

Combinazione z-score

Avviene con AZ^2

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

AZ^2 viene interpretato come segue:

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

Parametri statistici di interesse

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 e lognormale.

A²_{crit}	0.631	0.752	0.873	1.035
p-Value	0.1	0.05	0.025	0.01

Per le distribuzioni normali e lognormali, la statistica di prova A² viene calcolata da

$$AD = -n - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (2i - 1) [\ln F(X_i) + \ln(1 - F(X_{n-i+1}))]$$

dove:

n rappresenta la dimensione del campione;

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

i rappresenta l'iesimo campione

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

P-Value:

Il P-value è un parametro in grado di discriminare un'ipotesi nulla, H0, da quella alternativa H1 (verifica d'ipotesi). Viene accettato generalmente come soglia discriminante un p-value di 0.05. Ad esempio l'ipotesi nulla H0 = 0: la distribuzione è normale; ipotesi alternativa H1 ≠ 0: la distribuzione è non normale. Se il p-value è >0.05 accetto l'ipotesi nulla cioè la distribuzione è normale. Se il p-value è <0.05 rifiuto l'ipotesi nulla, cioè la distribuzione è non normale.

Skewness:

Il grado in cui un set di dati non è simmetrico. L'inclinazione può aiutare a stabilire una comprensione iniziale dei dati.

Distribuzioni simmetriche: i dati diventano più simmetrici, il suo valore di inclinazione si avvicina allo zero. I dati normalmente distribuiti, per definizione, presentano una relativamente piccola inclinazione. Ma la mancanza di inclinazione da sola non implica la normalità.

Distribuzioni posteriori o giuste: dati inclinati positivi o inclinati, sono così chiamati perché la "coda" dei punti di distribuzione a destra e perché il valore di inclinazione è maggiore di 0 (o positivo).

Distribuzioni spinte negative o sinistra: dati inclinati a sinistra o negativi (i punti di distribuzione della distribuzione si trovano a sinistra e producono un valore di inclinazione negativa).

Kurtosis:

Il grado a cui viene raggiunto il picco di un set di dati. Kurtosis può aiutare a stabilire una comprensione iniziale dei dati. È possibile valutare la Kurtosis visivamente attraverso un grafico (come un istogramma) o matematicamente attraverso la statistica del valore di Kurtosis.

Distribuzione normale: i dati normalmente distribuiti stabiliscono la linea di base della curtosi: non troppo piatta, non troppo picco. I dati che hanno seguito una distribuzione normale presentano un valore di Kurtosis tendente a 0. Poiché la Kurtosis significativa indica che i dati non sono normali.

Dati saldamente picchiati: una distribuzione con un picco più nitido del picco normale avrà un valore positivo di Kurtosis.

Dati piatti alti: una distribuzione con un picco piatto rispetto alla normale avrà un valore di Kurtosis negativo

Legenda

Media (M)

La media aritmetica di una serie di n valori (x_i) viene calcolata sommando tutti i dati ottenuti e dividendo per il numero degli stessi.

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

Scarto

Differenza fra ciascun risultato del laboratorio e il valore vero assegnato (M_{10}).

Scarto quadratico medio

Radice quadrata della media dei quadrati degli scarti dalla media aritmetica.

Valore minimo (vm)

Il numero più piccolo della serie di valori presentata dai laboratori.

Valore Massimo (VM)

Il valore massimo della serie di valori presentata dai laboratori.

Deviazione standard (d.s.)

Misura della dispersione di una serie di osservazione. Si calcola dalla seguente relazione:

$$d.s. = \sqrt{\frac{\sum (x_i - M)^2}{n - 1}}$$

Deviazione standard media (S.m.)

E' la deviazione standard diviso la radice quadrata delle n misure.

Varianza (V)

E' il quadrato dello scarto quadratico medio.

Coefficiente di variazione

Costituisce la rappresentazione percentuale della varianza rispetto alla deviazione standard

Accuratezza (Acc.)

E' il grado di concordanza fra il valore medio e il valore vero.

Precisione (P)

Rappresenta l'accordo di una serie di risultati fra loro.

Solitamente viene espressa in termini di deviazione dei risultati dalla loro media aritmetica.

Allegato B4 - 2017

Elenco delle sostanze attive potenziali oggetto del test e scheda di invio dei risultati

sostanza attiva	analizzata	LOQ (mg/kg)	risultato (mg/kg)
Acefate	<input type="checkbox"/>		
Acetamiprid	<input type="checkbox"/>		
Alaclor	<input type="checkbox"/>		
Aldicarb	<input type="checkbox"/>		
Aldicarb solfone	<input type="checkbox"/>		
Aldicarb solfossido	<input type="checkbox"/>		
Azoxistrobin	<input type="checkbox"/>		
Benalaxil (somma di isomeri)	<input type="checkbox"/>		
Boscalid	<input type="checkbox"/>		
Bupirimate	<input type="checkbox"/>		
Carbaril	<input type="checkbox"/>		
Carbendazim	<input type="checkbox"/>		
Cimoxanil	<input type="checkbox"/>		
Ciproconazolo	<input type="checkbox"/>		
Ciprodinil	<input type="checkbox"/>		
Clofentezine	<input type="checkbox"/>		
Clorpirifos E	<input type="checkbox"/>		
Clorpirifos M	<input type="checkbox"/>		
Clotianidin	<input type="checkbox"/>		
Deltametrina	<input type="checkbox"/>		
Demeton-S-metilsolfone	<input type="checkbox"/>		
Diazinone	<input type="checkbox"/>		
Diclorvos	<input type="checkbox"/>		
Dicrotofos	<input type="checkbox"/>		
Dietofencarb	<input type="checkbox"/>		
Difenoconazolo	<input type="checkbox"/>		
Diflubenzuron	<input type="checkbox"/>		
Dimetoato	<input type="checkbox"/>		
Dimetomorf	<input type="checkbox"/>		
Diniconazolo	<input type="checkbox"/>		
EPN	<input type="checkbox"/>		
Esaflumuron	<input type="checkbox"/>		
Etion	<input type="checkbox"/>		
Etirimol	<input type="checkbox"/>		
Etofenprox	<input type="checkbox"/>		
Exitiazox	<input type="checkbox"/>		
Famoxadone	<input type="checkbox"/>		
Fenamidone	<input type="checkbox"/>		

BIO17 proficiency test prodotti fitosanitari anno 2017

Fenarimol	<input type="checkbox"/>		
Fenazaquin	<input type="checkbox"/>		
Fenbuconazolo	<input type="checkbox"/>		
Fenexamide	<input type="checkbox"/>		
Fenitrothion	<input type="checkbox"/>		
Fenoxicarb	<input type="checkbox"/>		
Fenpiroximate	<input type="checkbox"/>		
Fenpropridin	<input type="checkbox"/>		
Fenpropimorf	<input type="checkbox"/>		
Flufenoxuron	<input type="checkbox"/>		
Fluquinconazolo	<input type="checkbox"/>		
Flusilazolo	<input type="checkbox"/>		
Flutriafol	<input type="checkbox"/>		
Formetanato	<input type="checkbox"/>		
Formotion	<input type="checkbox"/>		
Fosalone	<input type="checkbox"/>		
Fosmet	<input type="checkbox"/>		
Fosmet oxone	<input type="checkbox"/>		
Fostiazato	<input type="checkbox"/>		
Foxim	<input type="checkbox"/>		
Imazalil	<input type="checkbox"/>		
Imidacloprid	<input type="checkbox"/>		
Indoxacarb	<input type="checkbox"/>		
Iprovalicarb	<input type="checkbox"/>		
Isoprocarb	<input type="checkbox"/>		
Kresoxim metile	<input type="checkbox"/>		
Linuron	<input type="checkbox"/>		
Lufenuron	<input type="checkbox"/>		
Malaaxon	<input type="checkbox"/>		
Malation	<input type="checkbox"/>		
Mandipropamide	<input type="checkbox"/>		
Mepanipirim	<input type="checkbox"/>		
Metaflumizone (somma degli isomeri E e Z)	<input type="checkbox"/>		
Metalaxyl and metalaxyl-M	<input type="checkbox"/>		
Metamidofos	<input type="checkbox"/>		
Metazaclor	<input type="checkbox"/>		
Metconazolo	<input type="checkbox"/>		
Metidation	<input type="checkbox"/>		
Metiocarb	<input type="checkbox"/>		
Metiocarb solfone	<input type="checkbox"/>		
Metiocarb solfossido	<input type="checkbox"/>		
Metobromuron	<input type="checkbox"/>		
Metolachlor e metolachlor-S	<input type="checkbox"/>		
Metomil	<input type="checkbox"/>		
Metossifenozone	<input type="checkbox"/>		
Metribuzin	<input type="checkbox"/>		
Miclobutanil	<input type="checkbox"/>		
Monocrotofos	<input type="checkbox"/>		

BIO17 proficiency test prodotti fitosanitari anno 2017

Nitenpyram	<input type="checkbox"/>		
Ometoato	<input type="checkbox"/>		
Ossidemeton metile	<input type="checkbox"/>		
Oxadixil	<input type="checkbox"/>		
Oxamil	<input type="checkbox"/>		
Paclobutrazolo	<input type="checkbox"/>		
Pencicuron	<input type="checkbox"/>		
Penconazolo	<input type="checkbox"/>		
Pendimetalin	<input type="checkbox"/>		
Pimetrozine	<input type="checkbox"/>		
Piraclostrobin	<input type="checkbox"/>		
Piridaben	<input type="checkbox"/>		
Pirimetanil	<input type="checkbox"/>		
Pirimicarb	<input type="checkbox"/>		
Pirimicarb desmetil	<input type="checkbox"/>		
Piriproxifen	<input type="checkbox"/>		
Procloraz (solo Procloraz tal quale)	<input type="checkbox"/>		
Profenofos	<input type="checkbox"/>		
Promecarb	<input type="checkbox"/>		
Propaclor	<input type="checkbox"/>		
Propamocarb	<input type="checkbox"/>		
Propargite	<input type="checkbox"/>		
Propiconazolo	<input type="checkbox"/>		
Propizamide	<input type="checkbox"/>		
Propoxur	<input type="checkbox"/>		
Protiofos	<input type="checkbox"/>		
Quinoxifen	<input type="checkbox"/>		
Rotenone	<input type="checkbox"/>		
Spinosad (somma di spinosyn A e spinosyn D, espressa in spinosad)	<input type="checkbox"/>		
Spirodiclofen	<input type="checkbox"/>		
Spiromesifen	<input type="checkbox"/>		
Spiroxamina	<input type="checkbox"/>		
Tebuconazolo	<input type="checkbox"/>		
Tebufenozide	<input type="checkbox"/>		
Tebufenpirad	<input type="checkbox"/>		
Teflubenzuron	<input type="checkbox"/>		
Terbutilazina	<input type="checkbox"/>		
Tetraconazolo	<input type="checkbox"/>		
Tetrametrina	<input type="checkbox"/>		
Tiabendazolo	<input type="checkbox"/>		
Tiacloprid	<input type="checkbox"/>		
Tiametoxam	<input type="checkbox"/>		
Tiodicarb	<input type="checkbox"/>		
Tiofanate metile	<input type="checkbox"/>		
Triflumuron	<input type="checkbox"/>		
Triticonazolo	<input type="checkbox"/>		
Zoxamide	<input type="checkbox"/>		

17. Riferimenti

- UNI CEI ISO/IEC 17043:2010 requisiti generali per proficiency testing
- ISO 13528: 2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison
- I50471/FE Linea guida per l'utilizzo del programma MINITAB 17 per elaborazioni previste nella validazione delle procedure o metodi di prova
- Journal of Agricultural and Food Chemistry”, 2011, 59(14), 7609-7619.

Hanno collaborato alla realizzazione del test:

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