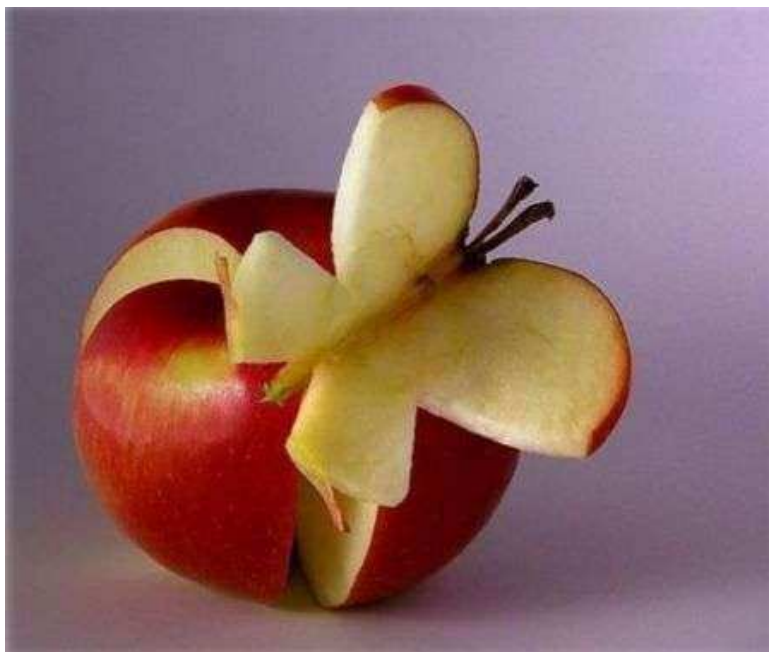


2a sessione test prodotti fitosanitari anno 2017



Organizzato da:
ARPA Emilia Romagna

Ferrara, 18 agosto 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.....	8
6. Preparazione degli standard	8
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.....	9
13. Verifica dell'omogeneità e della stabilità.....	12
14. Errori Quali-Quantitativi	37
15. Confronto con altri test.....	37
16. Statistica	41
17. Riferimenti.....	47

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	11
Tabella 6: verifica omogeneità	12
Tabella 7: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità	12
Tabella 8: verifica stabilità A.....	13
Tabella 9: verifica stabilità B	13
Tabella 10: risultati dai laboratori.....	14
Tabella 11: valori errori grossolani	15
Tabella 12: statistica risultati tal quali ricevuti dai laboratori	15
Tabella 13: statistica risultati dopo l'eliminazione dei dati grossolani.....	15
Tabella 14: risultati acrinatrina	16
Tabella 15: risultati bromopropilato.....	19
Tabella 16: risultati etoxazolo.....	22
Tabella 17: risultati fludioxonil	25
Tabella 18: risultati flutolanil	28
Tabella 19: risultati vinclozolin.....	31
Tabella 20: rappresentazione risultati attraverso z-score.....	34
Tabella 21: AZ^2	35
Tabella 22: riassunto giudizi	35
Tabella 23: performance per test con uguale matrice.....	37
Tabella 24: confronto parametri comuni.....	38
Tabella 25: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati.....	38
Tabella 26: dettaglio risultati SSZ e AZ^2	39

Grafici

Grafico 1: tempo, in giorni, per effettuare il test	10
Grafico 2: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni	10
Grafico 3: confronto medie e incremento teorico	11
Grafico 4: acrinatrina	17
Grafico 5: acrinatrina - z-score	18
Grafico 6: bromopropilato	20
Grafico 7: bromopropilato - z-score	21
Grafico 8: etoxazolo	23
Grafico 9: etoxazolo - z-score	24
Grafico 10: fludioxonil	26
Grafico 11: fludioxonil - z-score	27
Grafico 12: flutolanil	29
Grafico 13: flutolanil - z-score	30
Grafico 14: vinclozolin	32
Grafico 15: vinclozolin - z-score	33
Grafico 16: AZ2	36
Grafico 17: confronto SSZ o AZ ² per matrici uguali	37
Grafico 18: risultati nel tempo SSZ e AZ ²	40

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>	23/05/2017
<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>	80
<i>Numero campioni bianchi</i>	80
<i>Numero laboratori cui è stato inviato il test</i>	42
<i>Numero laboratori che hanno fornito risultati</i>	42 (100%)
<i>Elenco dei laboratori che hanno partecipato al test</i>	Tabella 2: elenco dei laboratori
<i>Matrice utilizzata</i>	mele
<i>Numero dei sostanze attive nel test</i>	6
<i>Descrizione sostanze attive</i>	acrinatrina, bromopropilato, etoxazolo, fludioxonil, flutolanil, vinclozolin
<i>Livello di concentrazione</i>	Tabella 3: valore assegnato della concentrazione

Nel mese di Maggio 2017 è stato preparato il secondo test sui prodotti fitosanitari dell'anno 2017. Il test è stato inviato a 42 laboratori di cui alla Tabella 2: elenco dei laboratori

Tabella 2: elenco dei laboratori

ADESUD
AGRIBIOECO
AGRIPARADIGMA
AGROBIOLAB
ALMOLAB
ALPHA ECOLOGIA
BONASSISA
BONDUELLE FRESCO ITALIA
CADIR LAB
CAMPOVERDE
CENTRO ANALISI DR G. VECCHIO
CHELAB PO ex SILLIKER
CHELAB TV
CHEMISERVICE
CHEMSERVICE
CONSERVE ITALIA
D'ANIELLO
ECOCONTROL SUD
EPTANORD
EUROFINS (CHEMICAL CONTROL)
EUROLAB

EUROQUALITY LAB
FLORAMO
FRUTTAGEL
GE.PRO.TER.
GREIT
LA LINEA VERDE
LABCAM ex C.C.I.A.A. di SV
LABORATORIO BUCCIARELLI
LABORATORIO GIUSTO
LEOCHIMICA
MARINO
MOFLAB GLOBAL QUALITY
NEOTES
NUCLEO CHIMICO MEDITERRANEO
PH
R&C SCIENTIFICA
SIALAB ex CEFIT
SICURAL ex FRUTTADORO
SYNLAB ex SETTIMELLI
VASSANELLAB ex ENOCENTRO
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/i partecipante/i.

2. Matrice

La matrice utilizzata per la preparazione del test è stata: mele. 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 20 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 MELE, codice 2S17.

6. Preparazione degli standard

A partire dagli standards puri, nel rispetto dell'istruzione operativa I50618/FE del SGQ di Arpa, 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 del servizio di Global Service 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 4 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, come confermato dai test riportati nelle Tabelle 7, 8 e, successivamente, suddivisa nei contenitori.

Su ognuno di questi è stata posta un'etichetta riportante la dicitura: PT FITOFARMACI - CAMPIONE INCREMENTATO matrice MELE, codice test 2S17.

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>
acrintrina	0.0935
bromopropilato	0.0393
etoxazolo	0.0291
fludioxonil	0.0968
flutolanil	0.0969
vinclozolin	0.139

12. Ricevimento dei risultati

I tempi di risposta, il numero dei laboratori partecipanti e lo stato dei campioni all'arrivo, sono riassumibili dalla Tabella 4: riassunto informazioni dai laboratori, a sua volta ricavata dalla Tabella 5: informazione dai laboratori. Le indicazioni dello stato del campione alla consegna è desunto dalle indicazioni riportate sui documenti ricevuti dal laboratorio. Riportiamo nel Grafico 1: tempo, in giorni, per effettuare il test e nel Grafico 2: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni il dettaglio di quanto indicato in tabella.

Tabella 4: riassunto informazioni dai laboratori

INVIO CAMPIONI E STATO ALL'ARRIVO			ARRIVO RISULTATI DAI LABORATORI		
	<i>n°</i>	<i>%</i>	<i>Giorni</i>	<i>n°</i>	<i>%</i>
Campioni inviati	42				
			1	0	0
ottimo	39	93	2	1	2
buono	3	7	3	1	2
scarso	0		4	20	48
			5	13	31
			> 5	7	17
Moduli ricevuti	42	100	Risultati ricevuti	42	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

- Arrivo risultati dal Laboratorio

- ✓ gg = numero di giorni impiegati dal laboratorio per effettuare il test
- ✓ *n°* = numero dei laboratori che hanno impiegato il tempo indicato per consegnare i risultati
- ✓ *%* = numero dei laboratori che hanno impiegato il tempo indicato per consegnare i risultati, espresso in percentuale rispetto al numero di campioni inviati

Grafico 1: tempo, in giorni, per effettuare il test

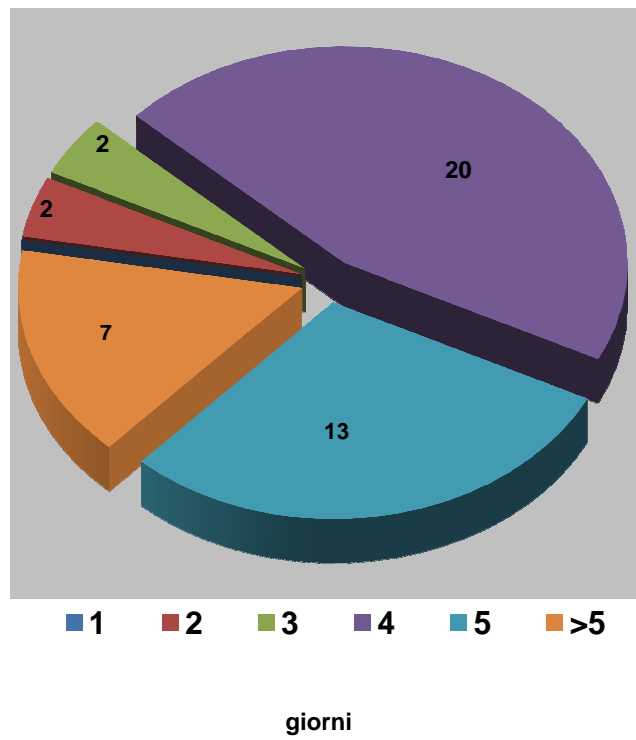


Grafico 2: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni

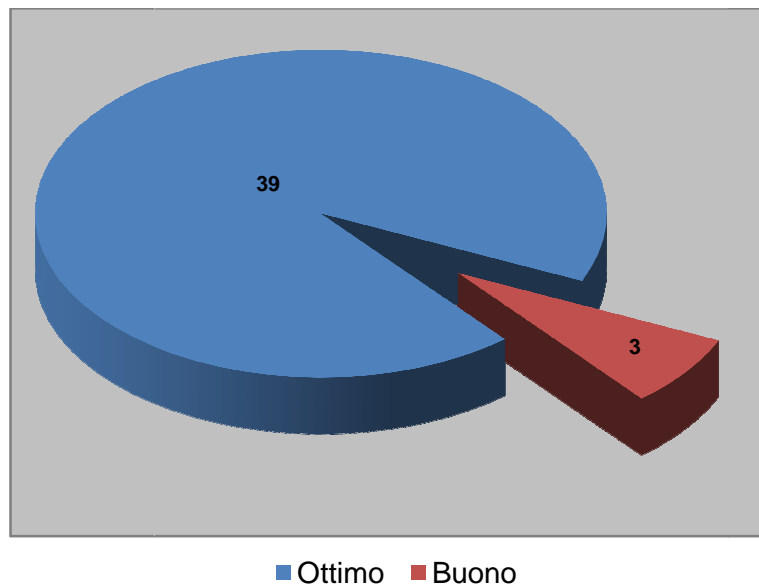


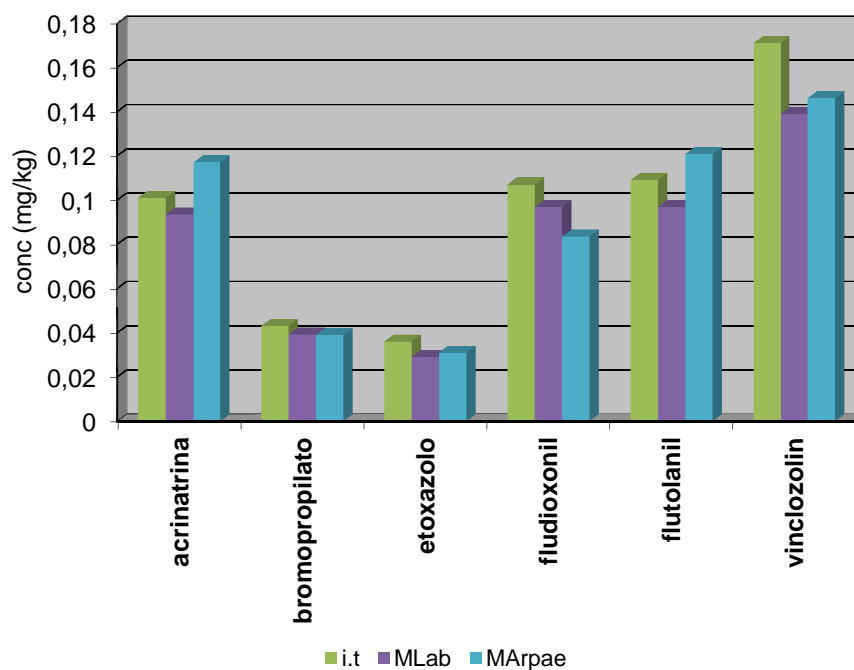
Tabella 5: informazione dai laboratori

Cod lab	Arrivo campione al laboratorio		Arrivo risultati dai laboratori			
	Data	stato	Data	gg	fest	tot
51	13 06 2017	ottimo	20 06 2017	7	2	5
64	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	0	4
76	14 06 2017	ottimo	20 06 2017	6	2	4
90	12 06 2017	ottimo	19 06 2017	7	2	5
93	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	0	4
100	13 06 2017	ottimo	22 06 2017	9	2	7
125	12 06 2017	ottimo	06 07 2017	24	6	18
127	13 06 2017	ottimo	20 06 2017	7	2	5
151	13 06 2017	ottimo	20 06 2017	7	2	5
153	12 06 2017	ottimo	20 06 2017	8	2	6
162	14 06 2017	ottimo	20 06 2017	6	2	4
164	12 06 2017	buono	17 06 2017	5	0	5
201	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	0	4
227	13 06 2017	ottimo	19 06 2017	6	2	4
275	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	0	4
277	13 06 2017	ottimo	19 06 2017	6	2	4
299	13 06 2017	ottimo	19 06 2017	6	2	4
306	13 06 2017	ottimo	19 06 2017	6	2	4
313	13 06 2017	ottimo	20 06 2017	7	2	5
395	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	0	4
415	12 06 2017	ottimo	21 06 2017	9	2	7

Cod lab	Arrivo campione al laboratorio		Arrivo risultati dai laboratori			
	Data	stato	Data	gg	fest	tot
455	13 06 2017	ottimo	19 06 2017	6	2	4
462	12 06 2017	buono	16 06 2017	4	0	4
513	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	0	4
528	13 06 2017	ottimo	20 06 2017	7	2	5
531	14 06 2017	ottimo	21 06 2017	7	2	5
577	13 06 2017	ottimo	15 06 2017	2	0	2
585	13 06 2017	buono	20 06 2017	7	2	5
587	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	0	4
593	12 06 2017	ottimo	15 06 2017	3	0	3
603	12 06 2017	ottimo	19 06 2017	7	2	5
626	13 06 2017	ottimo	20 06 2017	7	2	5
640	14 06 2017	ottimo	20 06 2017	6	2	4
654	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	0	4
658	12 06 2017	ottimo	20 06 2017	8	2	6
661	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	0	4
685	14 06 2017	ottimo	21 06 2017	7	2	5
695	13 06 2017	ottimo	21 06 2017	8	2	6
721	13 06 2017	ottimo	17 07 2017	34	8	26
758	12 06 2017	ottimo	16 06 2017	4	0	4
796	14 06 2017	ottimo	21 06 2017	7	2	5
797	13 06 2017	ottimo	19 06 2017	6	2	4

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

Grafico 3: 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.	acrinatrina	bromopropilato	etoxazolo	fludioxonil	flutolanil	vinclozolin
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	0.101	0.043	0.036	0.107	0.109	0.171
Media ARPAE (M_{arpae})	0.117	0.039	0.031	0.084	0.121	0.146
Mediana (m_{arpae})	0.114	0.039	0.031	0.083	0.121	0.147
num. misure (n)	20	20	20	20	20	20
gradi di libertà (gdl)	19	19	19	19	19	19
valore minimo (vm_{arpae})	0.107	0.035	0.029	0.067	0.112	0.120
valore massimo (VM_{arpae})	0.130	0.045	0.033	0.096	0.138	0.170
ds_{arpae}	0.007	0.003	0.001	0.009	0.006	0.016
dev. std. media (Sm_{arpae})	0.0016	0.0007	0.0002	0.0019	0.0013	0.0035
Varianza	0.00005	0.00001	0.0000012	0.00007	0.00003	0.0002
CV_{arpae}	6.0	8.3	3.5	10.3	4.8	10.7
Accuratezza (Acc_{arpae})	0.016	-0.004	-0.005	-0.023	0.012	-0.025
Precisione (P_{arpae})	0.007	0.003	0.001	0.009	0.006	0.016
$L.F_{arpae}$	0.003	0.001	0.0005	0.004	0.003	0.007
err. Ass. it	0.016	-0.004	-0.005	-0.023	0.012	-0.025
err. % it	16.0	-8.2	-14.3	-21.6	11.2	-14.6

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
acrinatrina	0.0258	suff. omog.
bromopropilato	0.0103	suff. omog.
etoxazolo	0.0084	suff. omog.
fludioxonil	0.0194	suff. omog.
flutolanil	0.0266	suff. omog.
vinclozolin	0.0312	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
acrinatrina	0,120	0,113	0,117	0,102	0,117	0,110	0,0070	0,0234	Pass
bromopropilato	0,043	0,049	0,046	0,048	0,046	0,047	0,0009	0,0098	Pass
etoxazolo	0,028	0,030	0,029	0,031	0,029	0,030	0,0007	0,0073	Pass
fludioxonil	0,110	0,125	0,118	0,120	0,117	0,119	0,0010	0,0242	Pass
flutolanil	0,117	0,124	0,120	0,117	0,117	0,117	0,0031	0,0242	Pass
vinclozolin	0,147	0,161	0,154	0,155	0,149	0,152	0,0020	0,0348	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
acrinatrina	0,120	0,113	0,117	0,128	0,117	0,123	0,0060	0,0234	Pass
bromopropilato	0,043	0,049	0,046	0,048	0,046	0,047	0,0012	0,0098	Pass
etoxazolo	0,028	0,030	0,029	0,027	0,028	0,027	0,0020	0,0073	Pass
fludioxonil	0,110	0,125	0,118	0,115	0,107	0,111	0,0065	0,0242	Pass
flutolanil	0,117	0,124	0,120	0,115	0,119	0,117	0,0032	0,0242	Pass
vinclozolin	0,147	0,161	0,154	0,155	0,137	0,146	0,0079	0,0348	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.	acrinatrina	bromopropilato	etoxazolo	fludioxonil	flutolanil	vinclozolin
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	<i>0.101</i>	<i>0.043</i>	<i>0.036</i>	<i>0.107</i>	<i>0.109</i>	<i>0.171</i>
51	0.102	0.032	0.026	0.095	0.092	0.133
64	0.0954	0.0413	0.0262	0.0984	0.0938	0.17
76	0.125	0.0400	0.0270	0.0950	0.0970	0.134
90	0.106	0.041	0.027	0.080	0.085	0.170
93	0.100	0.046	0.030	0.112	0.115	0.160
100	0.102	0.041	0.026	0.085	0.102	0.125
125	0.077	0.027	ND	0.067	ND	0.107
127	0.091	0.037	0.026	0.102	0.085	0.129
151	0.100	0.040	0.026	0.100	ND	0.110
153	0.085	0.039	0.033	0.11	0.12	0.14
162	0.096	0.034	0.028	0.087	0.090	0.122
164	0.084	0.054	0.036	0.100	0.112	0.164
201	0.085	0.040	0.025	0.090	0.090	0.14
227	ND	0.0415	ND	0.0865	ND	0.116
275	0.092	0.041	0.028	0.100	0.089	0.129
277	0.082	0.038	0.035	0.107	ND	0.129
299	0.095	ND	ND	0.098	0.095	0.137
306	0.097	0.039	0.028	0.104	0.093	0.14
313	0.08	0.038	0.020	0.095	0.095	0.120
395	0.058	0.042	0.032	0.093	ND	0.125
415	0.088	0.041	0.036	0.105	0.094	0.159
455	0.107	0.045	0.032	0.107	ND	0.205
462	0.114	0.0359	0.0268	0.102	0.0933	0.139
513	0.119	0.040	0.025	0.106	0.112	0.153
528	0.070	0.041	0.025	0.109	0.118	0.146
531	0.120	0.042	0.030	0.090	0.098	0.150
577	0.114	ND	0.031	NR	ND	ND
585	0.095	0.035	0.026	0.098	0.088	0.136
587	0.061	ND	0.028	0.095	0.10	1.35
593	ND	ND	0.0322	0.113	0.0833	0.161
603	0.0907	0.0414	0.0247	0.105	0.833	0.161
626	0.0950	0.0355	0.0325	0.092	0.104	0.13
640	0.0778	0.0395	0.0380	0.0975	ND	0.132
654	0.10	0.04	0.03	0.09	0.11	0.16
658	0.0706	0.0398	0.0355	0.0916	ND	0.132
661	0.094	0.039	0.028	0.098	0.094	0.145
685	0.110	0.040	0.032	0.091	0.095	0.135
695	0.088	0.031	0.034	0.091	0.090	0.106
721	ND	ND	ND	ND	ND	ND
758	0.087	0.034	0.027	0.090	ND	0.136
796	0.090	ND	ND	0.095	ND	ND
797	0.093	0.04	0.026	0.085	0.092	0.14

Tabella 11: valori errori grossolani

<i>parametri</i>	<i>concentrazione (mg/kg)</i>	<i>codice lab</i>
flutolanil	0.833	603
vinclozolin	1.35	587

Tabella 12: statistica risultati tal quali ricevuti dai laboratori

<i>Statistica</i>	<i>acrinatrina</i>	<i>bromopropilato</i>	<i>etoxazolo</i>	<i>fludioxonil</i>	<i>flutolanil</i>	<i>vinclozolin</i>
<i>i.t. (mg/kg)</i>	0.101	0.043	0.036	0.107	0.109	0.171
Media Robusta	0.0935	0.039	0.029	0.0968	0.0969	0.139
Mediana (m_{Lab})	0.0940	0.040	0.028	0.0963	0.0945	0.137
num. misure (n)	39	36	37	40	30	39
gradi di libertà (gdl)	38	35	36	39	29	38
n° lab. con nr	0	0	0	1	0	0
n° lab. con nd	3	6	5	1	12	3
n° lab. con np	0	0	0	0	0	0
valore minimo (vm_{Lab})	0.058	0.027	0.020	0.067	0.083	0.106
valore massimo (VM_{Lab})	0.125	0.054	0.038	0.113	0.833	1.350
ds robusta	0.0146	0.0033	0.0041	0.0089	0.0102	0.0188
std dev 25%	0.0234	0.0098	0.0073	0.0242	0.0242	0.0348
ds $_{Lab}$	0.015	0.005	0.004	0.009	0.135	0.195
dev. std. media (Sm_{Lab})	0.0024	0.0008	0.0007	0.0015	0.0246	0.0312
Varianza	0.0002	0.00002	0.00002	0.00009	0.018	0.038
CV $_{Lab}$	16.2	11.6	13.8	9.6	139.0	139.8
Accuratezza (Acc_{Lab})	-0.007	-0.004	-0.007	-0.010	-0.012	-0.031
Precisione (P_{Lab})	0.02	0.00	0.00	0.01	0.13	0.19
err. ass. ($M_{Lab}-it$)	-0.007	-0.004	-0.007	-0.010	-0.012	-0.031
err. % it	-7.0	-8.5	-19.5	-9.1	-10.9	-18.4

Tabella 13: statistica risultati dopo l'eliminazione dei dati grossolani

<i>Statistica</i>	<i>acrinatrina</i>	<i>bromopropilato</i>	<i>etoxazolo</i>	<i>fludioxonil</i>	<i>flutolanil</i>	<i>vinclozolin</i>
<i>i.t. (mg/kg)</i>	0.101	0.0429	0.0362	0.107	0.109	0.171
Media Robusta	0.0935	0.0393	0.0291	0.0968	0.0969	0.139
Mediana (m_{Lab})	0.0940	0.0400	0.0280	0.0963	0.0940	0.137
num. misure (n)	39	36	37	40	29	38
gradi di libertà (gdl)	38	35	36	39	28	37
n° lab. con nr	0	0	0	1	0	0
n° lab. con nd	2	5	4	0	11	2
n° lab. con np	0	0	0	0	0	0
valore minimo (vm_{Lab})	0.058	0.027	0.020	0.067	0.083	0.106
valore massimo (VM_{Lab})	0.125	0.054	0.038	0.113	0.120	0.205
ds robusta	0.0146	0.0033	0.0041	0.0089	0.0102	0.0188
std dev 25%	0.0234	0.0098	0.0073	0.0242	0.0242	0.0348
ds $_{Lab}$	0.015	0.005	0.004	0.009	0.010	0.020
dev. std. media (Sm_{Lab})	0.0024	0.0008	0.0007	0.0015	0.0019	0.0032
Varianza	0.0002	0.00002	0.00002	0.00009	0.0001	0.0004
CV $_{Lab}$	16.2	11.6	13.8	9.6	10.5	14.3
Accuratezza (Acc_{Lab})	-0.007	-0.004	-0.007	-0.010	-0.012	-0.031
Precisione (P_{Lab})	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02
err. ass. ($M_{Lab}-it$)	-0.007	-0.004	-0.007	-0.010	-0.012	-0.031
err. % it	-7.0	-8.5	-19.5	-9.1	-10.9	-18.4

Analisi statistica dei dati per parametro

Tabella 14: risultati acrinatrina

codice laboratorio	acrinatrina
51	0.102
64	0.0954
76	0.125
90	0.106
93	0.100
100	0.102
125	0.077
127	0.091
151	0.100
153	0.085
162	0.096
164	0.084
201	0.085
227	ND
275	0.092
277	0.082
299	0.095
306	0.097
313	0.08
395	0.058
415	0.088
455	0.107
462	0.114
513	0.119
528	0.070
531	0.120
577	0.114
585	0.095
587	0.061
593	ND
603	0.0907
626	0.0950
640	0.0778
654	0.10
658	0.0706
661	0.094
685	0.110
695	0.088
721	ND
758	0.087
796	0.090
797	0.093

Grafico 4: acrinatrina

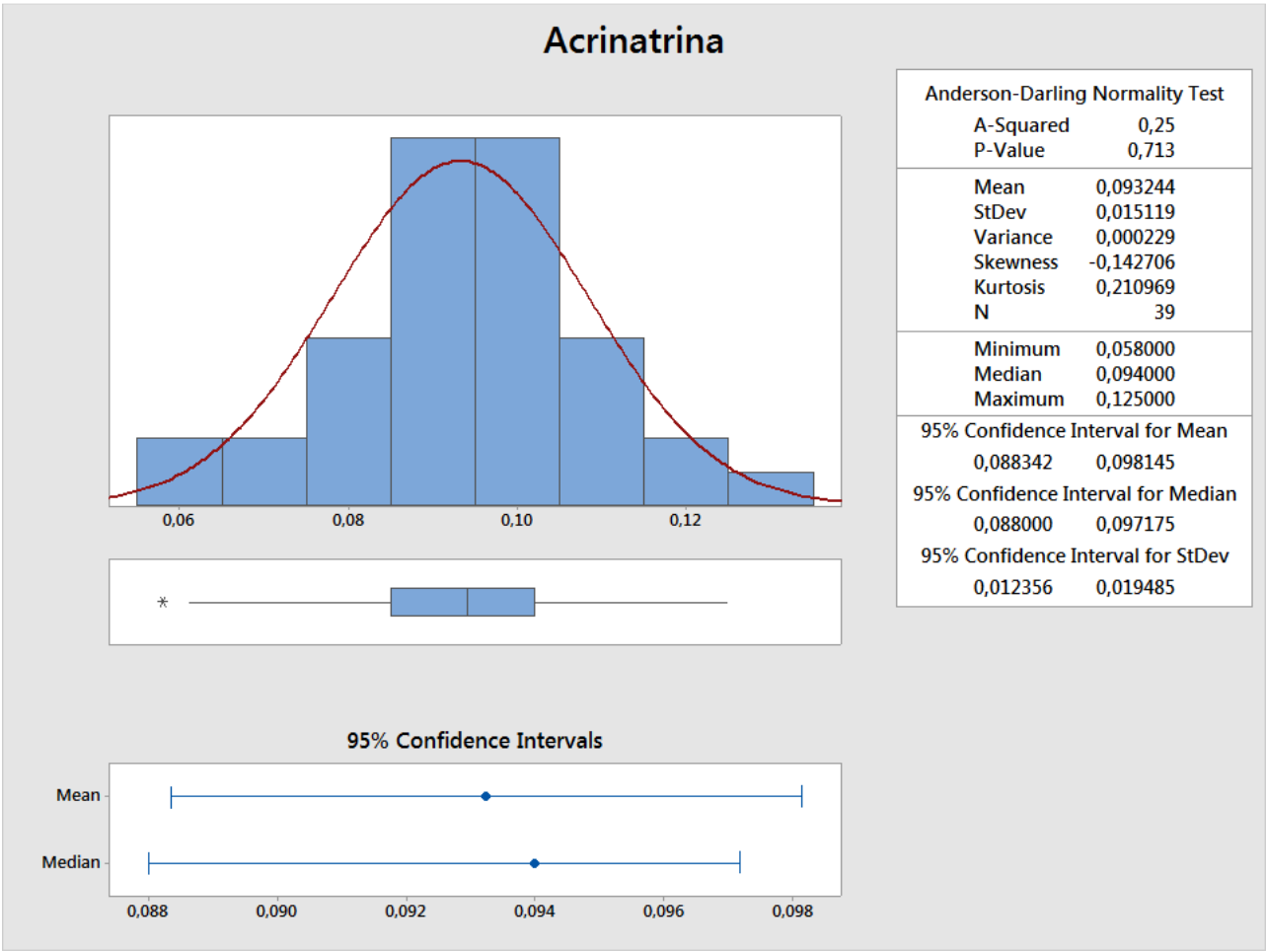


Grafico 5: acrinatrina - z-score

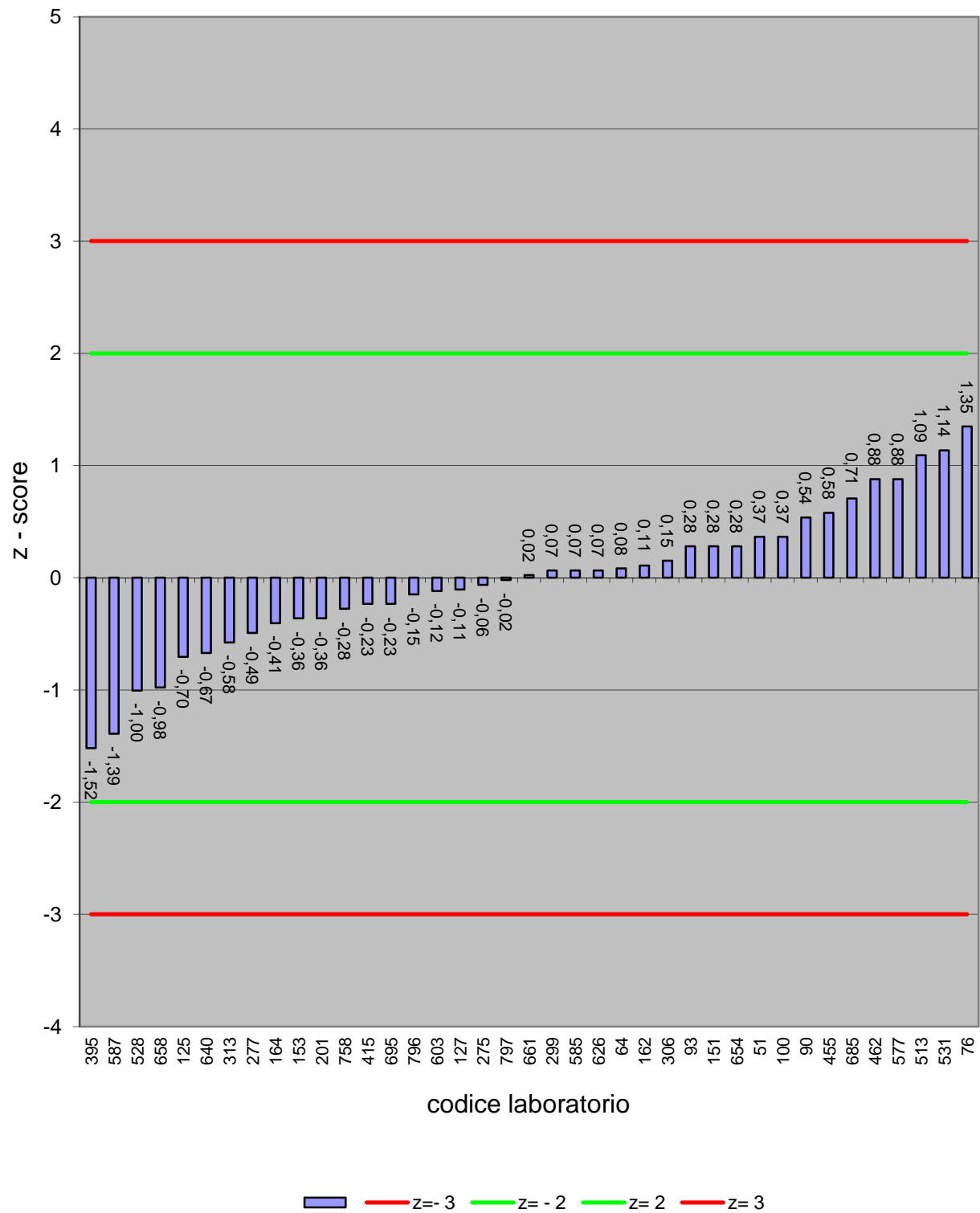


Tabella 15: risultati bromopropilato

codice laboratorio	bromopropilato
51	0.032
64	0.0413
76	0.0400
90	0.041
93	0.046
100	0.041
125	0.027
127	0.037
151	0.040
153	0.039
162	0.034
164	0.054
201	0.040
227	0.0415
275	0.041
277	0.038
299	ND
306	0.039
313	0.038
395	0.042
415	0.041
455	0.045
462	0.0359
513	0.040
528	0.041
531	0.042
577	ND
585	0.035
587	ND
593	ND
603	0.0414
626	0.0355
640	0.0395
654	0.04
658	0.0398
661	0.039
685	0.040
695	0.031
721	ND
758	0.034
796	ND
797	0.04

Grafico 6: bromopropilato

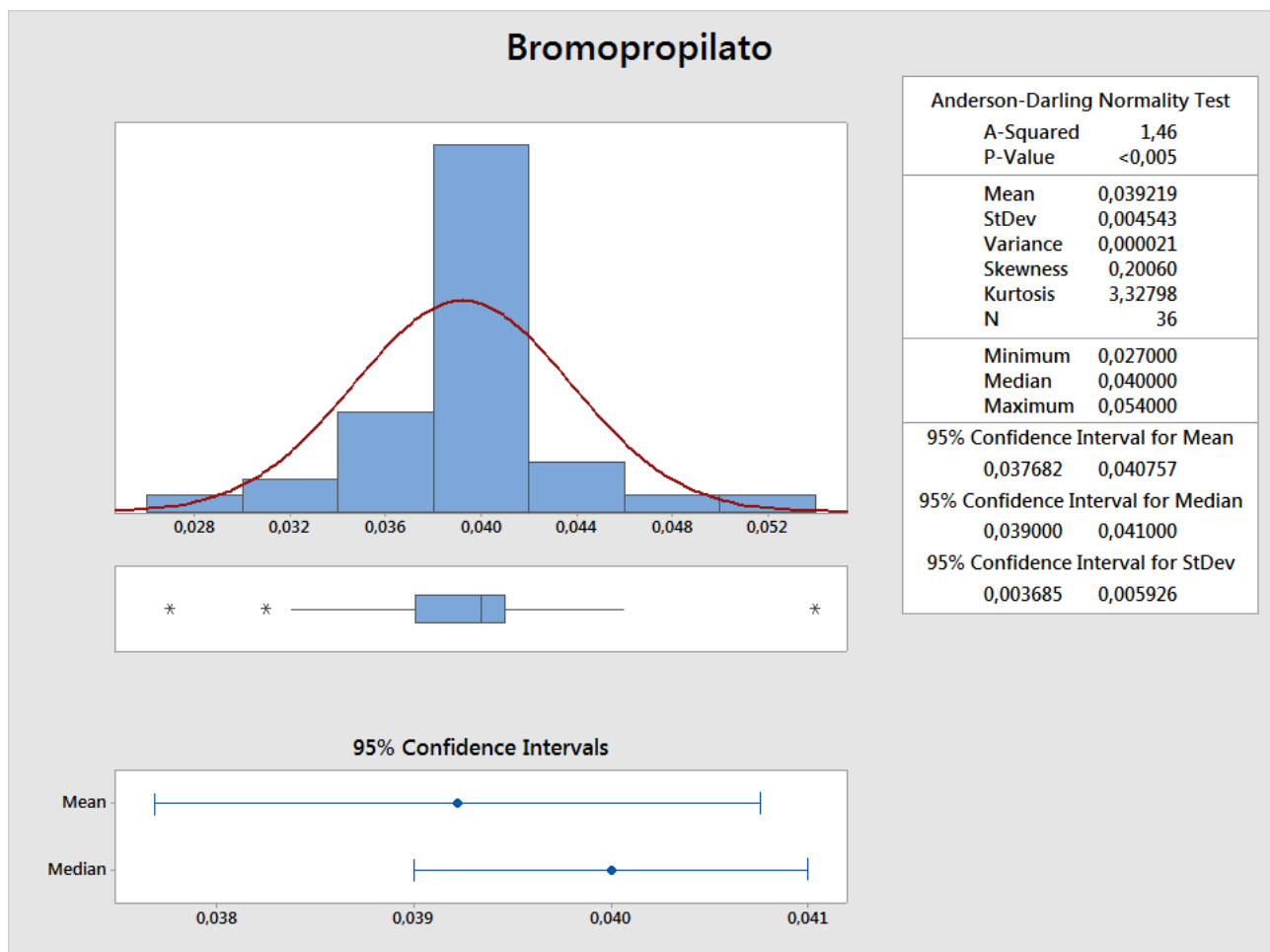


Grafico 7: bromopropilato - z-score

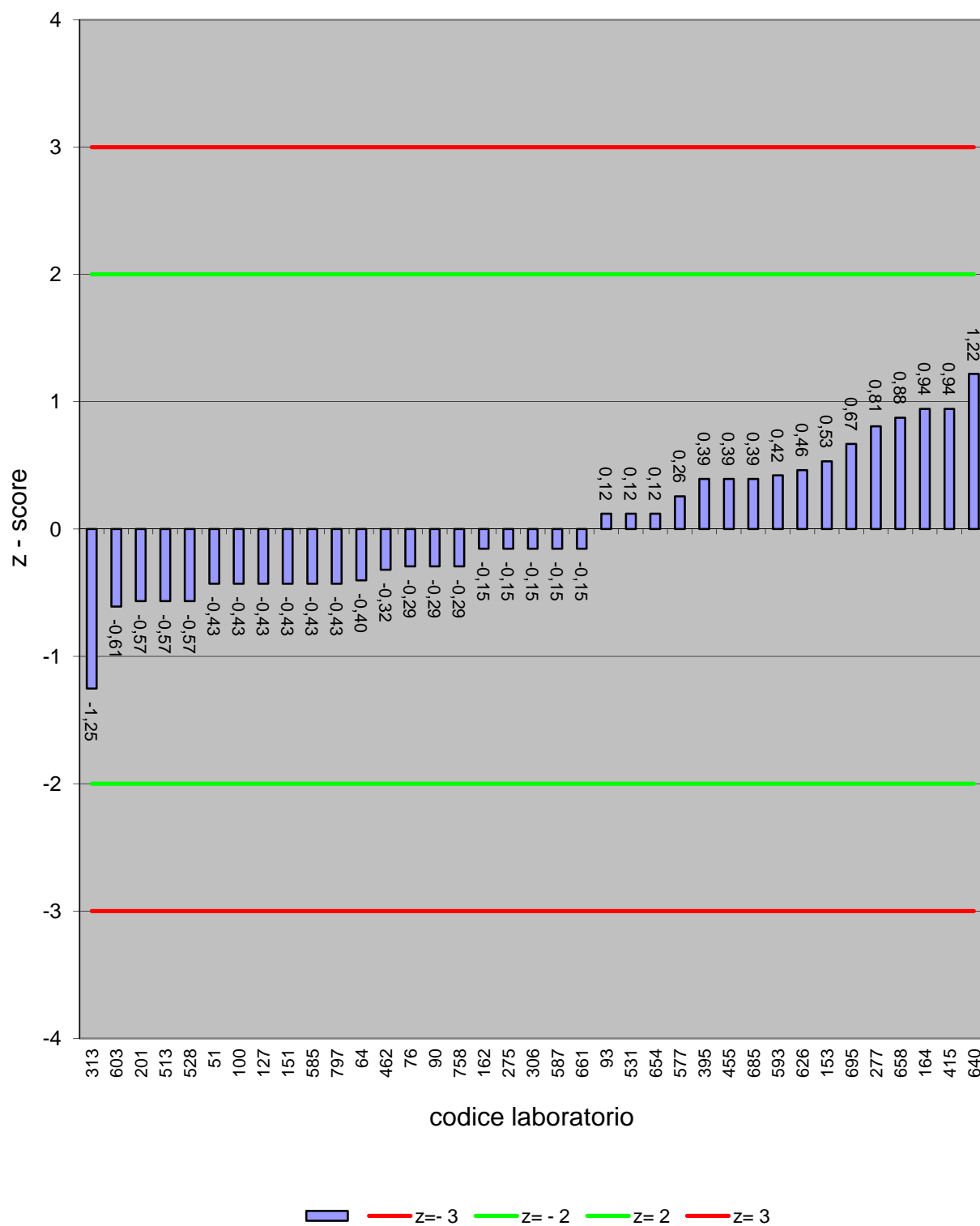


Tabella 16: risultati etoxazolo

codice laboratorio	etoxazolo
51	0.026
64	0.0262
76	0.0270
90	0.027
93	0.030
100	0.026
125	ND
127	0.026
151	0.026
153	0.033
162	0.028
164	0.036
201	0.025
227	ND
275	0.028
277	0.035
299	ND
306	0.028
313	0.020
395	0.032
415	0.036
455	0.032
462	0.0268
513	0.025
528	0.025
531	0.030
577	0.031
585	0.026
587	0.028
593	0.0322
603	0.0247
626	0.0325
640	0.0380
654	0.03
658	0.0355
661	0.028
685	0.032
695	0.034
721	ND
758	0.027
796	ND
797	0.026

Grafico 8: etoxazolo

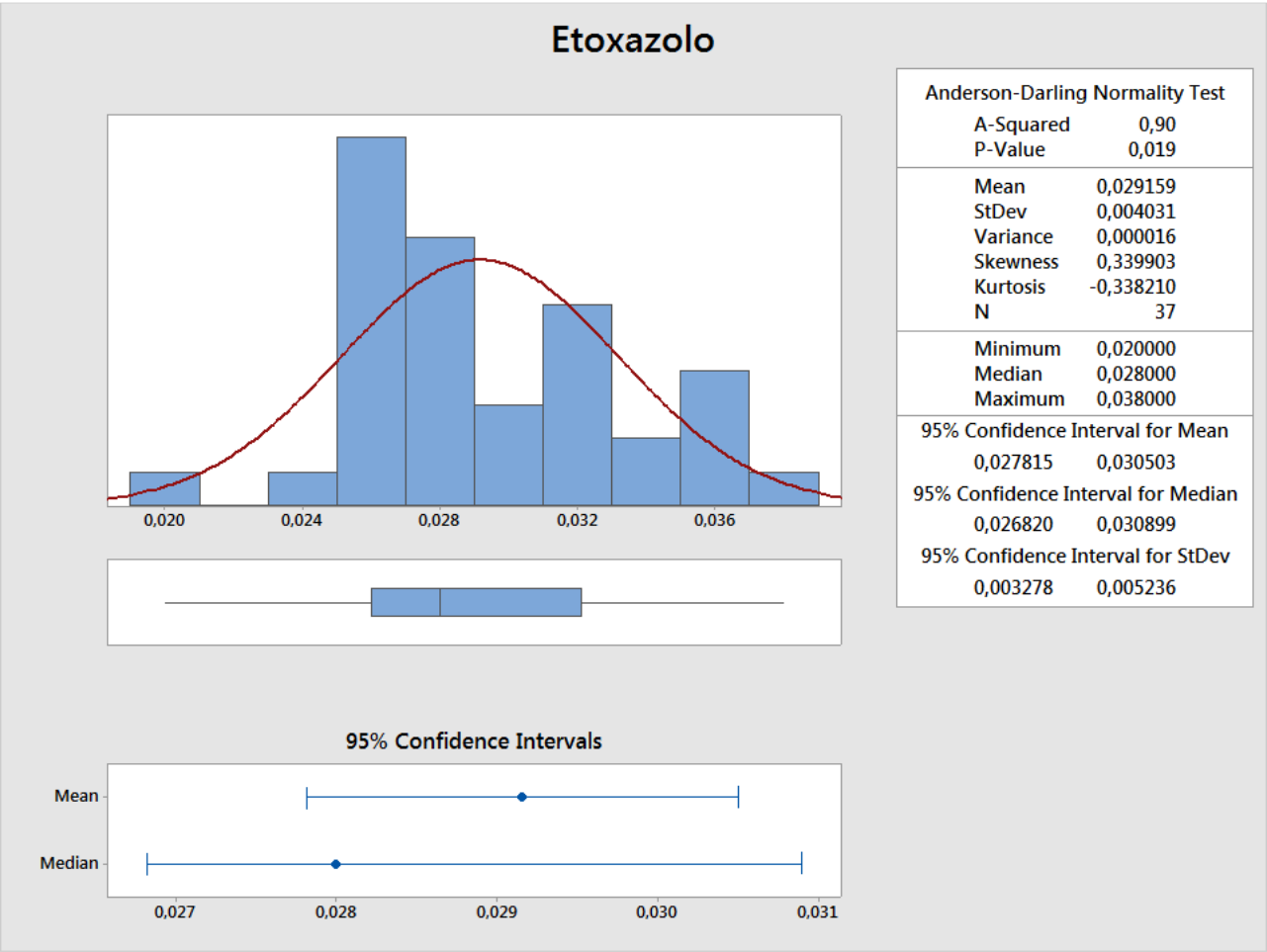


Grafico 9: etoxazolo - z-score

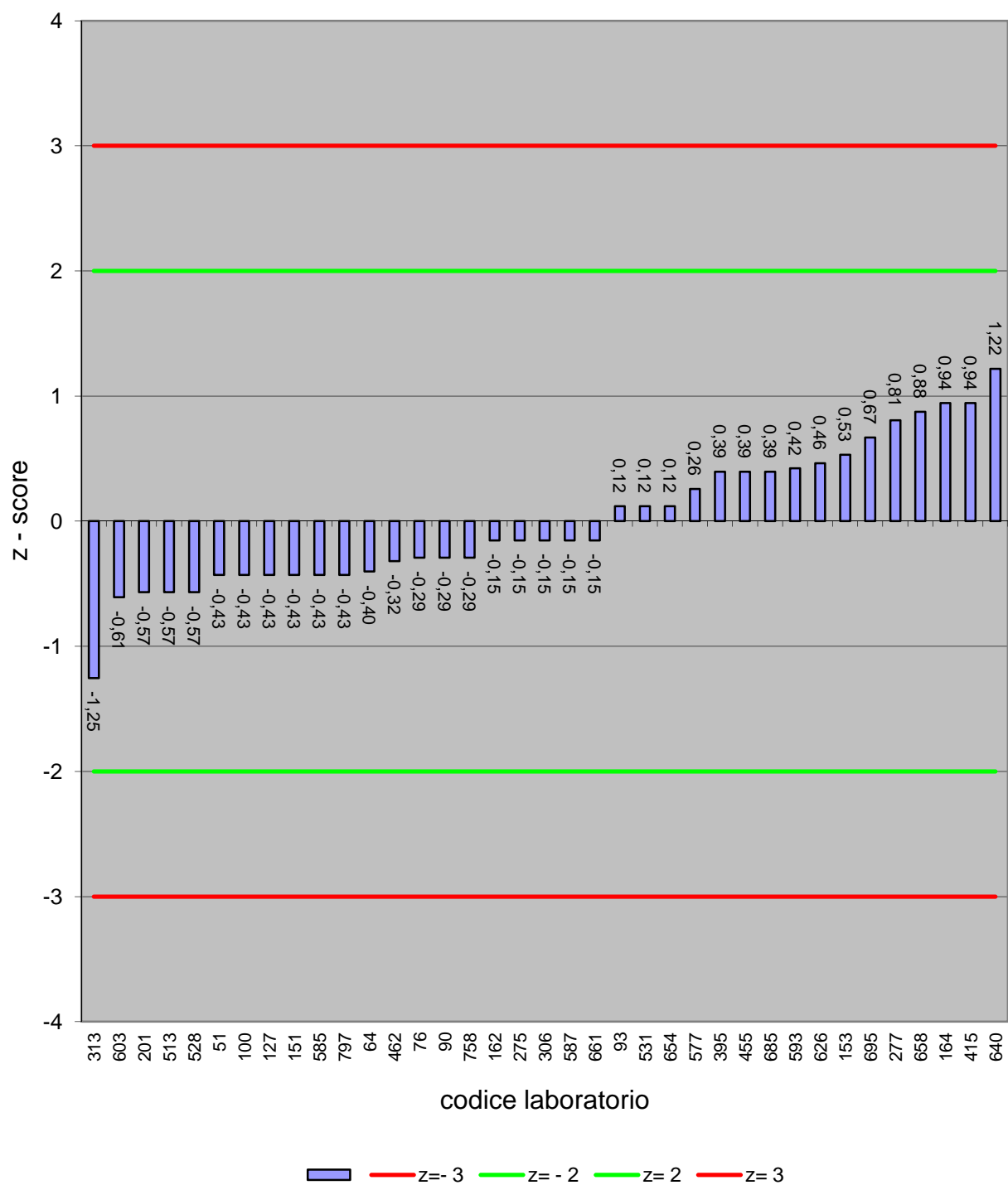


Tabella 17: risultati fludioxonil

codice laboratorio	fludioxonil
51	0.095
64	0.0984
76	0.0950
90	0.080
93	0.112
100	0.085
125	0.067
127	0.102
151	0.100
153	0.11
162	0.087
164	0.100
201	0.090
227	0.0865
275	0.100
277	0.107
299	0.098
306	0.104
313	0.095
395	0.093
415	0.105
455	0.107
462	0.102
513	0.106
528	0.109
531	0.090
577	NR
585	0.098
587	0.095
593	0.113
603	0.105
626	0.092
640	0.0975
654	0.09
658	0.0916
661	0.098
685	0.091
695	0.091
721	ND
758	0.090
796	0.095
797	0.085

Grafico 10: fludioxonil

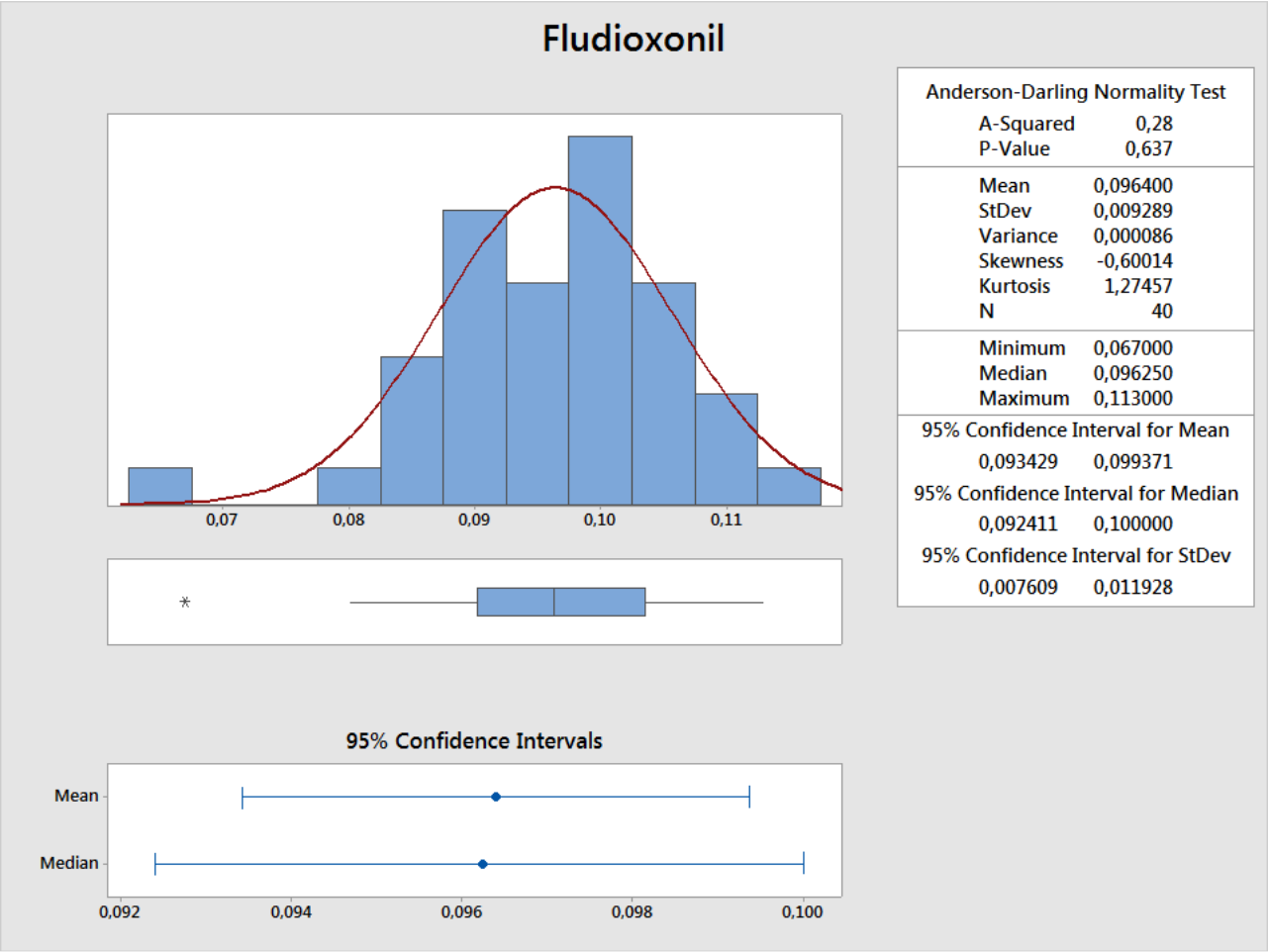


Grafico 11: fludioxonil - z-score

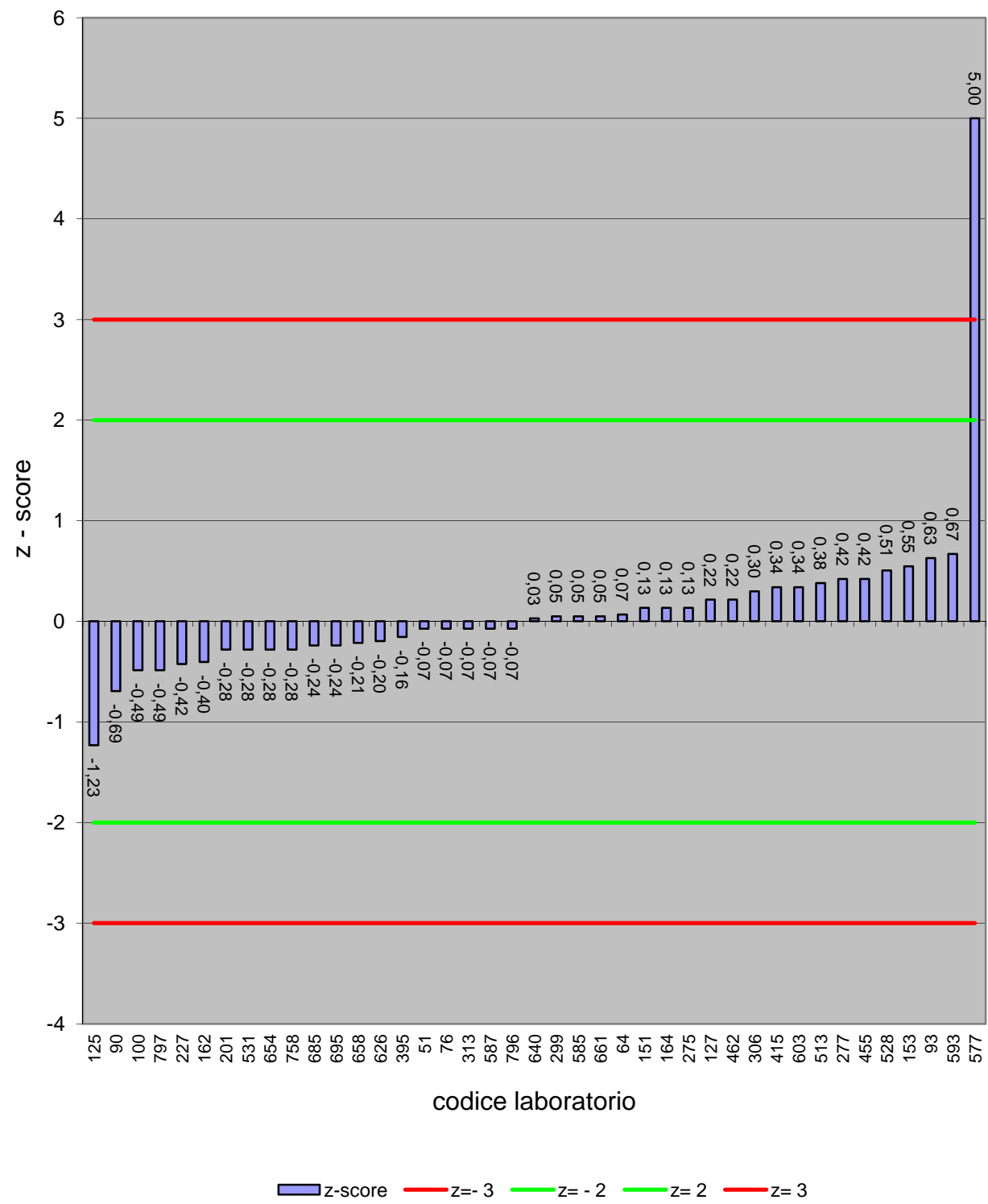


Tabella 18: risultati flutolanil

codice laboratorio	flutolanil
51	0.092
64	0.0938
76	0.0970
90	0.085
93	0.115
100	0.102
125	ND
127	0.085
151	ND
153	0.12
162	0.090
164	0.112
201	0.090
227	ND
275	0.089
277	ND
299	0.095
306	0.093
313	0.095
395	ND
415	0.094
455	ND
462	0.0933
513	0.112
528	0.118
531	0.098
577	ND
585	0.088
587	0.10
593	0.0833
603	0.833
626	0.104
640	ND
654	0.11
658	ND
661	0.094
685	0.095
695	0.090
721	ND
758	ND
796	ND
797	0.092

Grafico 12: flutolanil

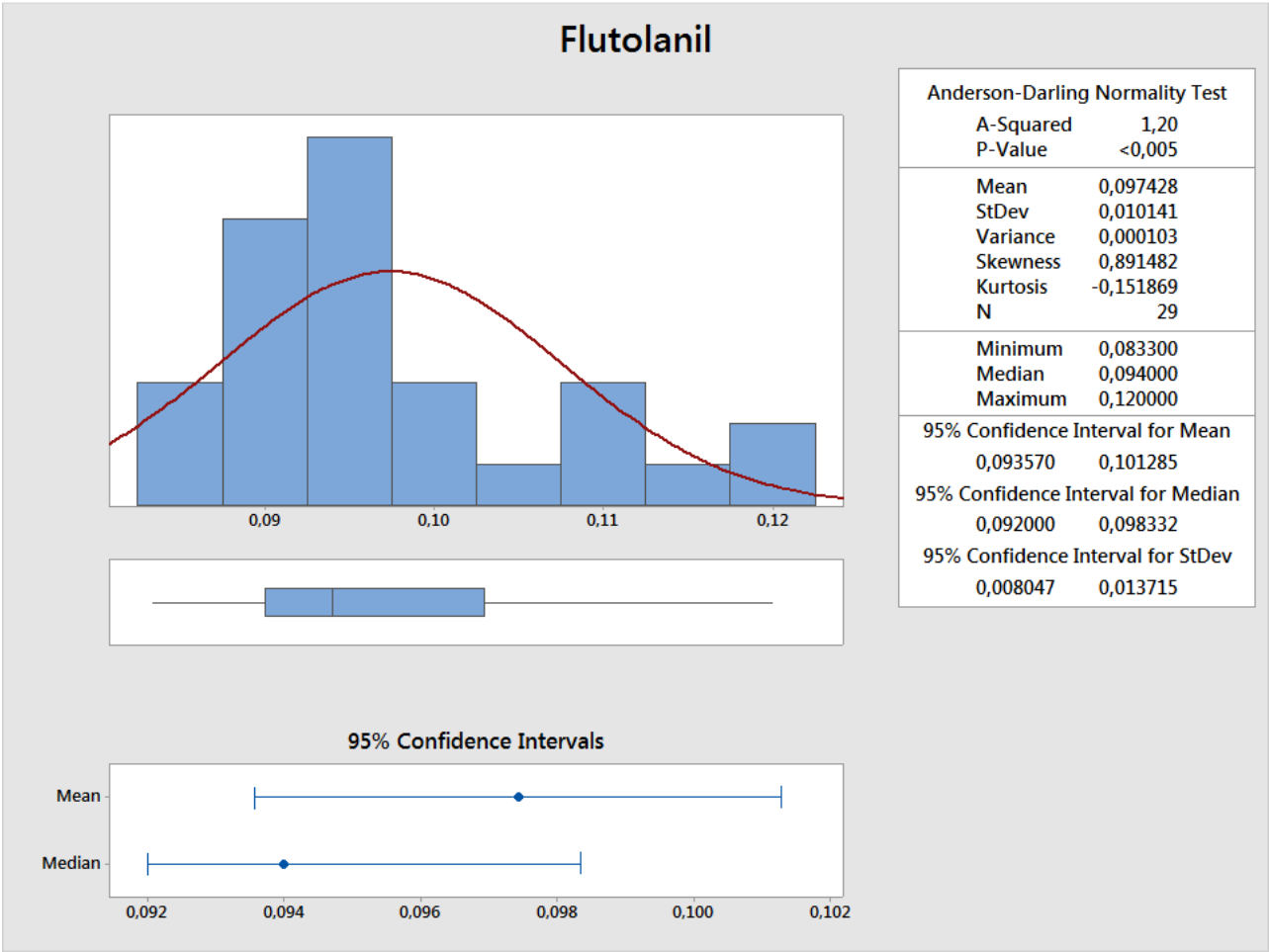


Grafico 13: flutolanil - z-score

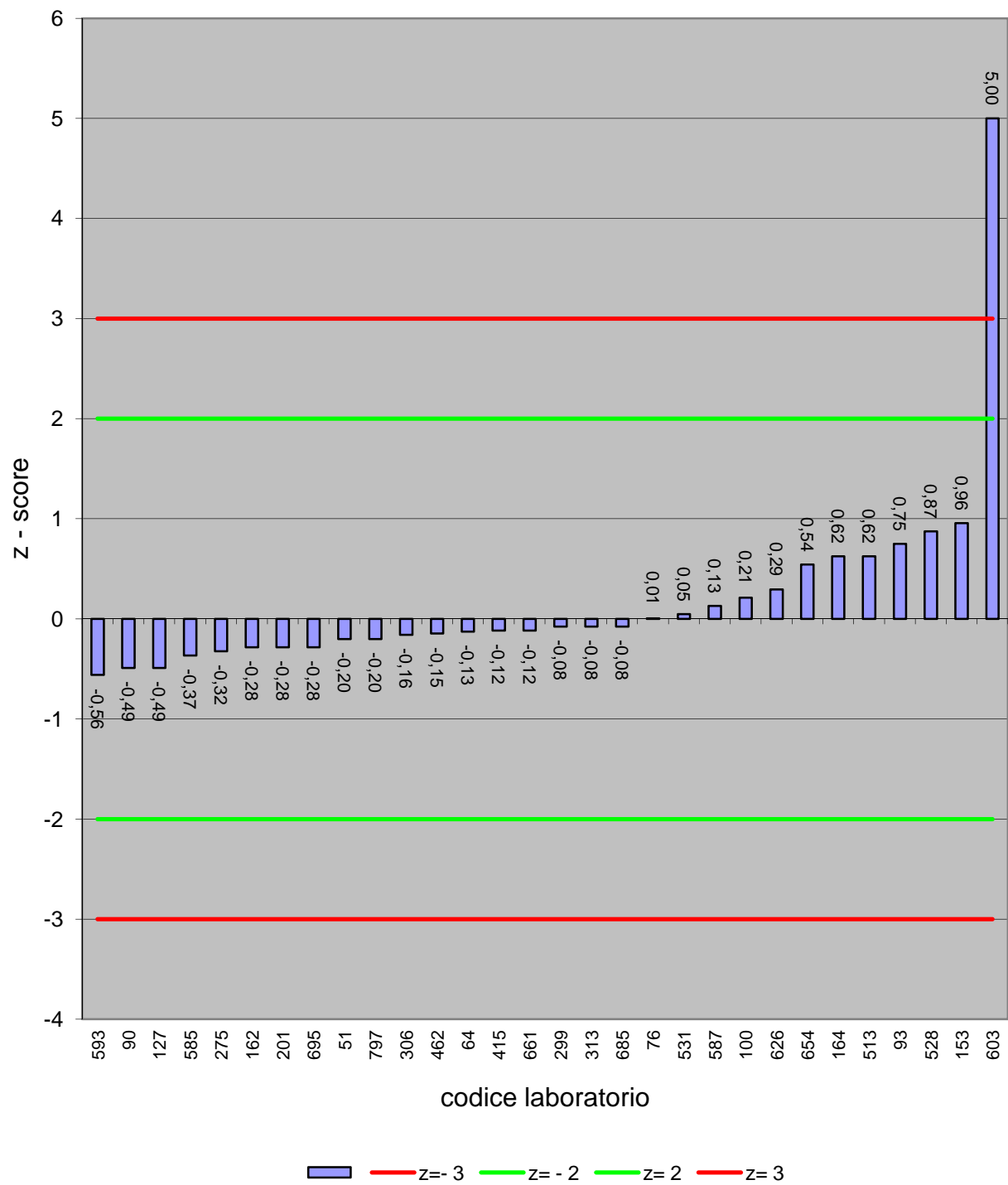


Tabella 19: risultati vinclozolin

codice laboratorio	vinclozolin
51	0.133
64	0.17
76	0.134
90	0.170
93	0.160
100	0.125
125	0.107
127	0.129
151	0.110
153	0.14
162	0.122
164	0.164
201	0.14
227	0.116
275	0.129
277	0.129
299	0.137
306	0.14
313	0.120
395	0.125
415	0.159
455	0.205
462	0.139
513	0.153
528	0.146
531	0.150
577	ND
585	0.136
587	1.35
593	0.161
603	0.161
626	0.13
640	0.132
654	0.16
658	0.132
661	0.145
685	0.135
695	0.106
721	ND
758	0.136
796	ND
797	0.14

Grafico 14: vinclozolin

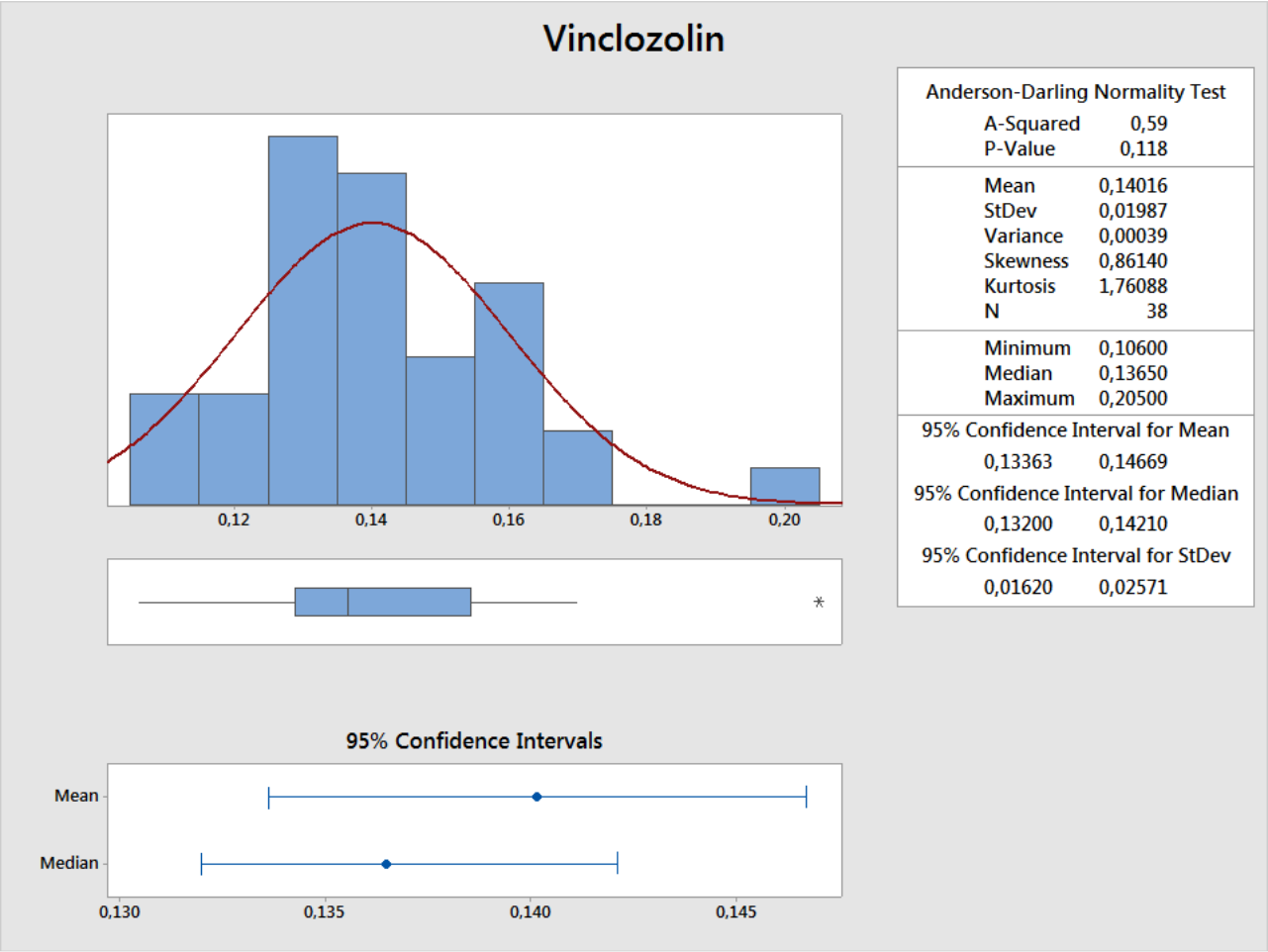
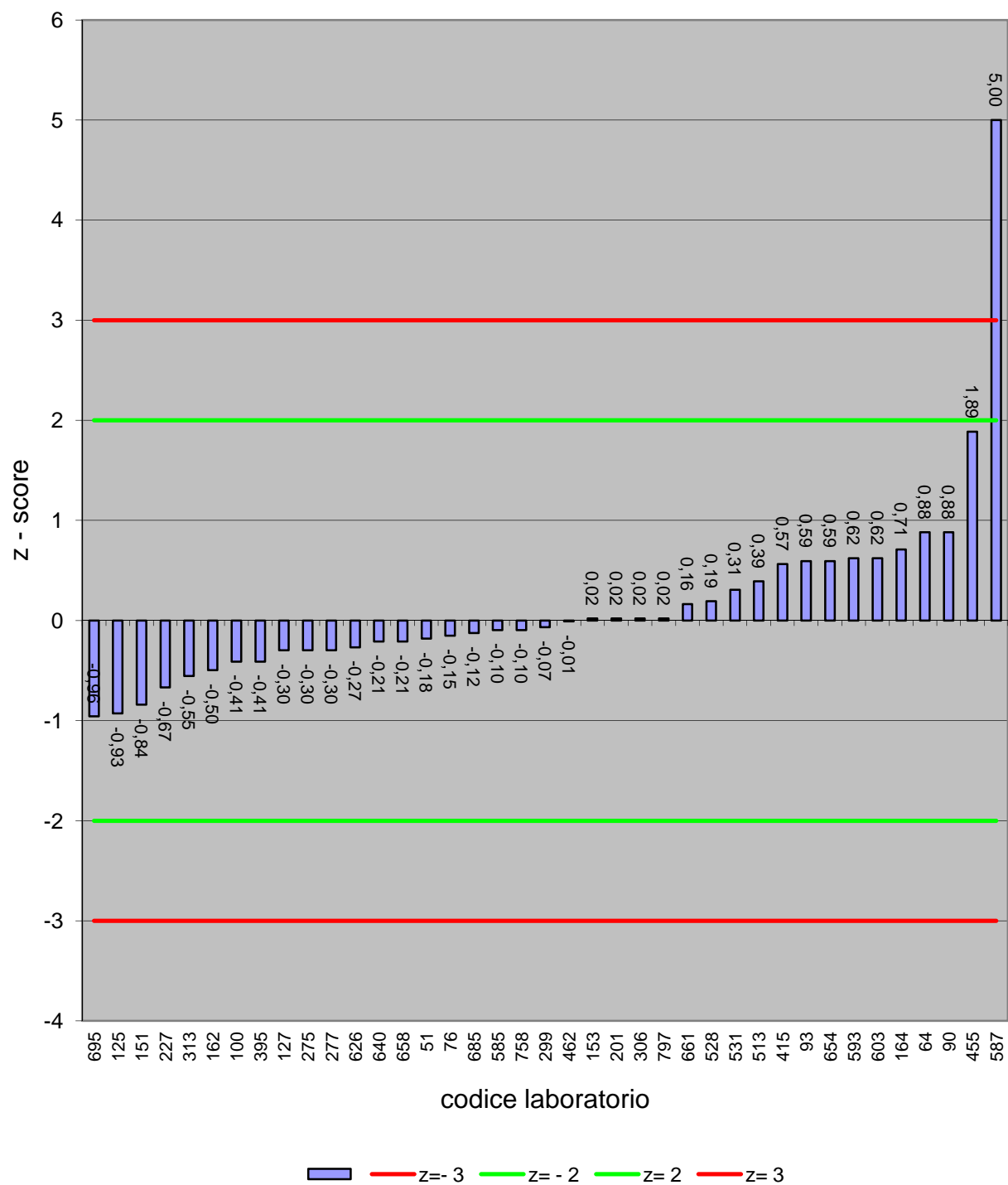


Grafico 15: vinclozolin - z-score



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 \leq 2$		$2 < z \leq 3$		$ z > 3$	
	analizzati	n°	%	n°	%	n°	%
acrinatrina	39	39	100	0	0	0	0
bromopropilato	36	36	100	0	0	0	0
etoxazolo	37	37	100	0	0	0	0
fludioxonil	41	40	98	0	0	1	2
flutolanil	30	29	97	0	0	1	3
vinclozolin	39	38	97	0	0	0	0

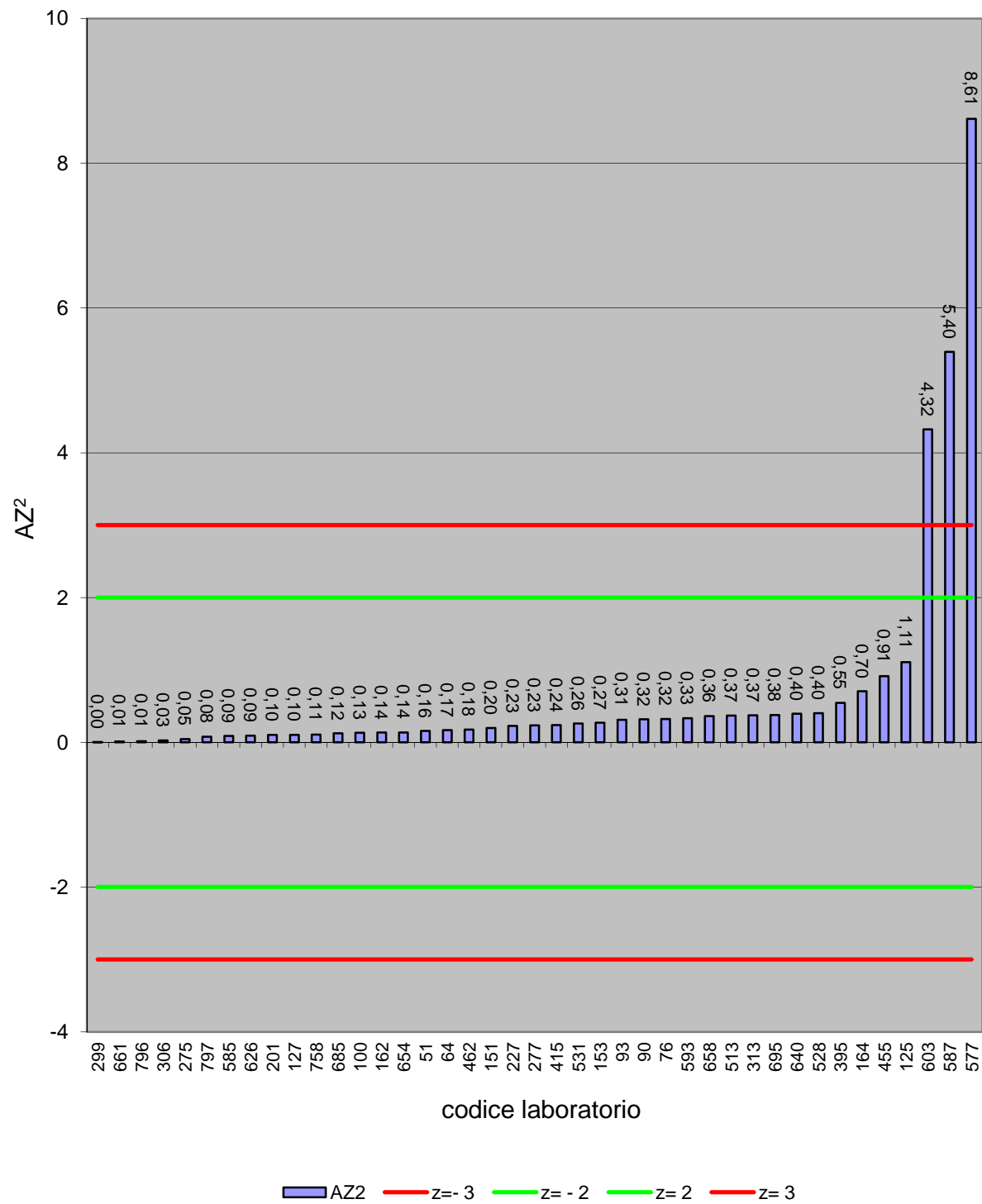
Tabella 21: AZ²

Laboratorio	m	acrinatrina	bromopropilato	etoxazolo	fludioxonil	flutolanil	vinclozolin	AZ ²	Giudizio
51	6	0,37	-0,74	-0,43	-0,07	-0,20	-0,18	0,16	Soddisf
64	6	0,08	0,21	-0,40	0,07	-0,13	0,88	0,17	Soddisf
76	6	1,35	0,08	-0,29	-0,07	0,01	-0,15	0,32	Soddisf
90	6	0,54	0,18	-0,29	-0,69	-0,49	0,88	0,32	Soddisf
93	6	0,28	0,69	0,12	0,63	0,75	0,59	0,31	Soddisf
100	6	0,37	0,18	-0,43	-0,49	0,21	-0,41	0,13	Soddisf
125	4	-0,70	-1,25		-1,23		-0,93	1,11	Soddisf
127	6	-0,11	-0,23	-0,43	0,22	-0,49	-0,30	0,10	Soddisf
151	5	0,28	0,08	-0,43	0,13		-0,84	0,20	Soddisf
153	6	-0,36	-0,03	0,53	0,55	0,96	0,02	0,27	Soddisf
162	6	0,11	-0,54	-0,15	-0,40	-0,28	-0,50	0,14	Soddisf
164	6	-0,41	1,50	0,94	0,13	0,62	0,71	0,70	Soddisf
201	6	-0,36	0,08	-0,57	-0,28	-0,28	0,02	0,10	Soddisf
227	3		0,23		-0,42		-0,67	0,23	Soddisf
275	6	-0,06	0,18	-0,15	0,13	-0,32	-0,30	0,05	Soddisf
277	5	-0,49	-0,13	0,81	0,42		-0,30	0,23	Soddisf
299	4	0,07			0,05	-0,08	-0,07	0,00	Soddisf
306	6	0,15	-0,03	-0,15	0,30	-0,16	0,02	0,03	Soddisf
313	6	-0,58	-0,13	-1,25	-0,07	-0,08	-0,55	0,37	Soddisf
395	5	-1,52	0,28	0,39	-0,16		-0,41	0,55	Soddisf
415	6	-0,23	0,18	0,94	0,34	-0,12	0,57	0,24	Soddisf
455	5	0,58	0,59	0,39	0,42		1,89	0,91	Soddisf
462	6	0,88	-0,34	-0,32	0,22	-0,15	-0,01	0,18	Soddisf
513	6	1,09	0,08	-0,57	0,38	0,62	0,39	0,37	Soddisf
528	6	-1,00	0,18	-0,57	0,51	0,87	0,19	0,40	Soddisf
531	6	1,14	0,28	0,12	-0,28	0,05	0,31	0,26	Soddisf
577	3	0,88		0,26	5,00			8,61	Non Soddisf
585	6	0,07	-0,43	-0,43	0,05	-0,37	-0,10	0,09	Soddisf
587	5	-1,39		-0,15	-0,07	0,13	5,00	5,40	Non Soddisf
593	4			0,42	0,67	-0,56	0,62	0,33	Soddisf
603	6	-0,12	0,22	-0,61	0,34	5,00	0,62	4,32	Non Soddisf
626	6	0,07	-0,38	0,46	-0,20	0,29	-0,27	0,09	Soddisf
640	5	-0,67	0,03	1,22	0,03		-0,21	0,40	Soddisf
654	6	0,28	0,08	0,12	-0,28	0,54	0,59	0,14	Soddisf
658	5	-0,98	0,06	0,88	-0,21		-0,21	0,36	Soddisf
661	6	0,02	-0,03	-0,15	0,05	-0,12	0,16	0,01	Soddisf
685	6	0,71	0,08	0,39	-0,24	-0,08	-0,12	0,12	Soddisf
695	6	-0,23	-0,84	0,67	-0,24	-0,28	-0,96	0,38	Soddisf
758	5	-0,28	-0,54	-0,29	-0,28		-0,10	0,11	Soddisf
796	2	-0,15			-0,07			0,01	Soddisf
797	6	-0,02	0,08	-0,43	-0,49	-0,20	0,02	0,08	Soddisf

Tabella 22: riassunto giudizi

Riassunto dei giudizi	AZ ²	
	n° lab	% lab
Soddisfacente	38	92.7
Discutibile	0	0,0
Non soddisfacente	3	7.3
Totale laboratori	41	100.0

Grafico 16: AZ2



14. Errori Quali-Quantitativi

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

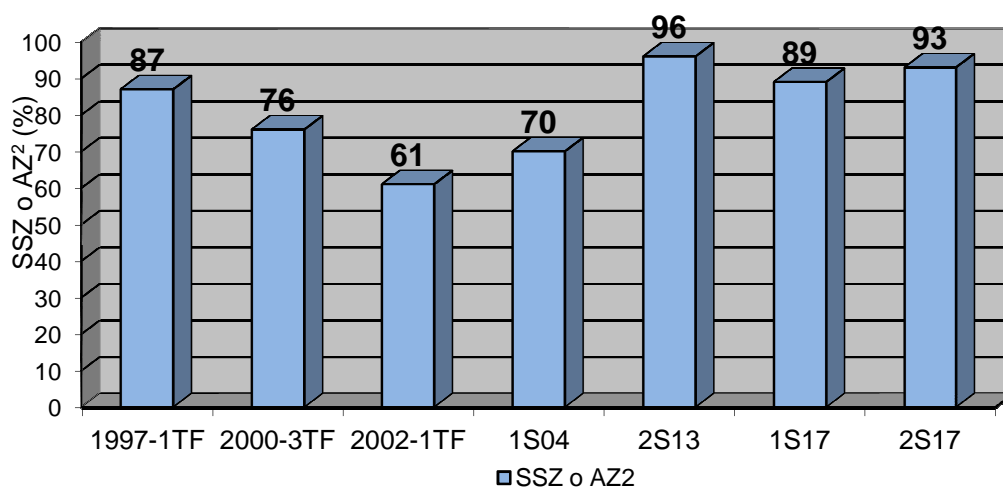
15. Confronto con altri test

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

Tabella 23: performance per test con uguale matrice

codice test	matrice	lab. partecipanti	Lab con SSZ o AZ ² soddisf.	
		n°	n°	%
1997-1TF	mele	15	13	87
2000-3TF	mele	41	31	76
2002-1TF	mele	59	36	61
1S04	mele	53	37	70
2S13	mele	50	45	96
1S17	mele	46	41	89
2S17	mele	41	38	93

Grafico 17: confronto SSZ o AZ² per matrici uguali



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

Tabella 24: confronto parametri comuni

<i>Codice Test</i>	<i>Matrice</i>	<i>Parametri</i>					
1S97	mele	acrinatrina					
1S98	actinidie						vinclozolin
1S99	actinidie				fludioxonil		
3S00	mele	acrinatrina	bromopropilato				
2S04	pere				fludioxonil		
2S05	fragole		bromopropilato				
1S06	pere				fludioxonil		
2S16	carote					flutolanil	
2S17	mele	acrinatrina	bromopropilato	etoxazolo	fludioxonil	flutolanil	vinclozolin

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

Tabella 25: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati

Parametri	1S97	3S00	2S17
acrinatrina	91	69	100
	3S00	2S05	2S17
bromopropilato	82	100	100
	1S99	2S04	1S06
fludioxonil	85	91	79
	2S16		2S17
flutolanil	93		97
	1S98		2S17
vinclozolin	89		97

Tabella 26: dettaglio risultati SSZ e AZ²

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

(*) : 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, prifenox, triadimenol, triflumuron

(vi) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. tolilfluanide

(vii) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. buprofezin

(viii) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. etofenprox

(ix) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. diazinone

(x) : con l'esclusione del parametro cipermetrina

(xi) : con l'esclusione del parametro clofentezina

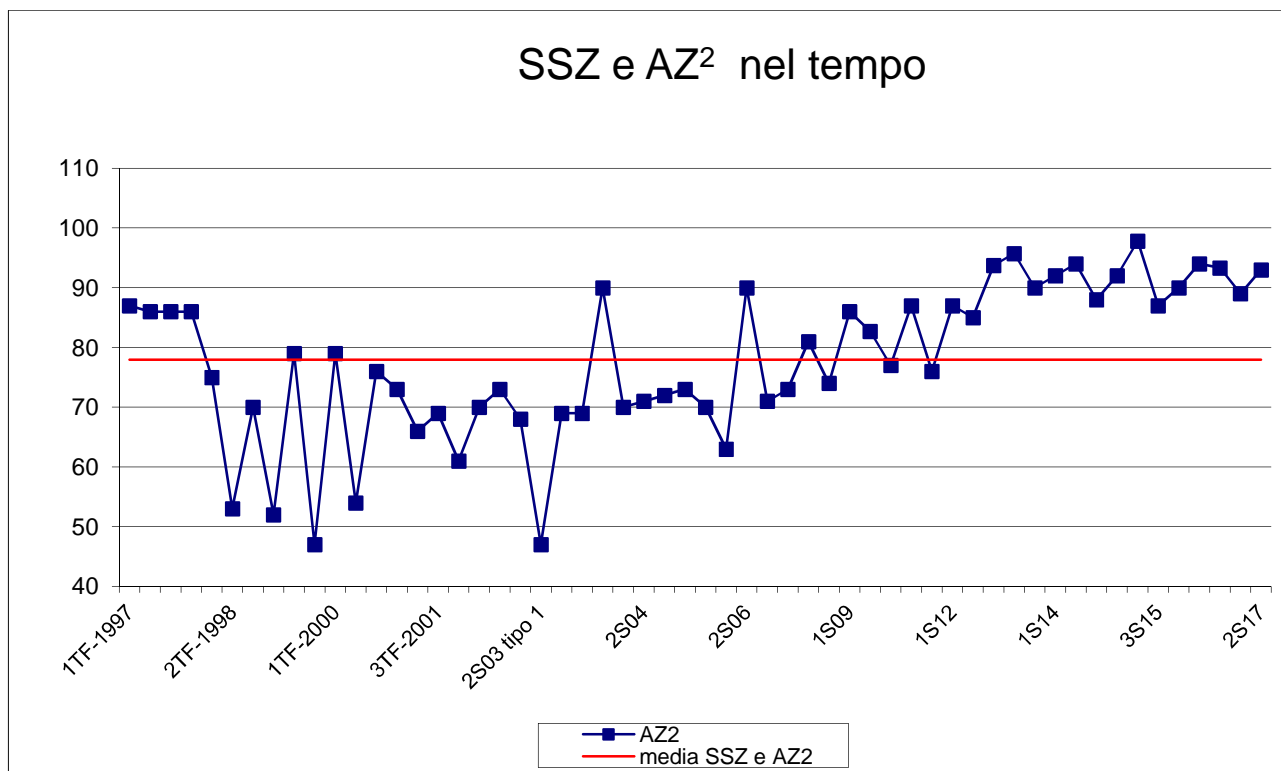
(xii) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. fenitroton

(xiii) : con l'esclusione dei parametri fenamifos e tolilfluanide

(xiv) : con l'esclusione del parametro pimetrozine

(xv): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. carbaril

Grafico 18: 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 dei z -score

Dal 2017 l'andamento e' riportato in termini di AZ².

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 A^2 :

Il test di Anderson-Darling può essere applicato a qualsiasi distribuzione.

Di seguito sono riportate tabelle utili alla valutazione della distribuzione normale e lognormale.

A^2_{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 A^2 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, H_0 , da quella alternativa H_1 (verifica d'ipotesi). Viene accettato generalmente come soglia discriminante un p-value di 0.05. Ad esempio l'ipotesi nulla $H_0 = 0$: la distribuzione è normale; ipotesi alternativa $H_1 \neq 0$: 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 è 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 4 - 2017

In grassetto i metaboliti e/o isomeri come previsti dalla normativa in vigore. Qualora la sostanza attiva riscontrata preveda la definizione complessa di residuo, le concentrazioni della sostanze attive componenti si intendono tal quali.

sostanza attiva	analizzata	LOQ (mg/kg)	risultato (mg/kg)
Abamectina (somma di avermectina B1a, avermectina B1b e isomero delta 8,9 di avermectina B1a)	<input type="checkbox"/>		
Acefate	<input type="checkbox"/>		
Acetamiprid	<input type="checkbox"/>		
Acrinatrina	<input type="checkbox"/>		
Aldicarb	<input type="checkbox"/>		
Aldicarb solfossido	<input type="checkbox"/>		
Aldicarb solfone	<input type="checkbox"/>		
Azoxistrobin	<input type="checkbox"/>		
Benalaxil (somma di isomeri)	<input type="checkbox"/>		
Benzoximate	<input type="checkbox"/>		
Bifentrin	<input type="checkbox"/>		
Bitertanolo	<input type="checkbox"/>		
Boscalid	<input type="checkbox"/>		
Bromopropilato	<input type="checkbox"/>		
Bupirimate	<input type="checkbox"/>		
Buprofezin	<input type="checkbox"/>		
Cadusafos	<input type="checkbox"/>		
Carbaril	<input type="checkbox"/>		
Carbendazim e benomil (somma di benomil e carbendazim espressa in carbendazim)	<input type="checkbox"/>		
Carbofurano (incluso carbofurano generato da carbosulfan, benfuracarb, furatiocarb) e 3-idrossi-carbofurano espressa in carbofurano	<input type="checkbox"/>		
Ciflutrin (somma degli isomeri)	<input type="checkbox"/>		
Cimoxanil	<input type="checkbox"/>		
Cipermetrina (somma degli isomeri)	<input type="checkbox"/>		
Ciproconazolo	<input type="checkbox"/>		
Ciprodinil	<input type="checkbox"/>		
Clofentezine	<input type="checkbox"/>		
Cloranttrniliprole	<input type="checkbox"/>		
Clorpirifos E	<input type="checkbox"/>		
Clorpirifos M	<input type="checkbox"/>		
Clortalonil	<input type="checkbox"/>		
Clozolate	<input type="checkbox"/>		
Deltametrina	<input type="checkbox"/>		
Diazinone	<input type="checkbox"/>		
Diclobutrazolo	<input type="checkbox"/>		

Diclofluanide	<input type="checkbox"/>		
Diclorvos	<input type="checkbox"/>		
Difenoconazolo	<input type="checkbox"/>		
Diflubenzuron	<input type="checkbox"/>		
Dimetoato	<input type="checkbox"/>		
Dimetomorf	<input type="checkbox"/>		
Disulfoton	<input type="checkbox"/>		
DMST	<input type="checkbox"/>		
Endosulfan alfa	<input type="checkbox"/>		
Endosulfan beta	<input type="checkbox"/>		
Endosulfan solfato	<input type="checkbox"/>		
EPN	<input type="checkbox"/>		
Epossiconazolo	<input type="checkbox"/>		
Eptenofos	<input type="checkbox"/>		
Esaconazolo	<input type="checkbox"/>		
Esaflumuron	<input type="checkbox"/>		
Etiofencarb	<input type="checkbox"/>		
Etofenprox	<input type="checkbox"/>		
Etoprofos	<input type="checkbox"/>		
Etoxazolo	<input type="checkbox"/>		
Famoxadone	<input type="checkbox"/>		
Fenamidone	<input type="checkbox"/>		
Fenamifos	<input type="checkbox"/>		
Fenamifos solfone	<input type="checkbox"/>		
Fenamifos solfossido	<input type="checkbox"/>		
Fenarimol	<input type="checkbox"/>		
Fenazaquin	<input type="checkbox"/>		
Fenbuconazolo	<input type="checkbox"/>		
Fenexamide	<input type="checkbox"/>		
Fenitrothion	<input type="checkbox"/>		
Fenoxicarb	<input type="checkbox"/>		
Fenpiroximate	<input type="checkbox"/>		
Fenpropidin	<input type="checkbox"/>		
Fention	<input type="checkbox"/>		
Fention oxone	<input type="checkbox"/>		
Fention oxosulfone	<input type="checkbox"/>		
Fention oxosulfoxide	<input type="checkbox"/>		
Fention solfone	<input type="checkbox"/>		
Fenthion sulfoxide	<input type="checkbox"/>		
Fenvalerate e esfenvalerate (somma degli isomeri RS, SR, RR e SS)	<input type="checkbox"/>		
Fipronil	<input type="checkbox"/>		
Fipronil solfone (MB46136)	<input type="checkbox"/>		
Flonicamid	<input type="checkbox"/>		
TNFG	<input type="checkbox"/>		
TNFA	<input type="checkbox"/>		
Fluazinam	<input type="checkbox"/>		
Fludioxonil	<input type="checkbox"/>		
Flufenoxuron	<input type="checkbox"/>		

Fluopicolide	<input type="checkbox"/>		
Flusilazolo	<input type="checkbox"/>		
Flutolanil	<input type="checkbox"/>		
Fluvalinate	<input type="checkbox"/>		
Fosalone	<input type="checkbox"/>		
Fosfamidone	<input type="checkbox"/>		
Fosmet	<input type="checkbox"/>		
Fosmet oxone	<input type="checkbox"/>		
Fostiazato	<input type="checkbox"/>		
Hexytiazox	<input type="checkbox"/>		
Imazalil	<input type="checkbox"/>		
Imidacloprid	<input type="checkbox"/>		
Indoxacarb	<input type="checkbox"/>		
Iprodione	<input type="checkbox"/>		
Iprovalicarb	<input type="checkbox"/>		
Isofenfos	<input type="checkbox"/>		
Kresoxim metile	<input type="checkbox"/>		
Lambdacialotrina	<input type="checkbox"/>		
Lufenuron	<input type="checkbox"/>		
Malation	<input type="checkbox"/>		
Malaoxon	<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"/>		
Metidation	<input type="checkbox"/>		
Metolachlor e metolachlor-S	<input type="checkbox"/>		
Metomil	<input type="checkbox"/>		
Metossifenozone	<input type="checkbox"/>		
Miclobutanil	<input type="checkbox"/>		
Nuarimol	<input type="checkbox"/>		
Ometoato	<input type="checkbox"/>		
Oxadixil	<input type="checkbox"/>		
Oxamil	<input type="checkbox"/>		
Paration E	<input type="checkbox"/>		
Paration metile	<input type="checkbox"/>		
Paraoxon metile	<input type="checkbox"/>		
Penconazolo	<input type="checkbox"/>		
Pimetrozine	<input type="checkbox"/>		
Piraclostrobin	<input type="checkbox"/>		
Pirazofos	<input type="checkbox"/>		
Piridaben	<input type="checkbox"/>		
Piridafention	<input type="checkbox"/>		
Primetanil	<input type="checkbox"/>		
Pirimicarb	<input type="checkbox"/>		
Pirimicarb desmetil	<input type="checkbox"/>		
Pirimifos E	<input type="checkbox"/>		

Pirimifos M	<input type="checkbox"/>		
Piriproxifen	<input type="checkbox"/>		
Procimidone	<input type="checkbox"/>		
Procloraz (solo Procloraz tal quale)	<input type="checkbox"/>		
Propargite	<input type="checkbox"/>		
Propiconazolo	<input type="checkbox"/>		
Propoxur	<input type="checkbox"/>		
Protioconazolo (Protioconazolo destio)	<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"/>		
Spiroclorfen	<input type="checkbox"/>		
Tebuconazolo	<input type="checkbox"/>		
Tebufenozide	<input type="checkbox"/>		
Tebufenpirad	<input type="checkbox"/>		
Teflubenzuron	<input type="checkbox"/>		
Teflutrin	<input type="checkbox"/>		
Tetraconazolo	<input type="checkbox"/>		
Tetradifon	<input type="checkbox"/>		
Tetrametrina	<input type="checkbox"/>		
Tiabendazolo	<input type="checkbox"/>		
Tiacloprid	<input type="checkbox"/>		
Tiametoxam	<input type="checkbox"/>		
Tiodicarb	<input type="checkbox"/>		
Tolclofos M	<input type="checkbox"/>		
Tolilfluanide	<input type="checkbox"/>		
Triadimefon	<input type="checkbox"/>		
Triadimenol	<input type="checkbox"/>		
Trifloxistrobin	<input type="checkbox"/>		
Triflumuron	<input type="checkbox"/>		
Vinclozolin	<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.