

1a sessione test prodotti fitosanitari anno 2018



Organizzato da:
ARPAE Emilia Romagna

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 delle sostanze attive e valore assegnato della concentrazione	9
12. Ricevimento dei risultati	9
13. Verifica dell'omogeneità e della stabilità	10
14. Valori errori grossolani	13
15. Errori Quali-Quantitativi	35
16. Confronto con altri test	35
17. Statistica	38
18. Riferimenti	43

Tabelle

Tabella 1: aspetti generali	6
Tabella 2: elenco dei laboratori	7
Tabella 3: valore assegnato della concentrazione	9
Tabella 4: verifica omogeneità	10
Tabella 5: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità.....	10
Tabella 6: verifica stabilità A.....	11
Tabella 7: verifica stabilità B.....	11
Tabella 8: risultati dai laboratori.....	12
Tabella 9: statistica risultati ricevuti dai laboratori.....	13
Tabella 10: risultati boscalid.....	14
Tabella 11: risultati ciprodinil.....	17
Tabella 12: risultati deltametrina	20
Tabella 13: risultati exitiazox	23
Tabella 14: risultati iprodione.....	26
Tabella 15: risultati prosulfocarb.....	29
Tabella 16: rappresentazione risultati attraverso z-score	32
Tabella 17: riassunto giudizi.....	32
Tabella 18: AZ^2	33
Tabella 19: confronto parametri comuni.....	35
Tabella 20: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati	35
Tabella 21: dettaglio risultati SSZ e AZ^2	36

Grafici

Grafico 1: confronto medie e incremento teorico	9
Grafico 2: boscalid.....	15
Grafico 3: boscalid.....	15
Grafico 4: boscalid - z-score.....	16
Grafico 5: ciprodinil	18
Grafico 6: ciprodinil	18
Grafico 7: ciprodinil - z-score.....	19
Grafico 8: deltametrina	21
Grafico 9: deltametrina	21
Grafico 10: deltametrina – z-score.....	22
Grafico 11: exitiazox	24
Grafico 12: exitiazox	24
Grafico 13: exitiazox - z-score.....	25
Grafico 14: iprodione.....	27
Grafico 15: iprodione.....	27
Grafico 16: iprodione - z-score.....	28
Grafico 17: prosulfocarb.....	30
Grafico 18: prosulfocarb.....	30
Grafico 19: prosulfocarb - z-score	31
Grafico 20: AZ2.....	34
Grafico 21: risultati nel tempo SSZ e AZ ²	37

Premessa

Da anni la sede secondaria di Ferrara del laboratorio multisito di ARP AE Emilia-Romagna 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 ARP AE 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>	22/01/2018
<i>Data di consegna al corriere per la spedizione ai laboratori</i>	09/04/2018
<i>Corriere utilizzato.</i>	Traser
<i>Campioni (incrementati e bianco) conservati con</i>	ghiaccio secco
<i>Numero campioni incrementati preparati</i>	80
<i>Numero campioni bianchi</i>	80
<i>Numero laboratori cui è stato inviato il test</i>	45
<i>Numero laboratori che hanno fornito risultati</i>	44 (97.8%)
<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>	6
<i>Descrizione sostanze attive</i>	boscalid, ciprodinil, deltametrina, exitiazox, iprodione, prosulfocarb
<i>Livello di concentrazione</i>	Tabella 3: valore assegnato della concentrazione

Nel mese di Gennaio 2018 è stato preparato il primo test sui prodotti fitosanitari dell'anno 2018. Il test è stato inviato a 45 laboratori di cui alla Tabella 2: elenco dei laboratori

Tabella 2: elenco dei laboratori

ADESUD	EUROLAB
AGRIBIOECO	EUROQUALITY LAB
AGRIPARADIGMA Ravenna	FLORAMO
AGRIPARADIGMA Siracusa	FRUTTAGEL
AGROBIOLAB	GE.PRO.TER.
AGROLAB ITALIA	GREIT
ALPHA ECOLOGIA	LA LINEA VERDE
BONASSISA	LABCAM
BONDUELLE FRESCO ITALIA	LABORATORIO BUCCIARELLI
CADIR LAB	LABORATORIO GIUSTO
CAMPOVERDE	LEOCHIMICA
CENTRO ANALISI BIOCHIMICHE	MARINO
CENTRO ANALISI DR G. VECCHIO	MOFLAB GLOBAL QUALITY
CHELAB Prato	NUTROPLANT
CHELAB Treviso	PH
CHEMISERVICE	SAMER c/o C.C.I.A.A. DI BA
CHI.BI.LAB	SECURITY AND QUALITY
CONSERVE ITALIA	SIALAB
D'ANIELLO	SICURAL
ECOCONTROL SUD	SYNLAB
EOS	VASSANELLILAB
EPTANORD	WATER & LIFE
EUROFINS	

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 di un partecipante debbano essere comunicati a terzi, ciò avviene solo previa conoscenza e autorizzazione scritta del partecipante stesso.

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

2. Matrice

La matrice utilizzata per la preparazione del test è stata: 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 residui, con particolare attenzione alle sostanze attive di cui all'elenco della 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 SPINACI, codice 1S18.

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 del personale abilitato di ARPAE 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- 2018.

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 SPINACI, codice test 1S18.

9. Conservazione dei bianchi e dei campioni incrementati

Prima di effettuare la spedizione i campioni sono stati congelati e conservati in freezer, ad una temperatura di $-15 \pm 5^{\circ}\text{C}$, almeno per una notte. Il controllo della temperatura avviene attraverso un sistema a rete di data logger, tarato e gestito nell'ambito del SGQ di 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 09/04/2018. 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 delle 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	0,200
ciprodinil	0,0932
deltametrina	0,0461
exitiazox	0,0956
iprodione	0,0352
prosulfocarb	0,0289

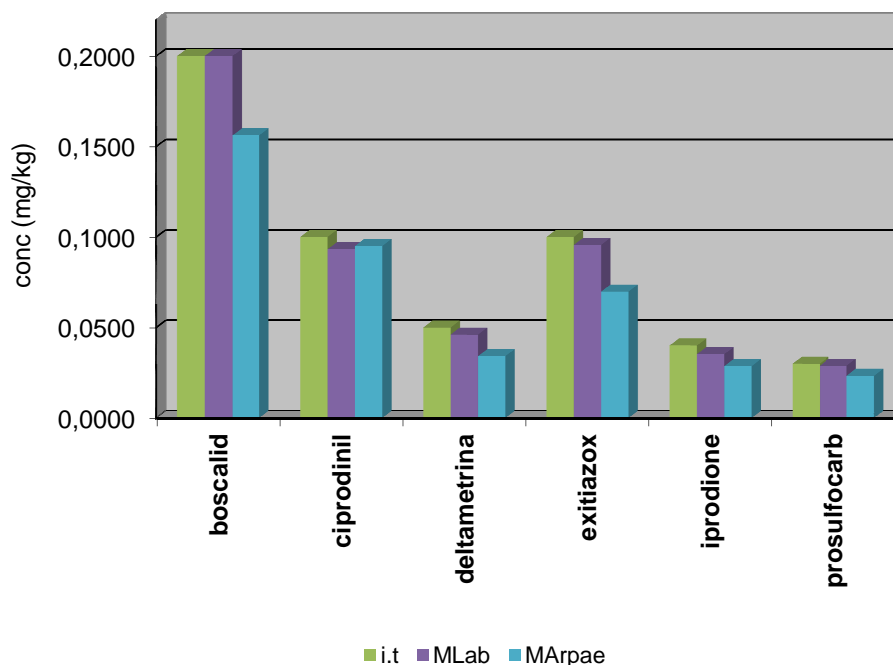
12. Ricevimento dei risultati

In conformità al punto 4.6.1.2 della norma UNI CEI ISO/IEC 17043:2010 è stata individuata una data univoca per la consegna dei risultati.

Tali dati sono stati inseriti direttamente dai partecipanti utilizzando Fogli di Google appositamente preparati per ogni partecipante in base al proprio codice identificativo. Al momento della dead line viene tolta la condivisione e la possibilità di modifica.

Il corriere individuato alla spedizione comunica all'organizzatore l'avvenuta consegna di tutti gli oggetti, verificato che il tempo trascorso rientri nelle 24 ore, e che nessun partecipante comunichi anomalie sull'integrità degli oggetti, si ritiene che lo stato alla consegna sia adeguato per il corretto svolgimento del proficiency test.

Grafico 1: confronto medie e incremento teorico



13. Verifica dell'omogeneità e della stabilità

Prima della spedizione ai laboratori, ARPAE ha 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 4: verifica omogeneità

Descrizione s.a.	Boscalid	Ciprodinil	Deltametrina	Exitiazox	Iprodione	Prosulfocarb
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	0,200	0,100	0,050	0,100	0,040	0,030
Media ARPAE ($M_{arpa e}$)	0,156	0,0950	0,0341	0,0698	0,0286	0,0233
Mediana ($m_{arpa e}$)	0,156	0,0949	0,0354	0,0707	0,0283	0,0233
num. misure (n)	20	20	20	20	20	20
gradi di libertà (gdl)	19	19	19	19	19	19
valore minimo ($vm_{arpa e}$)	0,138	0,0826	0,0205	0,0620	0,0257	0,0199
valore massimo ($VM_{arpa e}$)	0,171	0,107	0,0397	0,0773	0,0310	0,0267
$ds_{arpa e}$	0,00811	0,00571	0,00460	0,00367	0,00152	0,00157
dev. std. media ($Sm_{arpa e}$)	0,00181	0,00128	0,00103	0,000820	0,000340	0,000351
Varianza	0,0000657	0,0000326	0,0000212	0,0000135	0,00000231	0,00000246
$CV_{arpa e}$	5,2	6,0	13,5	5,3	5,3	6,7
Accuratezza ($Acc_{arpa e}$)	-0,0439	-0,00496	-0,0159	-0,0302	-0,0114	-0,00669
Precisione ($P_{arpa e}$)	0,00811	0,00571	0,00460	0,00367	0,00152	0,00157
$L.F._{arpa e}$	0,00355	0,00250	0,00202	0,00161	0,000667	0,000687
err. Ass. it	-0,0439	-0,00496	-0,0159	-0,0302	-0,0114	-0,00669
err. % it	-21,9	-5,0	-31,7	-30,2	-28,5	-22,3

Tabella 5: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Descrizione s.a.	Boscalid	Ciprodinil	Deltametrina	Exitiazox	Iprodione	Prosulfocarb
C	3,21E-04	1,28E-04	3,54E-05	6,44E-05	1,15E-05	8,70E-06
Ss^2	2,76E-06	3,60E-07	0,00E+00	8,16E-07	0,00E+00	0,00E+00
$Ss^2 < C$	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass

Tabella 6: verifica stabilità A

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 2 1a analisi campione 3	giorno 2 2a analisi campione 4	MEDIA 2	(M2-M1)	σ	giudizio
boscalid	0,207	0,216	0,212	0,196	0,205	0,201	0,0112	0,0500	Pass
ciprodinil	0,0911	0,0961	0,0936	0,0939	0,0877	0,0908	0,0028	0,0228	Pass
deltametrina	0,0323	0,0310	0,0317	0,0352	0,0339	0,0346	0,0029	0,0116	Pass
exitiazox	0,0676	0,0710	0,0693	0,0771	0,0740	0,0756	0,0063	0,0240	Pass
iprodione	0,0245	0,0373	0,0309	0,0339	0,0309	0,0324	0,0015	0,0088	Pass
prosulfocarb	0,0225	0,0216	0,0221	0,0235	0,0240	0,0238	0,0017	0,0072	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

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

Tabella 7: 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)	σ	giudizio
boscalid	0,207	0,216	0,2117	0,203	0,213	0,208	0,0036	0,0500	Pass
ciprodinil	0,0911	0,0961	0,0936	0,103	0,0964	0,0997	0,0061	0,0228	Pass
deltametrina	0,0323	0,0310	0,0317	0,0337	0,0315	0,0326	0,0010	0,0116	Pass
exitiazox	0,0676	0,0710	0,0693	0,0746	0,0740	0,0743	0,0050	0,0240	Pass
iprodione	0,0245	0,0373	0,0309	0,0329	0,0338	0,0334	0,0025	0,0088	Pass
prosulfocarb	0,0225	0,0216	0,0221	0,0227	0,0247	0,0237	0,0017	0,0072	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

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

Tabella 8: risultati dai laboratori

Descrizione p.a. <i>incremento teorico (mg/kg)</i>	Boscalid <i>0,200</i>	Ciprodinil <i>0,100</i>	Deltametrina <i>0,050</i>	Exitiazox <i>0,100</i>	Iprodione <i>0,040</i>	Prosulfocarb <i>0,030</i>
51	0,198	0,0971	0,05	0,095	0,035	0,028
53	0,208	0,083	0,05	0,086	0,035	0,03
64	0,1929	0,1098	0,0368	0,1026	0,0363	ND
76	0,223	0,068	0,036	0,075	0,047	0,027
90	0,178	0,099	0,043	0,099	0,032	0,028
93	0,191	0,096	0,049	0,096	0,033	0,027
100	0,19	0,091	0,051	0,093	0,034	0,028
103	0,22	0,065	0,03	0,085	0,044	0,035
127	0,2	0,09	0,046	0,104	0,035	0,027
151	0,191	0,075	0,06	0,087	0,027	0,035
153	0,19	0,078	0,053	0,11	0,029	0,026
162	0,172	0,091	0,062	0,114	0,03	0,027
164	0,225	0,11	0,05	0,1	0,042	0,031
201	0,19	0,1	0,05	0,095	0,035	0,03
205	0,21	0,092	0,058	0,105	0,036	0,03
207	0,203	0,0953	0,0421	0,0946	0,0388	0,0287
253	0,24	0,099	0,032	0,094	0,038	0,031
275	0,196	0,102	0,0491	0,0994	0,0342	0,0302
277	0,22	0,1	0,056	0,11	0,037	0,029
299	0,201	0,094	0,046	0,093	0,033	ND
306	0,198	0,099	0,048	0,093	0,034	0,029
313	0,19	0,08	0,048	0,095	0,025	0,03
395	0,19	0,095	0,04	0,09	0,03	ND
415	0,194	0,09	0,04	0,095	0,03	0,029
455	0,2	0,097	0,033	0,11	0,035	ND
462	0,226	0,111	0,0507	0,102	0,0563	0,0283
513	0,184	0,099	0,039	0,096	0,031	0,03
528	0,207	0,082	0,031	0,088	0,052	0,028
531	0,18	0,1	0,046	0,09	0,03	0,024
577	0,165	0,086	0,059	0,087	0,233	ND
585	0,188	0,096	0,05	0,096	0,034	0,027
587	0,19	0,082	0,046	0,08	0,028	0,029
593	0,204	0,104	NR	0,089	0,043	0,031
603	0,22	0,105	0,0565	0,102	0,0388	0,0279
626	0,22	0,088	0,056	0,12	0,04	0,031
640	0,18	0,067	0,04	0,084	0,04	0,024
654	0,203	0,085	0,036	0,101	0,041	0,036
658	0,195	0,0843	0,0405	0,0941	0,0334	ND
661	0,197	0,102	0,046	0,082	0,033	0,028
685	0,19	0,09	0,04	0,095	0,032	0,03
695	0,187	0,091	0,046	0,1	0,03	ND
721	ND	ND	ND	ND	ND	ND
731	0,2148	0,0944	0,0329	0,0942	0,0289	0,0309
758	0,214	0,101	0,053	0,116	0,041	0,026
797	0,22	0,097	0,051	0,096	0,03	0,028

14. Valori errori grossolani

Non sono presenti valori corrispondenti ad errori grossolani.

Tabella 9: statistica risultati ricevuti dai laboratori

<i>Statistica</i> <i>i.t. (mg/kg)</i>	Boscalid 0,200	Ciprodinil 0,100	Deltametrina 0,0500	Exitiazox 0,100	Iprodione 0,0400	Prosulfocarb 0,0300
Media Robusta	0,200	0,0932	0,0461	0,0956	0,0352	0,0298
Mediana (m_{Lab})	0,198	0,0947	0,0460	0,0950	0,0346	0,0290
num. misure (n)	44	44	43	44	44	37
gradi di libertà (gdl)	43	43	42	43	43	36
n° lab. con nr	0	0	1	0	0	0
n° lab. con nd	1	1	1	1	1	8
valore minimo (vm_{Lab})	0,165	0,065	0,030	0,075	0,025	0,024
valore massimo (VM_{Lab})	0,240	0,111	0,062	0,120	0,233	0,036
ds robusta	0,0165	0,0124	0,00874	0,00908	0,00585	0,00207
std dev 25%	0,0500	0,0228	0,0116	0,0240	0,00881	0,00722
ds $_{Lab}$	0,0160	0,0109	0,00831	0,00949	0,0304	0,00260
dev. std. media (Sm_{Lab})	0,00241	0,00165	0,00127	0,00143	0,00459	0,000428
Varianza	0,000255	0,000119	0,0000691	0,0000901	0,000926	0,0000068
CV $_{Lab}$	8,0	12,0	17,9	9,9	86,4	9,0
Accuratezza (Acc_{Lab})	-0,000194	-0,00894	-0,00356	-0,00409	-0,00478	-0,00112
Precisione (P_{Lab})	0,0160	0,0109	0,00831	0,00949	0,0304	0,00260
err. ass. (M_{Lab-it})	-0,000194	-0,00894	-0,00356	-0,00409	-0,00478	-0,00112
err. % it	-0,1	-8,9	-7,1	-4,1	-11,9	-3,7

Analisi statistica dei dati per parametro

Tabella 10: risultati boscalid

codice laboratorio	Boscalid
51	0,198
53	0,208
64	0,1929
76	0,223
90	0,178
93	0,191
100	0,19
103	0,22
127	0,2
151	0,191
153	0,19
162	0,172
164	0,225
201	0,19
205	0,21
207	0,203
253	0,24
275	0,196
277	0,22
299	0,201
306	0,198
313	0,19
395	0,19
415	0,194
455	0,2
462	0,226
513	0,184
528	0,207
531	0,18
577	0,165
585	0,188
587	0,19
593	0,204
603	0,22
626	0,22
640	0,18
654	0,203
658	0,195
661	0,197
685	0,19
695	0,187
721	ND
731	0,2148
758	0,214
797	0,22

Grafico 2: boscalid

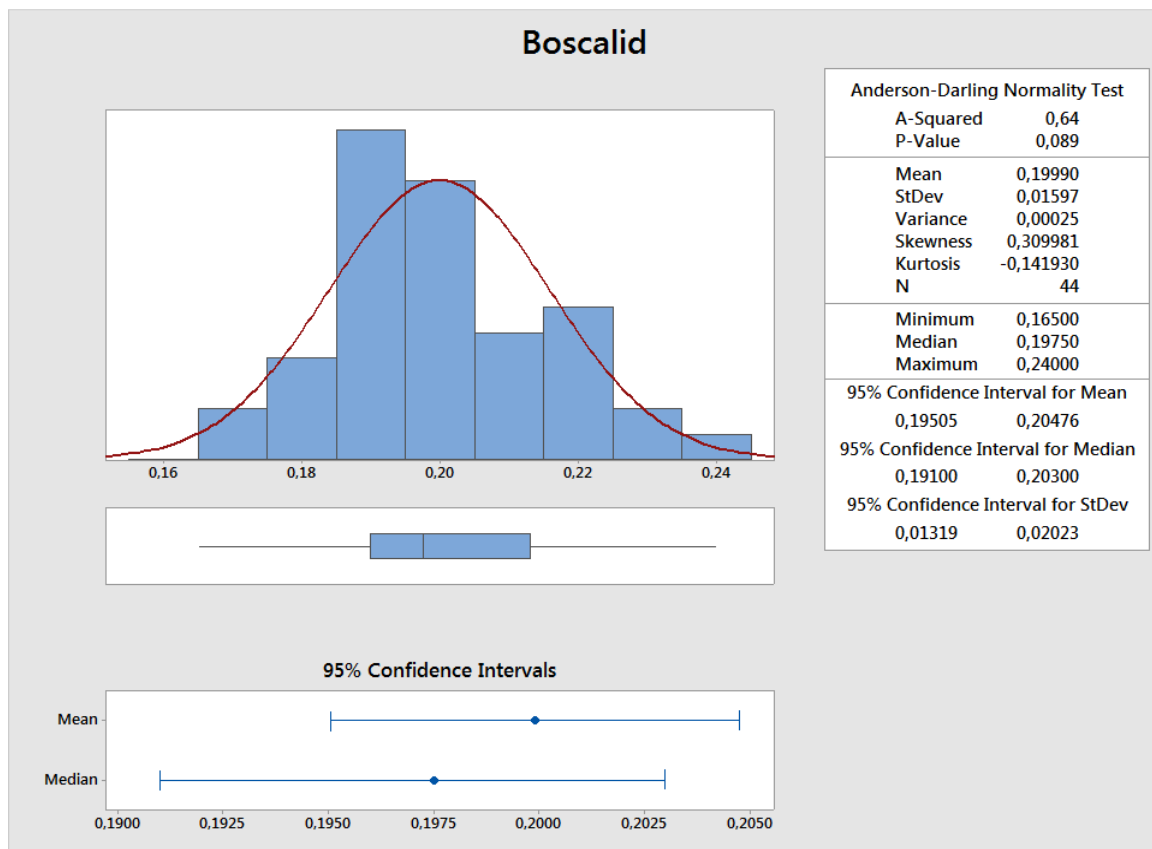


Grafico 3: boscalid

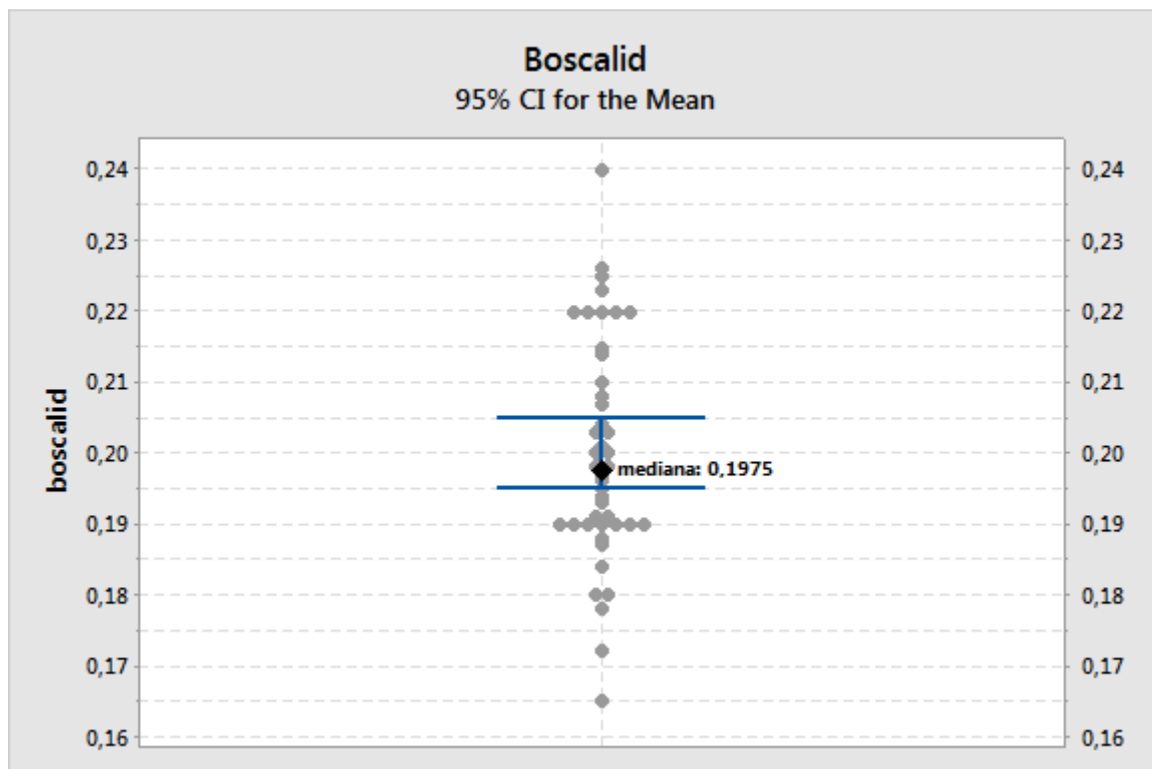


Grafico 4: boscalid - z-score

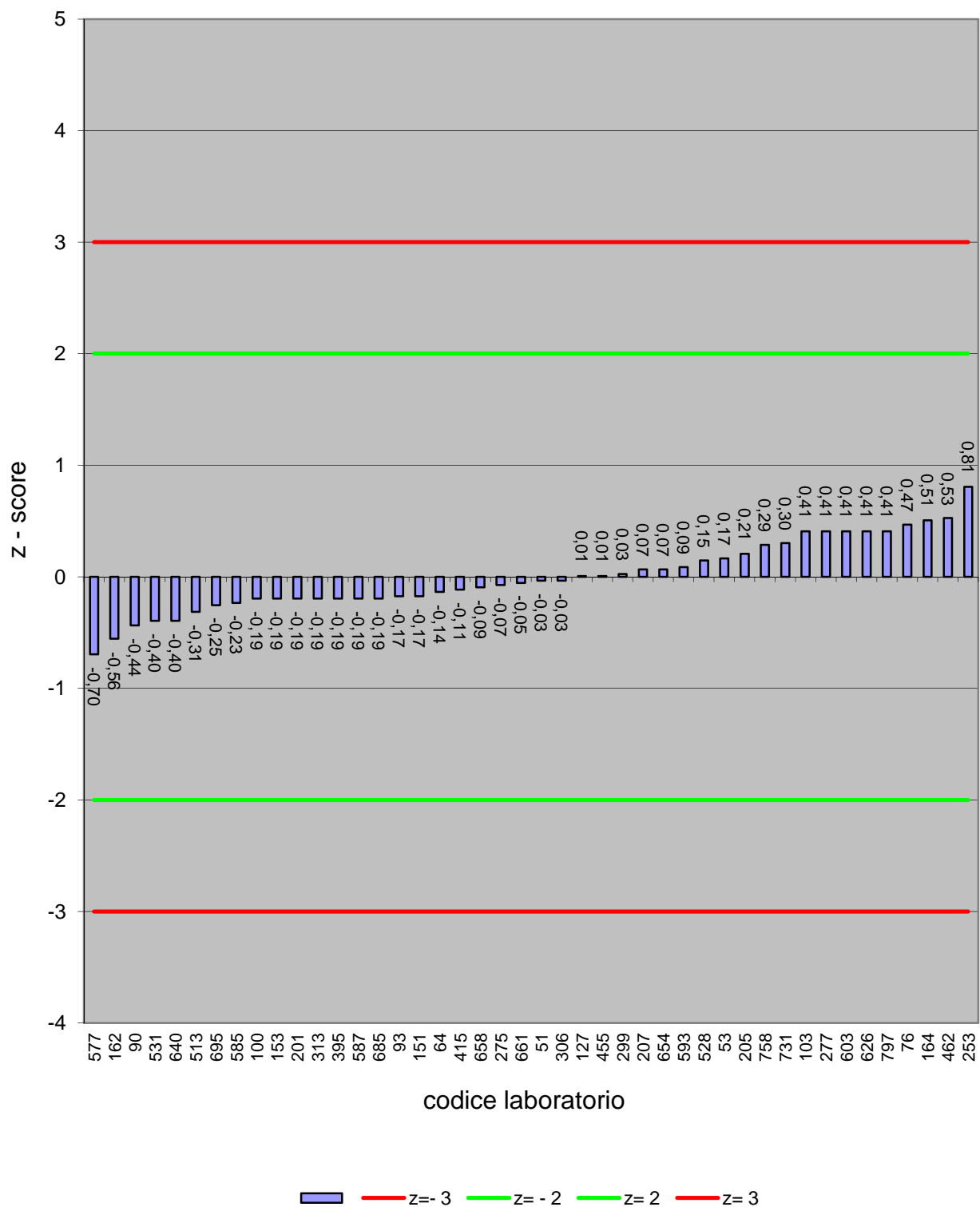


Tabella 11: risultati ciprodinil

codice laboratorio	Ciprodinil
51	0,0971
53	0,083
64	0,1098
76	0,068
90	0,099
93	0,096
100	0,091
103	0,065
127	0,09
151	0,075
153	0,078
162	0,091
164	0,11
201	0,1
205	0,092
207	0,0953
253	0,099
275	0,102
277	0,1
299	0,094
306	0,099
313	0,08
395	0,095
415	0,09
455	0,097
462	0,111
513	0,099
528	0,082
531	0,1
577	0,086
585	0,096
587	0,082
593	0,104
603	0,105
626	0,088
640	0,067
654	0,085
658	0,0843
661	0,102
685	0,09
695	0,091
721	ND
731	0,0944
758	0,101
797	0,097

Grafico 5: ciprodinil

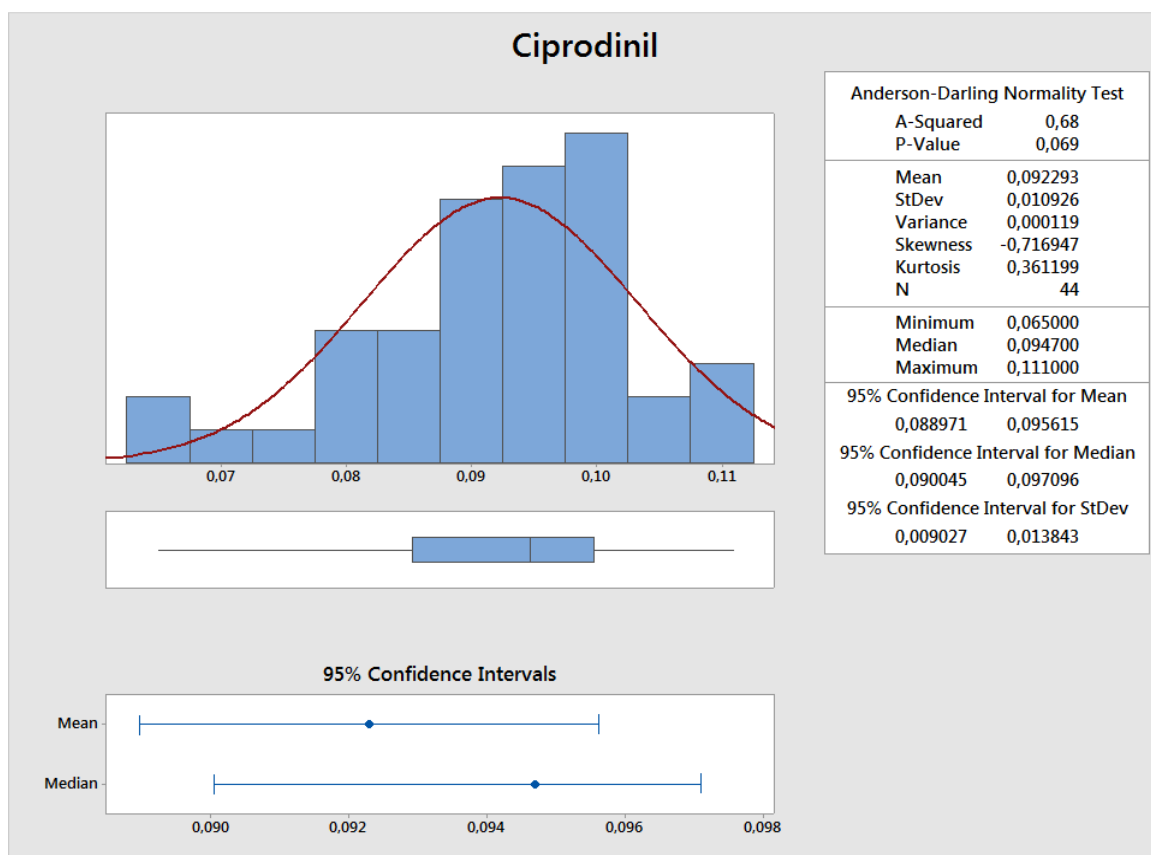


Grafico 6: ciprodinil

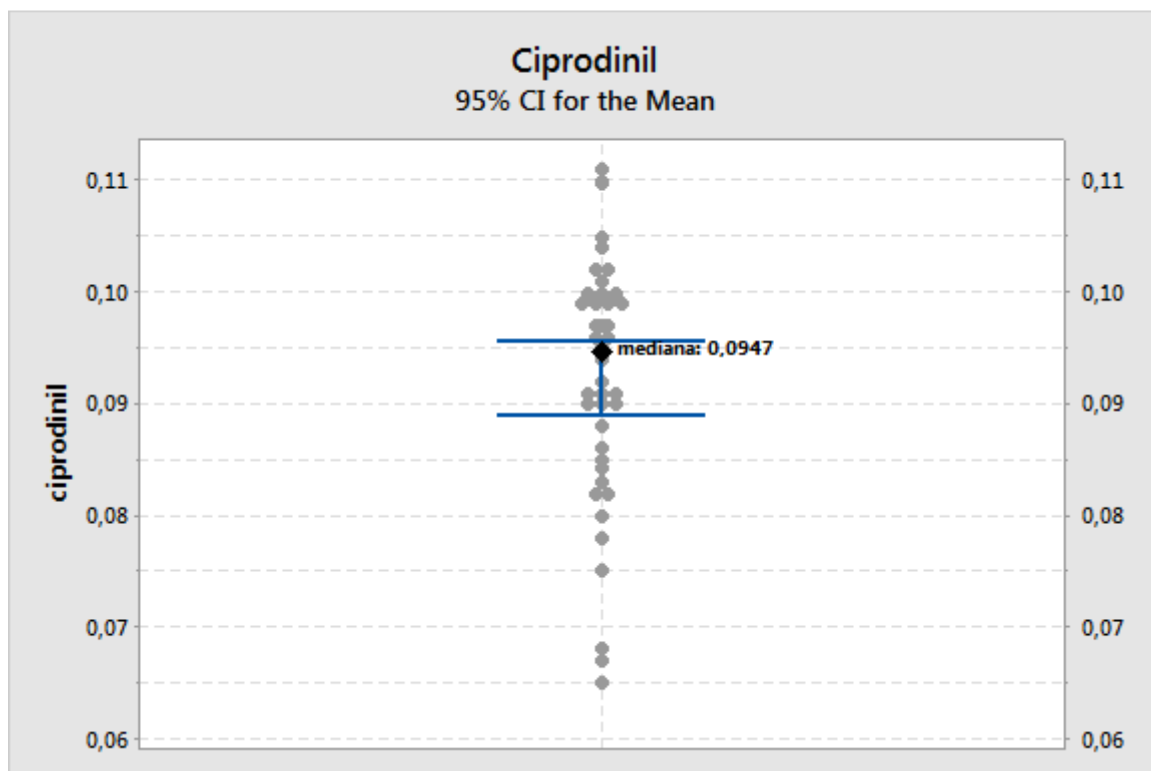


Grafico 7: ciprodinil - z-score

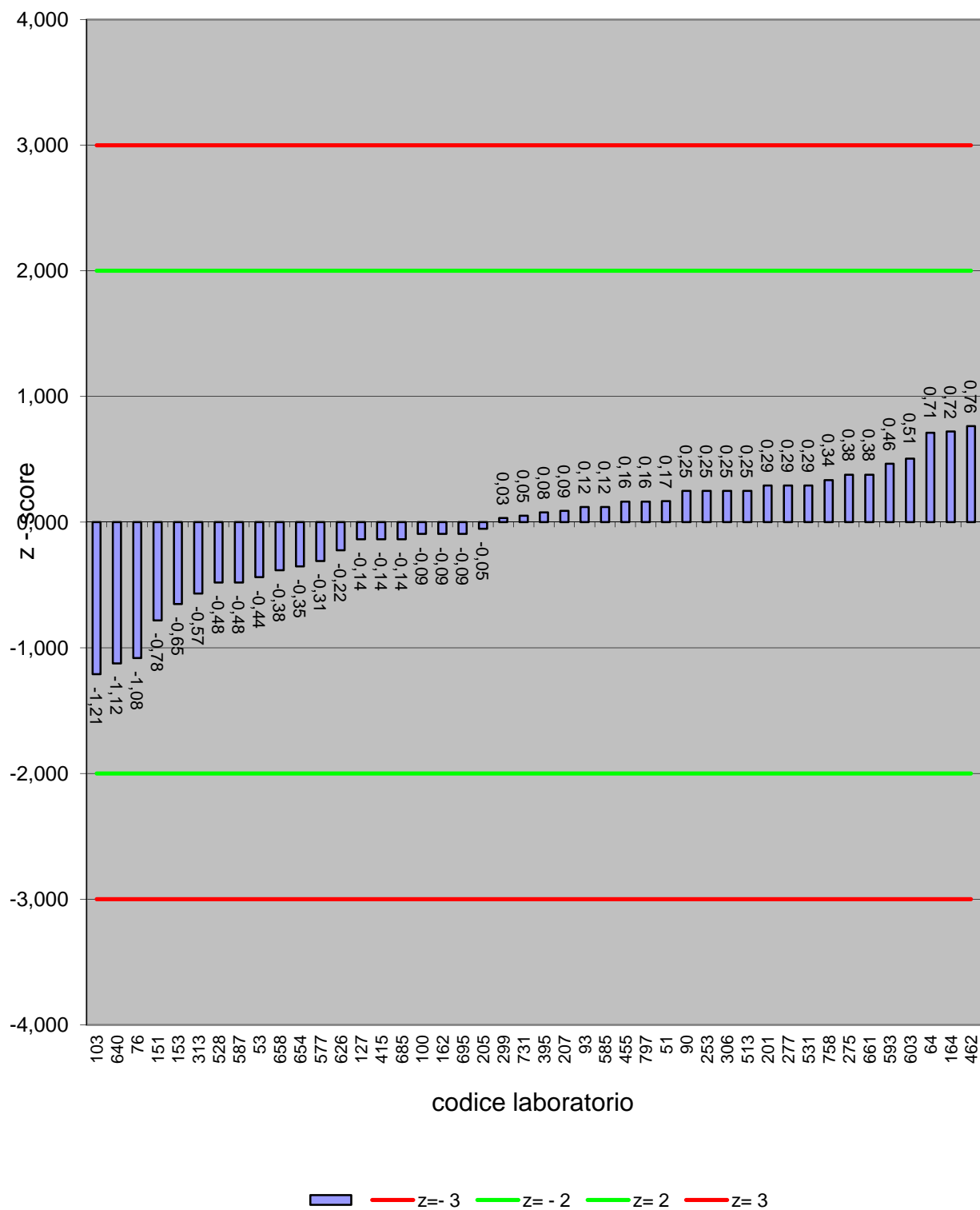


Tabella 12: risultati deltametrina

codice laboratorio	Deltametrina
51	0,05
53	0,05
64	0,0368
76	0,036
90	0,043
93	0,049
100	0,051
103	0,03
127	0,046
151	0,06
153	0,053
162	0,062
164	0,05
201	0,05
205	0,058
207	0,0421
253	0,032
275	0,0491
277	0,056
299	0,046
306	0,048
313	0,048
395	0,04
415	0,04
455	0,033
462	0,0507
513	0,039
528	0,031
531	0,046
577	0,059
585	0,05
587	0,046
593	NR
603	0,0565
626	0,056
640	0,04
654	0,036
658	0,0405
661	0,046
685	0,04
695	0,046
721	ND
731	0,0329
758	0,053
797	0,051

Grafico 8: deltametrina

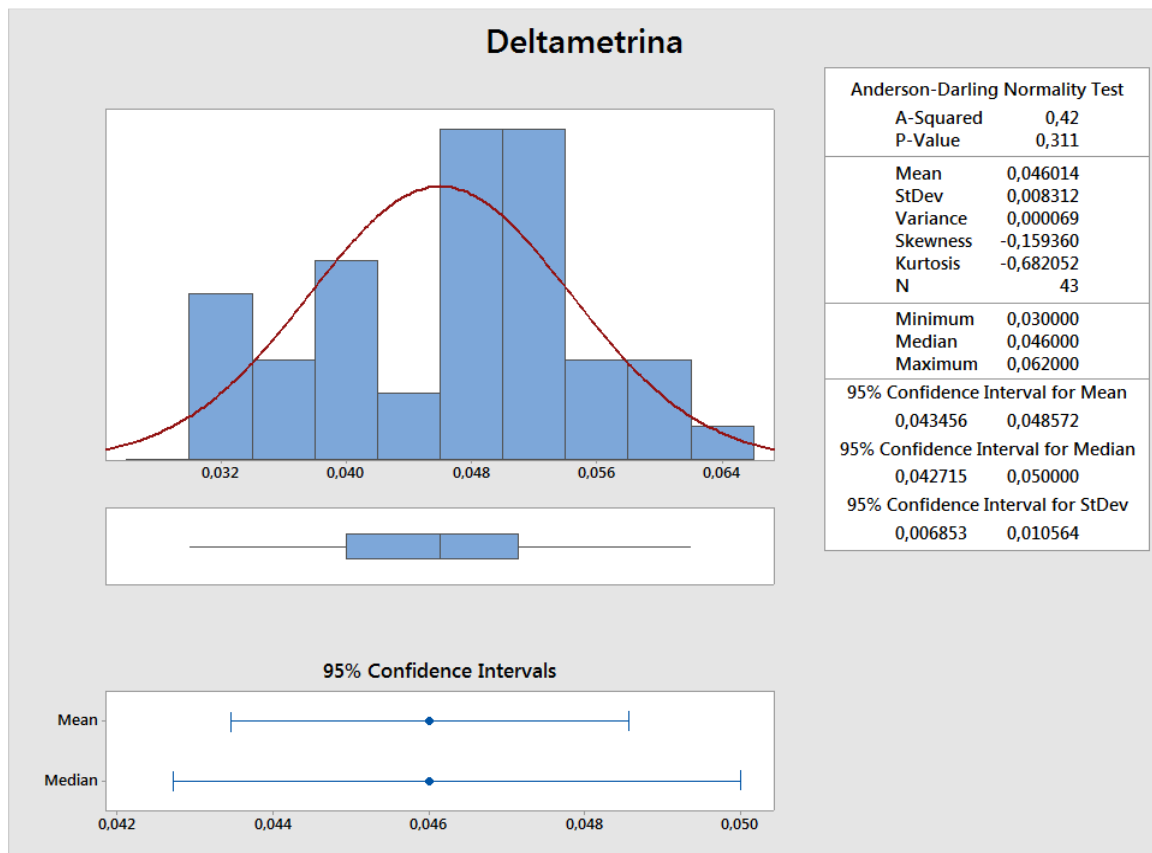


Grafico 9: deltametrina

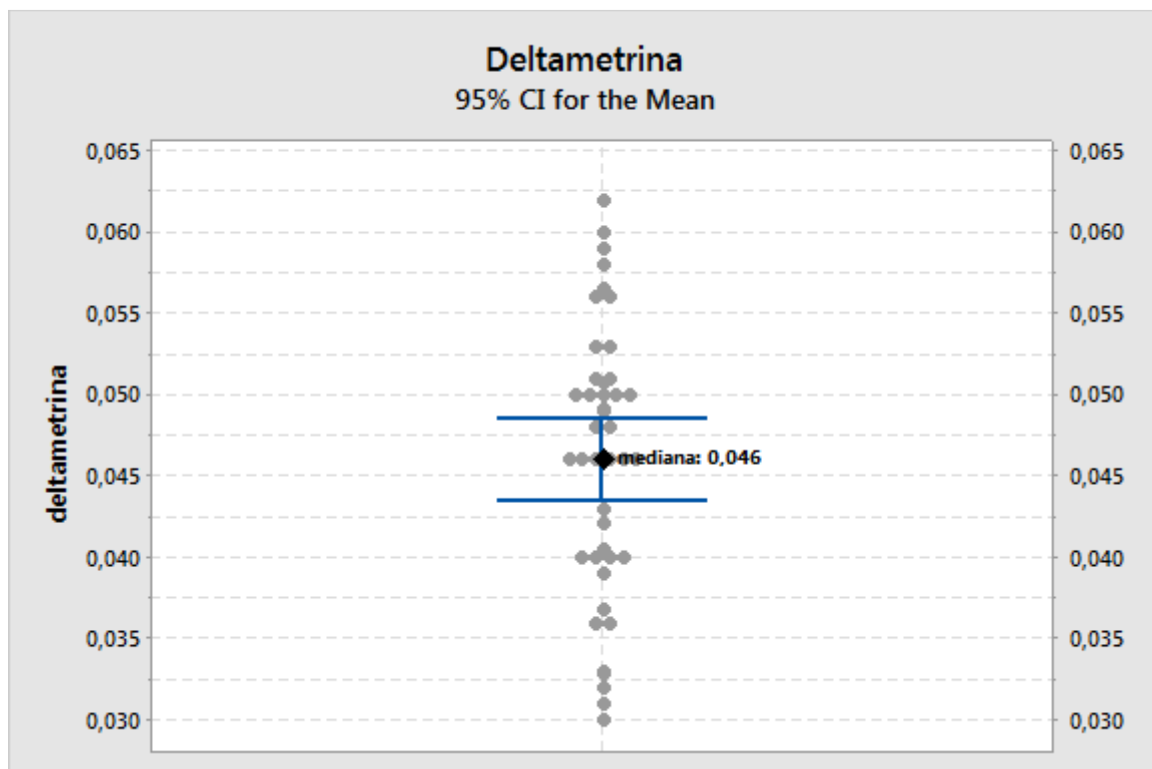


Grafico 10: deltamerina - z-score

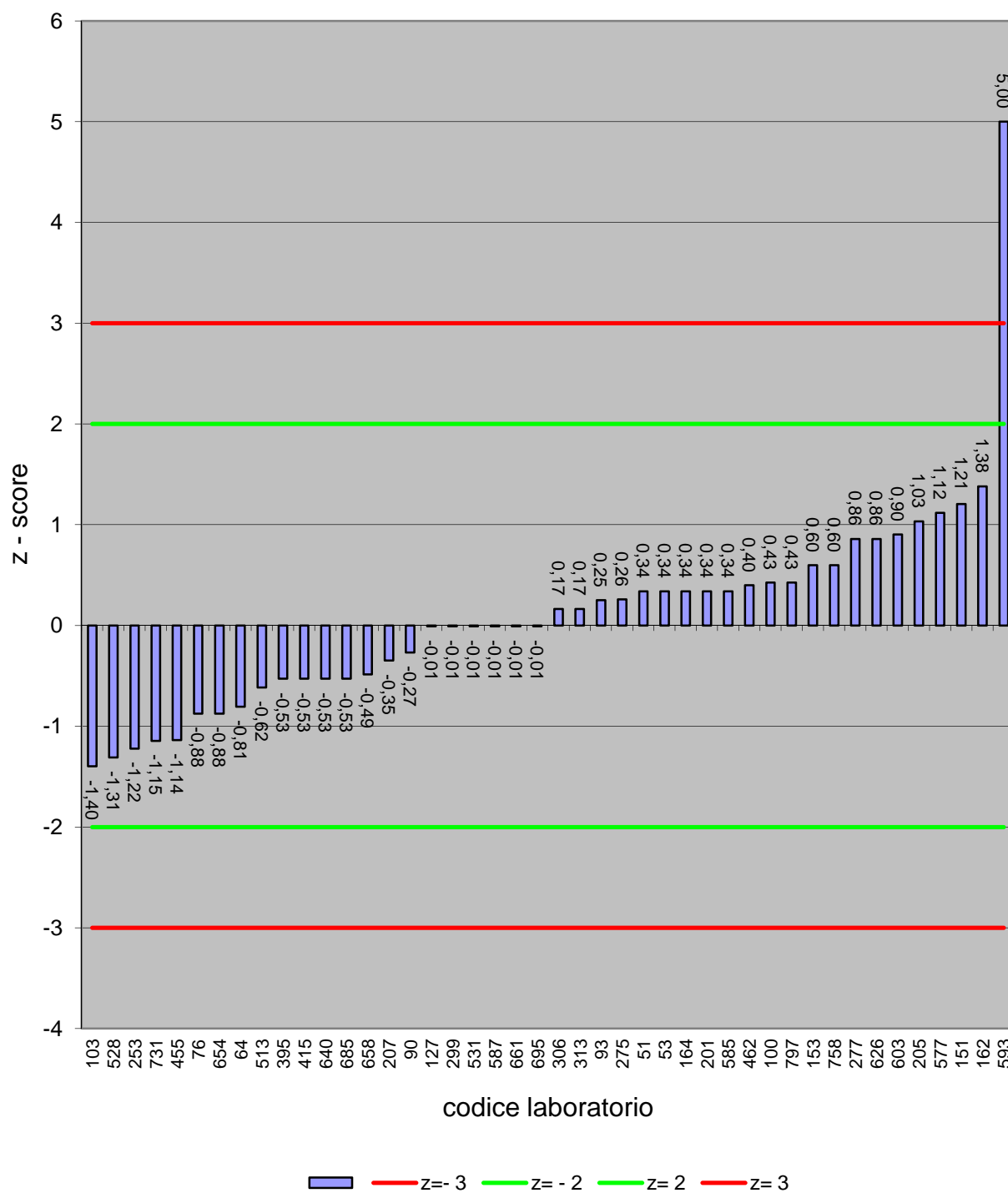


Tabella 13: risultati exitiazox

codice laboratorio	exitiazox
51	0,095
53	0,086
64	0,1026
76	0,075
90	0,099
93	0,096
100	0,093
103	0,085
127	0,104
151	0,087
153	0,11
162	0,114
164	0,1
201	0,095
205	0,105
207	0,0946
253	0,094
275	0,0994
277	0,11
299	0,093
306	0,093
313	0,095
395	0,09
415	0,095
455	0,11
462	0,102
513	0,096
528	0,088
531	0,09
577	0,087
585	0,096
587	0,08
593	0,089
603	0,102
626	0,12
640	0,084
654	0,101
658	0,0941
661	0,082
685	0,095
695	0,1
721	ND
731	0,0942
758	0,116
797	0,096

Grafico 11: exitiazox

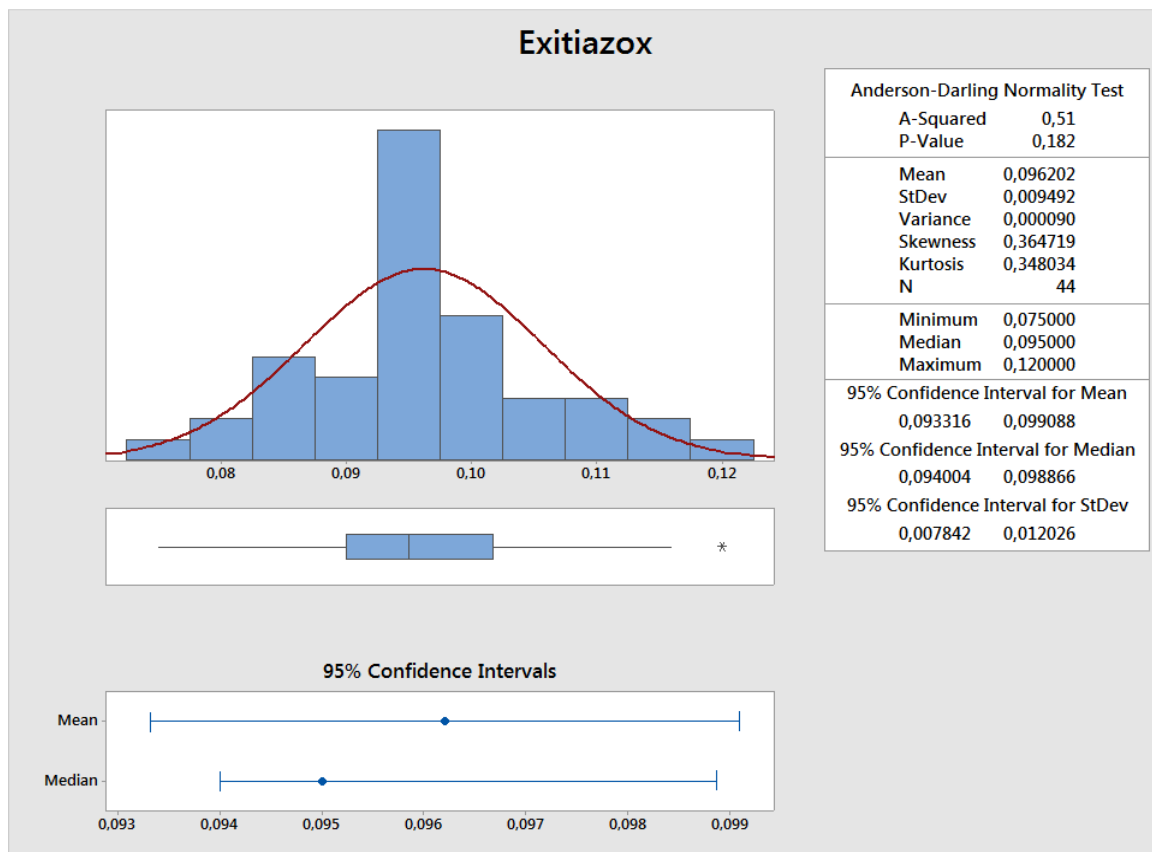


Grafico 12: exitiazox

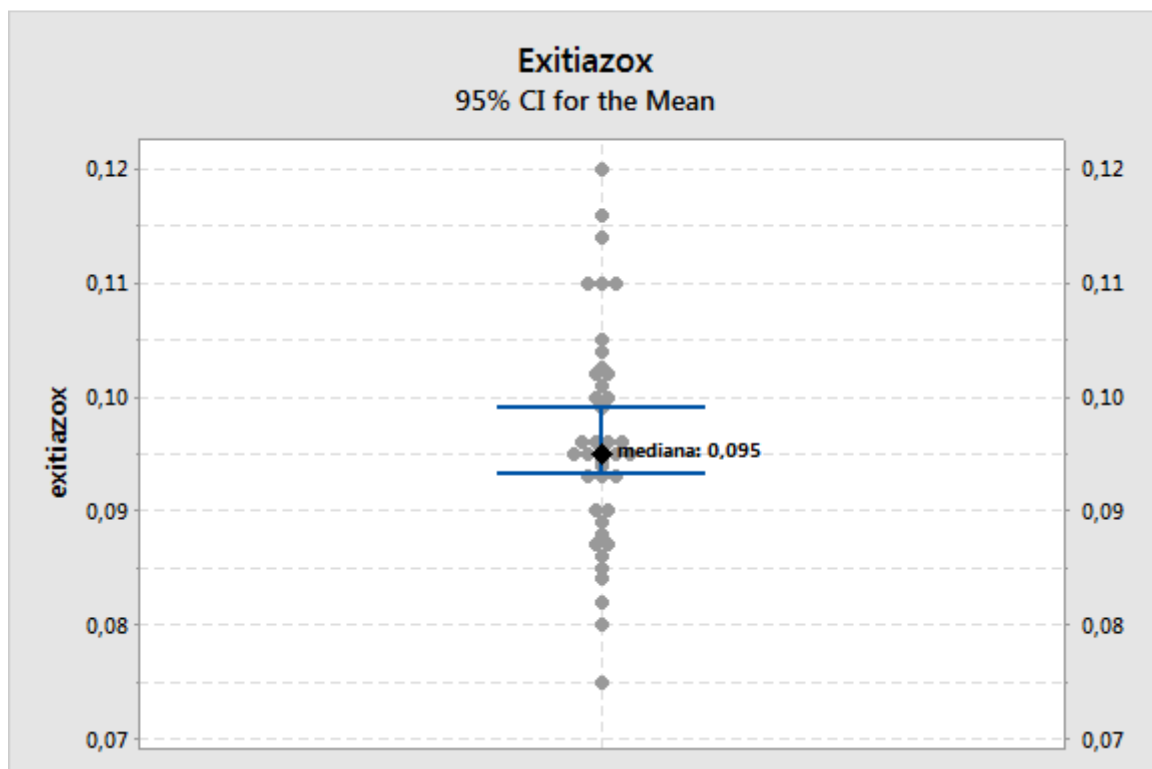


Grafico 13: exitiazox - z-score

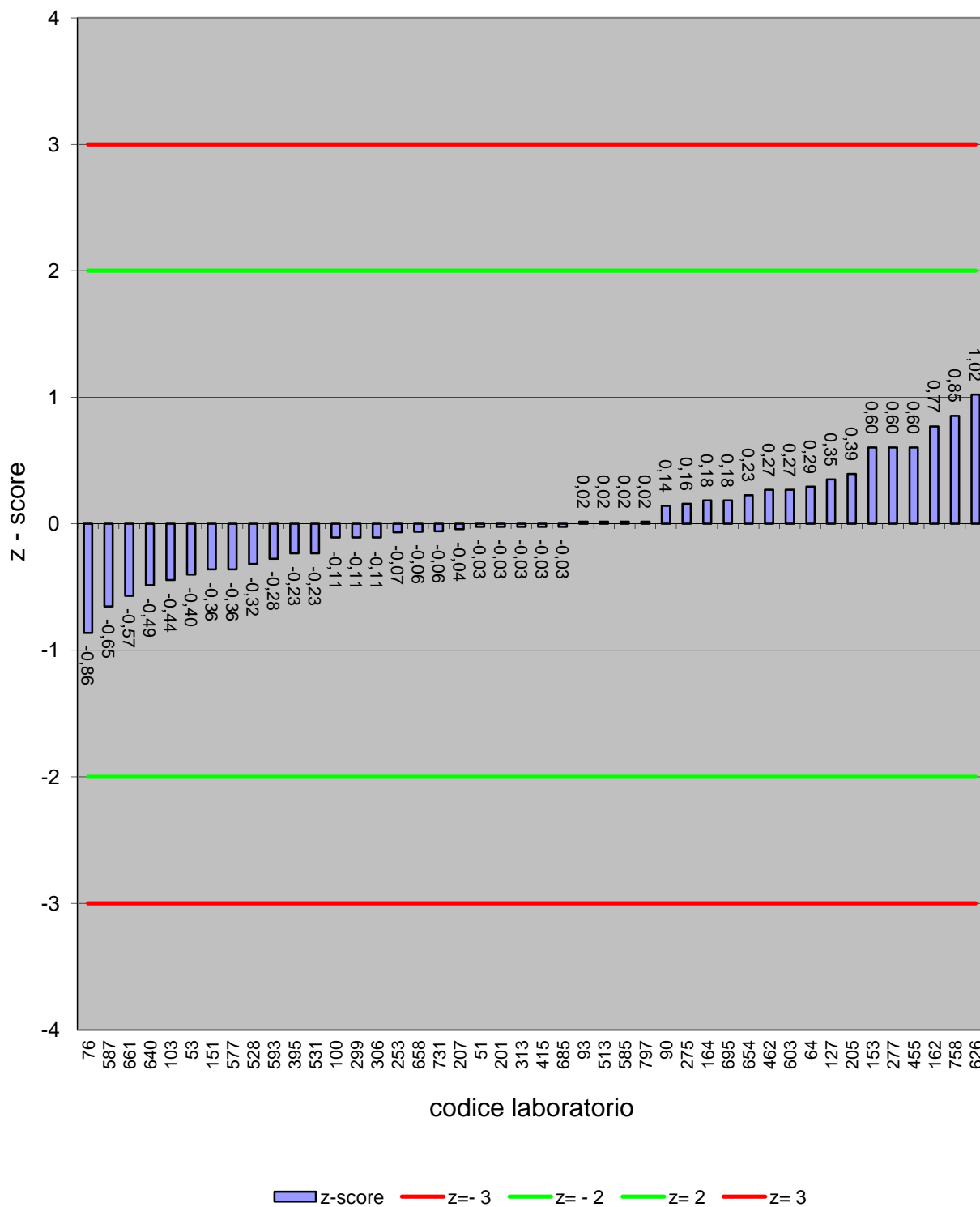


Tabella 14: risultati iprodione

codice laboratorio	Iprodione
51	0,035
53	0,035
64	0,0363
76	0,047
90	0,032
93	0,033
100	0,034
103	0,044
127	0,035
151	0,027
153	0,029
162	0,03
164	0,042
201	0,035
205	0,036
207	0,0388
253	0,038
275	0,0342
277	0,037
299	0,033
306	0,034
313	0,025
395	0,03
415	0,03
455	0,035
462	0,0563
513	0,031
528	0,052
531	0,03
577	0,233
585	0,034
587	0,028
593	0,043
603	0,0388
626	0,04
640	0,04
654	0,041
658	0,0334
661	0,033
685	0,032
695	0,03
721	ND
731	0,0289
758	0,041
797	0,03

Grafico 14: iprodione

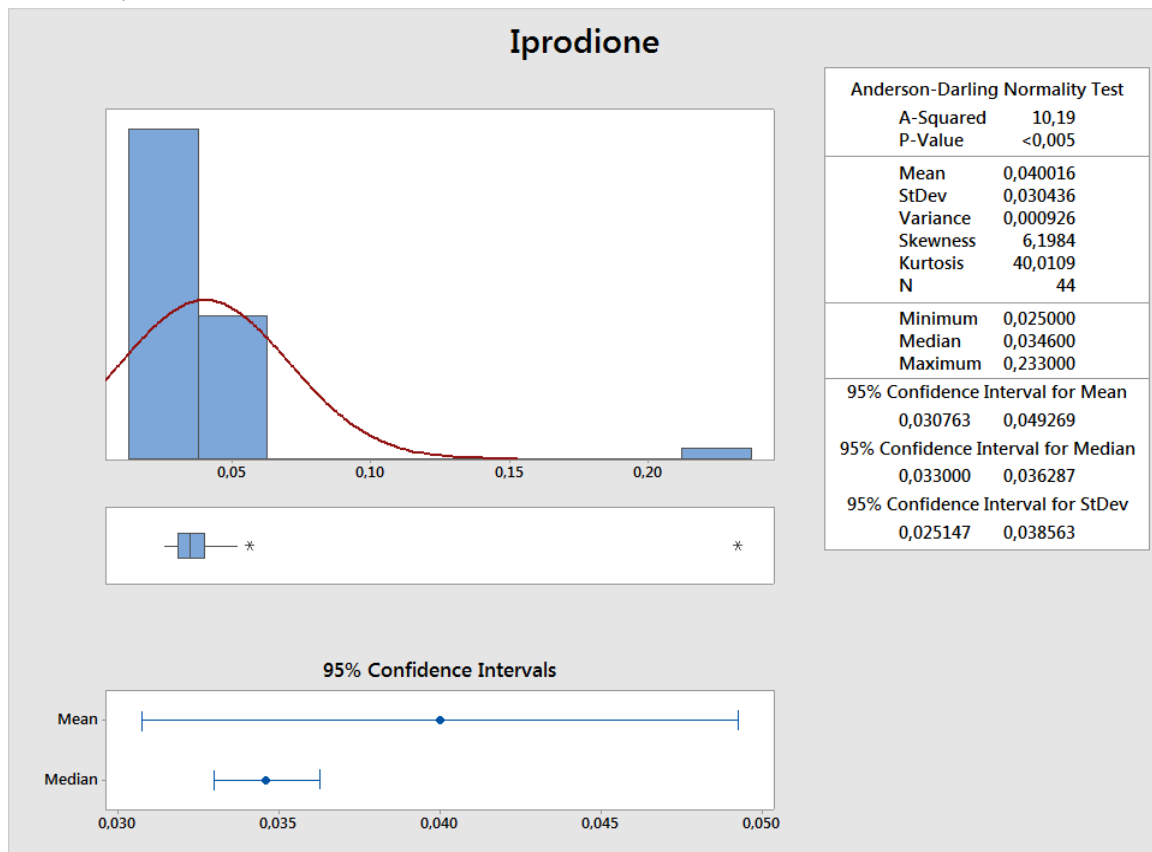


Grafico 15: iprodione

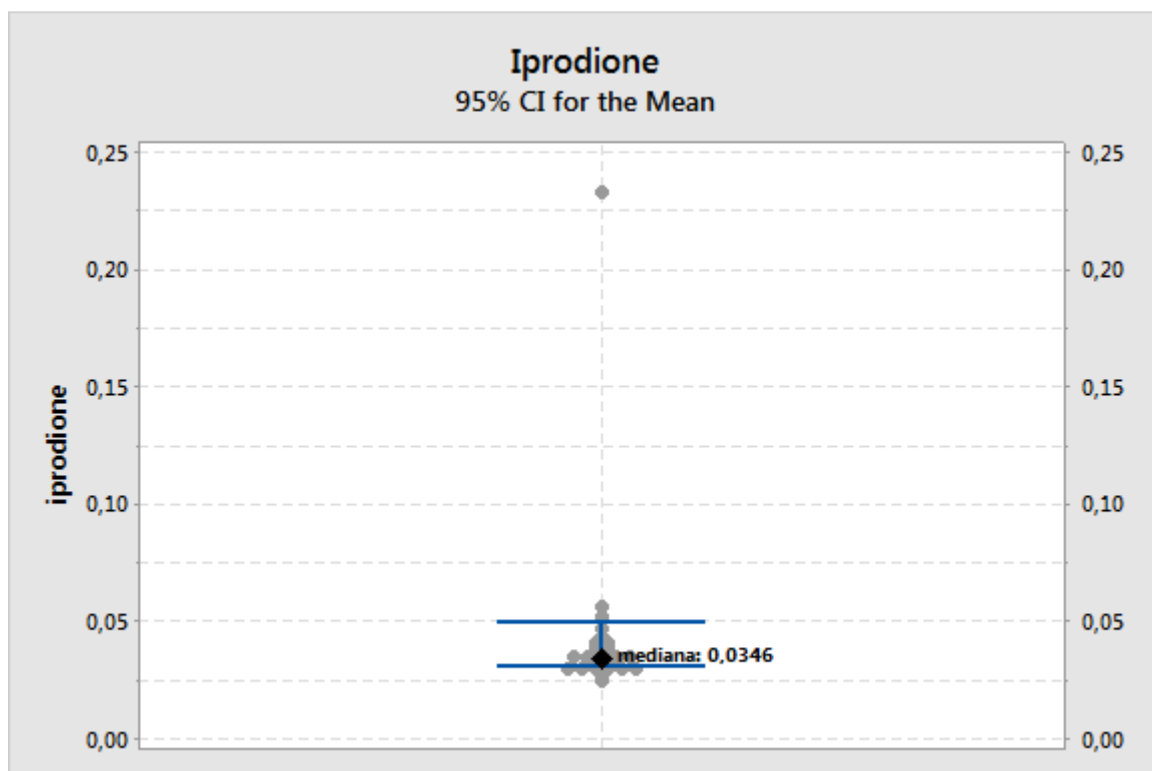


Grafico 16: iprodione - z-score

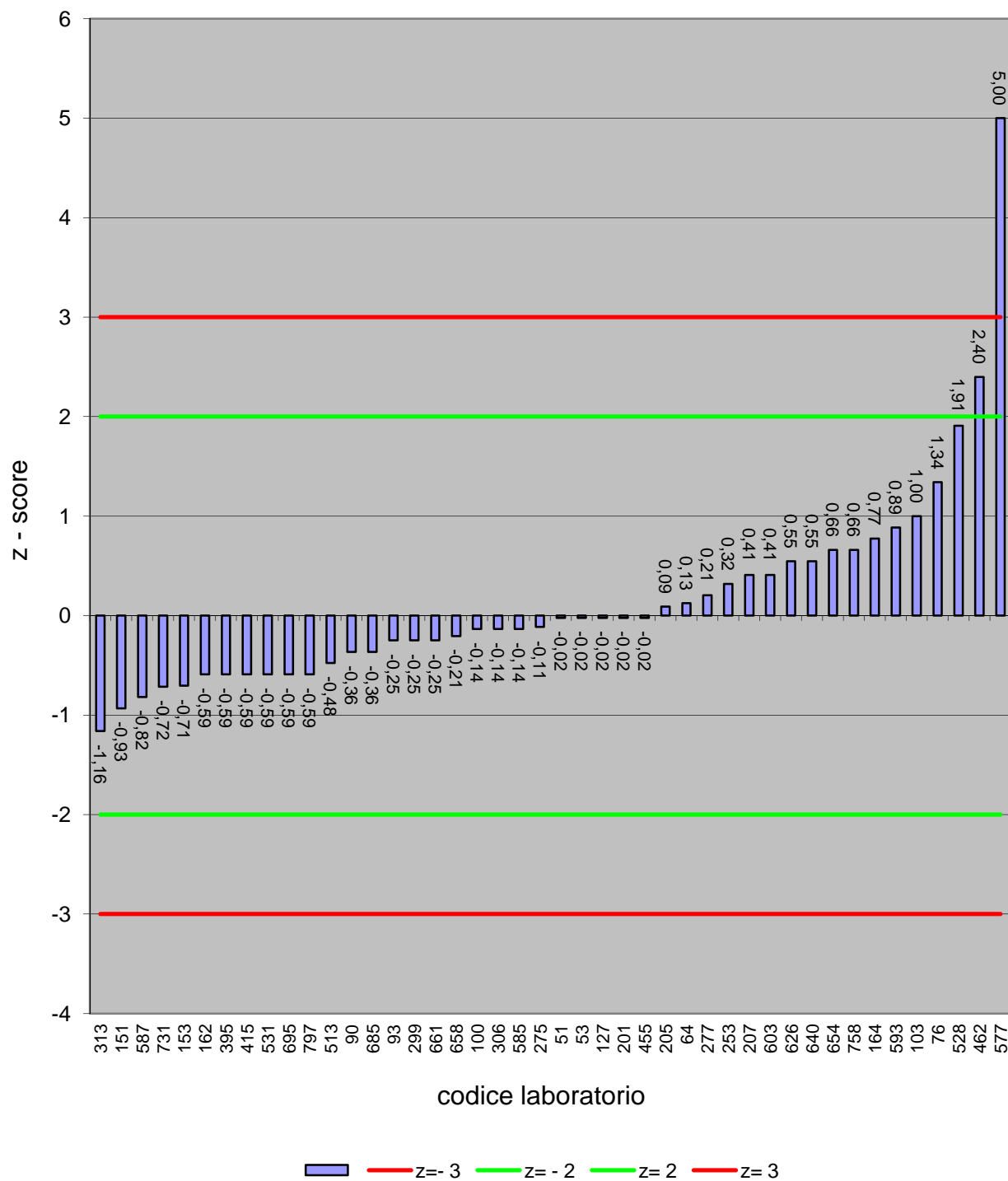


Tabella 15: risultati prosulfocarb

codice laboratorio	Prosulfocarb
51	0,028
53	0,03
64	ND
76	0,027
90	0,028
93	0,027
100	0,028
103	0,035
127	0,027
151	0,035
153	0,026
162	0,027
164	0,031
201	0,03
205	0,03
207	0,0287
253	0,031
275	0,0302
277	0,029
299	ND
306	0,029
313	0,03
395	ND
415	0,029
455	ND
462	0,0283
513	0,03
528	0,028
531	0,024
577	ND
585	0,027
587	0,029
593	0,031
603	0,0279
626	0,031
640	0,024
654	0,036
658	ND
661	0,028
685	0,03
695	ND
721	ND
731	0,0309
758	0,026
797	0,028

Grafico 17: prosulfocarb

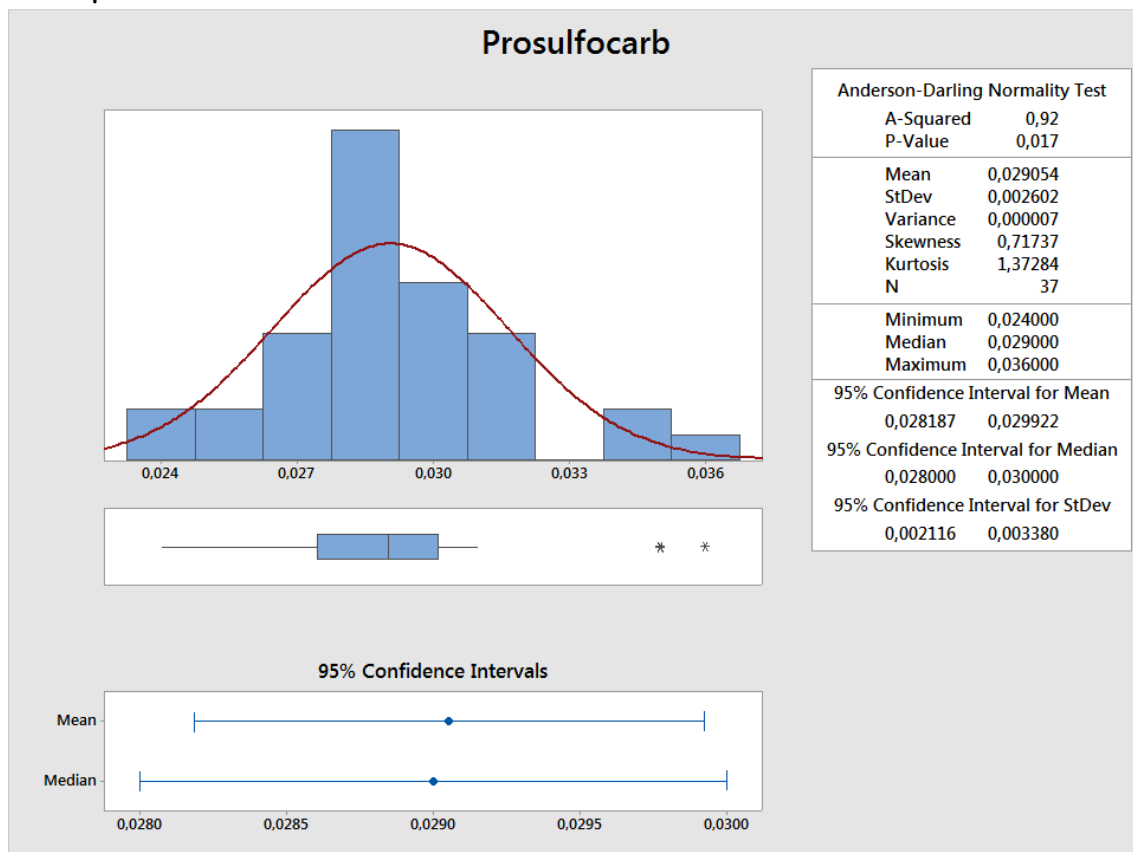


Grafico 18: prosulfocarb

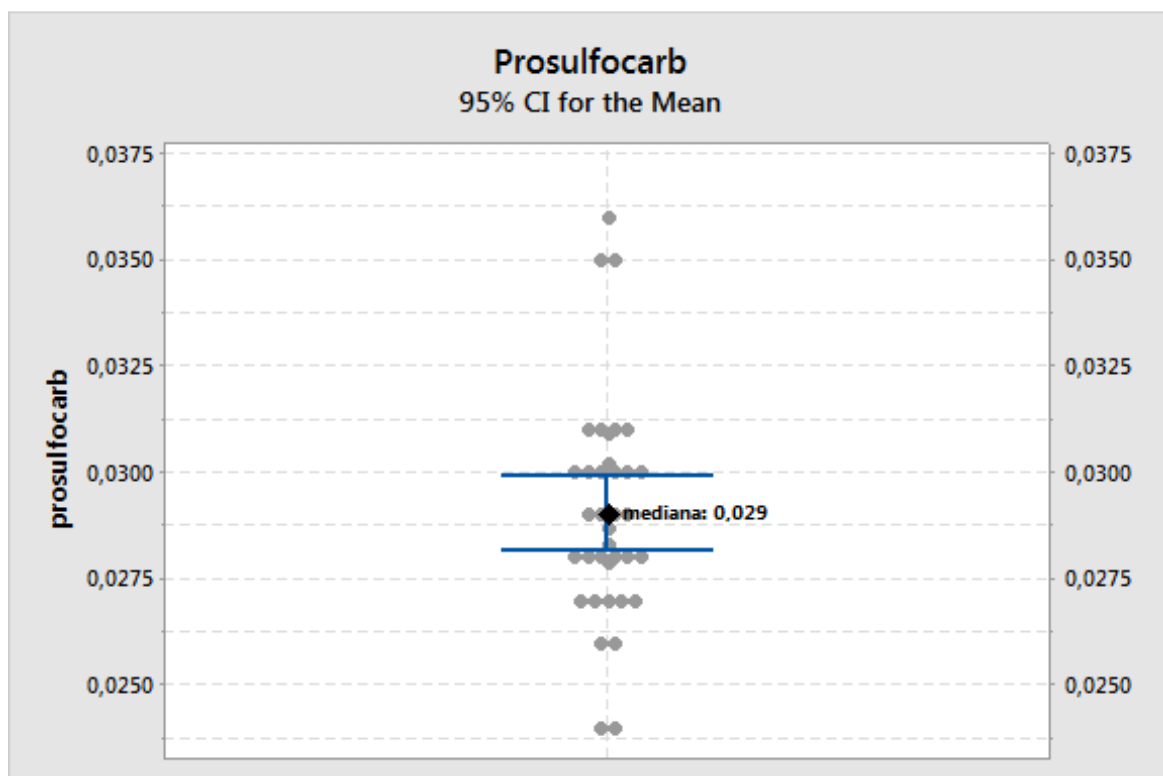
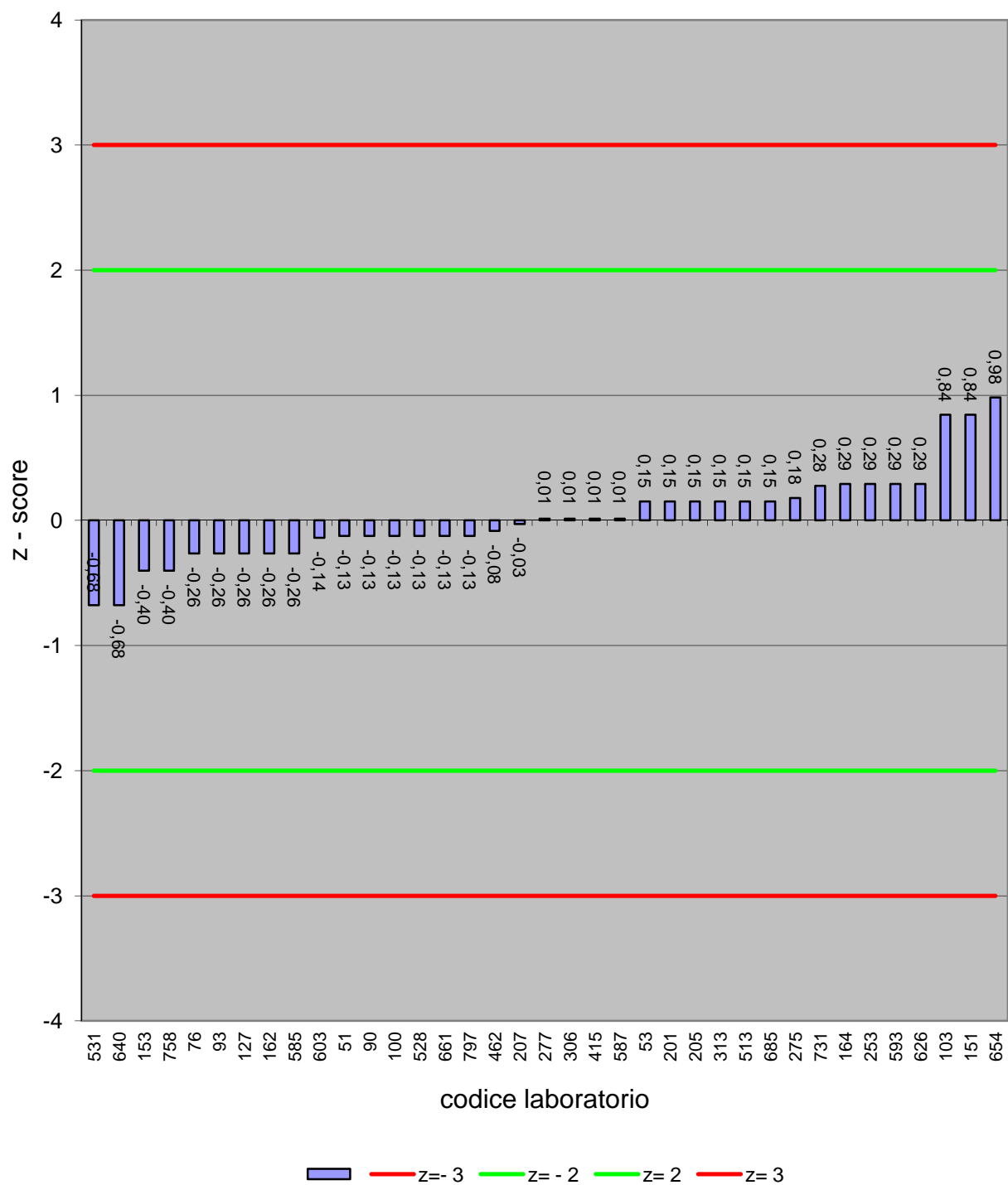


Grafico 19: prosulfocarb - z-score



Di seguito sono riportate le tabelle: Tabella 16: rappresentazione risultati attraverso z-score, consente una valutazione per sostanza attiva, Tabella 18: AZ2 tiene in considerazione il numero dei parametri riscontrati nel test e delle sostanze attive non addizionate, Tabella 17: riassunto giudizi, consente una valutazione complessiva sull'intero test.

Tabella 16: 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°	%
boscalid	44	44	100	0	0	0	0
ciprodinil	44	44	100	0	0	0	0
deltametrina	44	43	98	0	0	1	2
exitiazox	44	44	100	0	0	0	0
iprodione	44	42	96	1	2	1	2
prosulfocarb	37	37	100	0	0	0	0

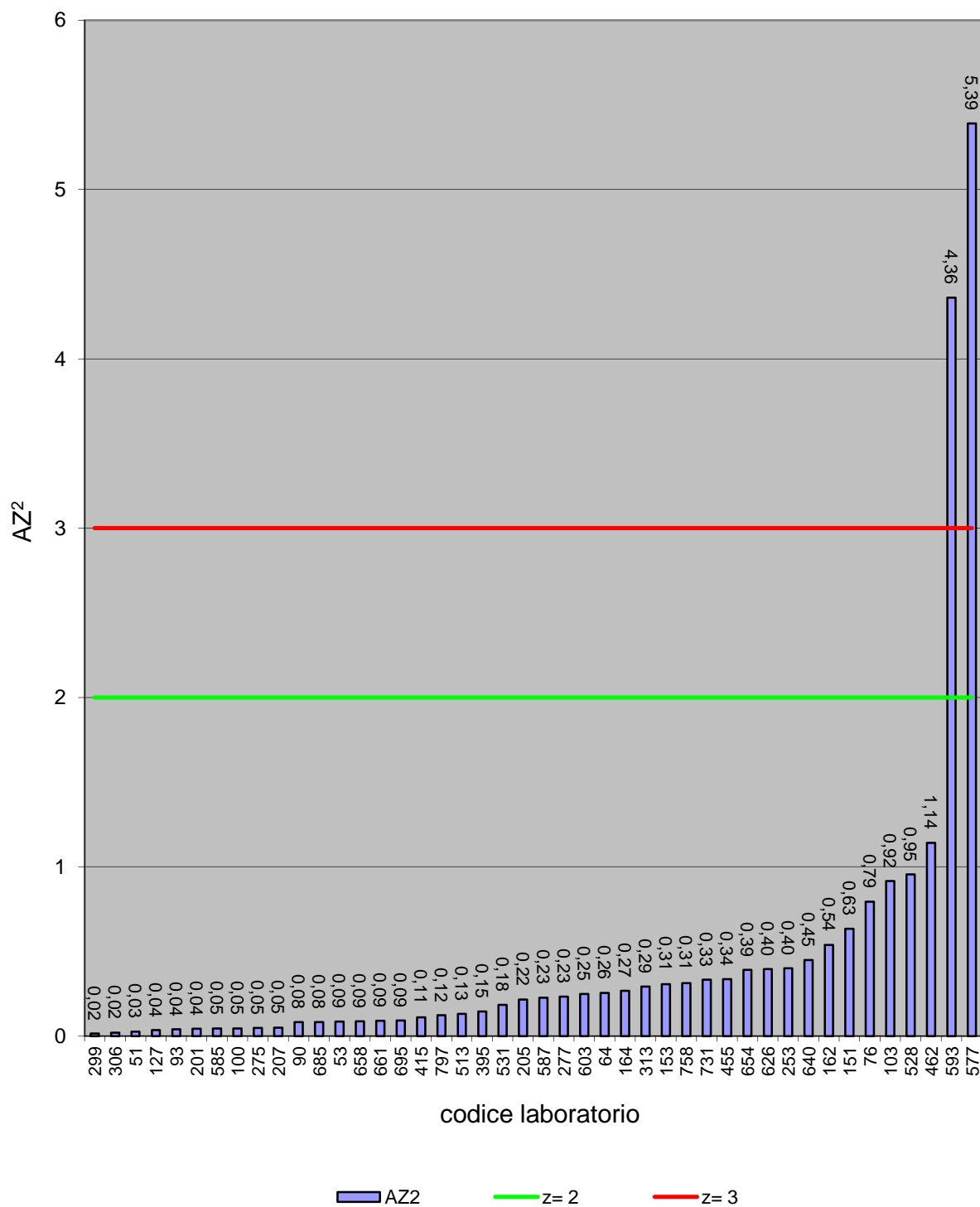
Tabella 17: riassunto giudizi

<i>Riassunto dei giudizi</i>	<i>AZ²</i>	
	n° lab	% lab
Soddisfacente	42	95,5
Discutibile	0	0,0
Non soddisfacente	2	4,5
<i>Totale laboratori</i>	<i>44</i>	<i>100,0</i>

Tabella 18: AZ²

Laboratorio	m	Boscalid	Ciprodinil	Deltametrina	Exitiazox	Iprodione	Prosulfocarb	AZ ²	Valutazione
51	6	-0,03	0,167	0,338	-0,03	-0,02	-0,13	0,027	Soddisf
53	6	0,166	-0,44	0,338	-0,4	-0,02	0,152	0,086	Soddisf
64	5	-0,14	0,712	-0,81	0,293	0,125		0,256	Soddisf
76	6	0,467	-1,08	-0,88	-0,86	1,341	-0,26	0,794	Soddisf
90	6	-0,44	0,249	-0,27	0,142	-0,36	-0,13	0,082	Soddisf
93	6	-0,17	0,12	0,252	0,017	-0,25	-0,26	0,040	Soddisf
100	6	-0,19	-0,09	0,425	-0,11	-0,14	-0,13	0,046	Soddisf
103	6	0,407	-1,21	-1,4	-0,44	1	0,844	0,915	Soddisf
127	6	0,006	-0,14	-0,01	0,351	-0,02	-0,26	0,035	Soddisf
151	6	-0,17	-0,78	1,206	-0,36	-0,93	0,844	0,634	Soddisf
153	6	-0,19	-0,65	0,599	0,603	-0,71	-0,4	0,307	Soddisf
162	6	-0,56	-0,09	1,38	0,77	-0,59	-0,26	0,539	Soddisf
164	6	0,507	0,721	0,338	0,184	0,773	0,291	0,268	Soddisf
201	6	-0,19	0,292	0,338	-0,03	-0,02	0,152	0,044	Soddisf
205	6	0,206	-0,05	1,033	0,393	0,091	0,152	0,216	Soddisf
207	6	0,066	0,09	-0,35	-0,04	0,409	-0,03	0,050	Soddisf
253	6	0,807	0,249	-1,22	-0,07	0,318	0,291	0,400	Soddisf
275	6	-0,07	0,378	0,26	0,159	-0,11	0,18	0,048	Soddisf
277	6	0,407	0,292	0,859	0,603	0,205	0,014	0,232	Soddisf
299	5	0,026	0,034	-0,01	-0,11	-0,25		0,015	Soddisf
306	6	-0,03	0,249	0,165	-0,11	-0,14	0,014	0,020	Soddisf
313	6	-0,19	-0,57	0,165	-0,03	-1,16	0,152	0,292	Soddisf
395	5	-0,19	0,077	-0,53	-0,23	-0,59		0,145	Soddisf
415	6	-0,11	-0,14	-0,53	-0,03	-0,59	0,014	0,110	Soddisf
455	5	0,006	0,163	-1,14	0,603	-0,02		0,337	Soddisf
462	6	0,527	0,764	0,399	0,268	2,398	-0,08	1,142	Soddisf
513	6	-0,31	0,249	-0,62	0,017	-0,48	0,152	0,132	Soddisf
528	6	0,146	-0,48	-1,31	-0,32	1,909	-0,13	0,955	Soddisf
531	6	-0,4	0,292	-0,01	-0,23	-0,59	-0,68	0,184	Soddisf
577	5	-0,7	-0,31	1,119	-0,36	5		5,39	Non Soddisf
585	6	-0,23	0,12	0,338	0,017	-0,14	-0,26	0,045	Soddisf
587	6	-0,19	-0,48	-0,01	-0,65	-0,82	0,014	0,227	Soddisf
593	6	0,086	0,464	5	-0,28	0,886	0,291	4,361	Non Soddisf
603	6	0,407	0,506	0,902	0,268	0,409	-0,14	0,249	Soddisf
626	6	0,407	-0,22	0,859	1,021	0,545	0,291	0,396	Soddisf
640	6	-0,4	-1,12	-0,53	-0,49	0,545	-0,68	0,449	Soddisf
654	6	0,066	-0,35	-0,88	0,226	0,659	0,983	0,391	Soddisf
658	5	-0,09	-0,38	-0,49	-0,06	-0,21		0,087	Soddisf
661	6	-0,05	0,378	-0,01	-0,57	-0,25	-0,13	0,091	Soddisf
685	6	-0,19	-0,14	-0,53	-0,03	-0,36	0,152	0,082	Soddisf
695	5	-0,25	-0,09	-0,01	0,184	-0,59		0,091	Soddisf
721	0								
731	6	0,302	0,052	-1,15	-0,06	-0,72	0,277	0,333	Soddisf
758	6	0,286	0,335	0,599	0,854	0,659	-0,4	0,313	Soddisf
797	6	0,407	0,163	0,425	0,017	-0,59	-0,13	0,123	Soddisf

Grafico 20: AZ2



15. Errori Quali-Quantitativi

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

16. Confronto con altri test

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

Si riscontrano sostanze attive uguali a quelle impiegate nella terza sessione del 2017 nei seguenti test:

Tabella 19: confronto parametri comuni

Codice Test	Matrice	Parametri					
1997-3TF	pesche			deltametrina			
1999-2TF	zucchini		ciprodinil				
3S02	albicocche			deltametrina			
2S03/1	pomodori		ciprodinil				
2S03/2	pomodori		ciprodinil				
2S03/2	pomodori		ciprodinil				
3S05	albicocche				exitiazox		
2S09	prugne	boscalid					
1S10	actinidie			deltametrina			
1S11	pere				exitiazox		
2S11	pesche	boscalid					
1S12	actinidie	boscalid					
1S14	cocomeri					iprodione	
2S14	actinidie				exitiazox		
1S15	actinidie			deltametrina			
2S16	carote					iprodione	
1S18	spinaci	boscalid	ciprodinil	deltametrina	exitiazox	iprodione	prosulfocarb

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 20: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati

Parametri	2S09	2S11	1S12	1S18
boscalid	91	98	100	100
	1999-2TF	2S03/1	2S03/2	2S03/3
ciprodinil	84	73	94	86
	1997-3TF	3S02	1S10	1S15
deltametrina	80	-	89	96
	3S05	1S11	2S14	1S18
exitiazox	73	90	100	100
	1S14	2S16		1S18
iprodione	98	96		96

Tabella 21: dettaglio risultati SSZ e AZ²

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

(*) : 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. tolilfluamide

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

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

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

(x) : con l'esclusione del parametro cipermetrina

(xi) : con l'esclusione del parametro clocfentazina

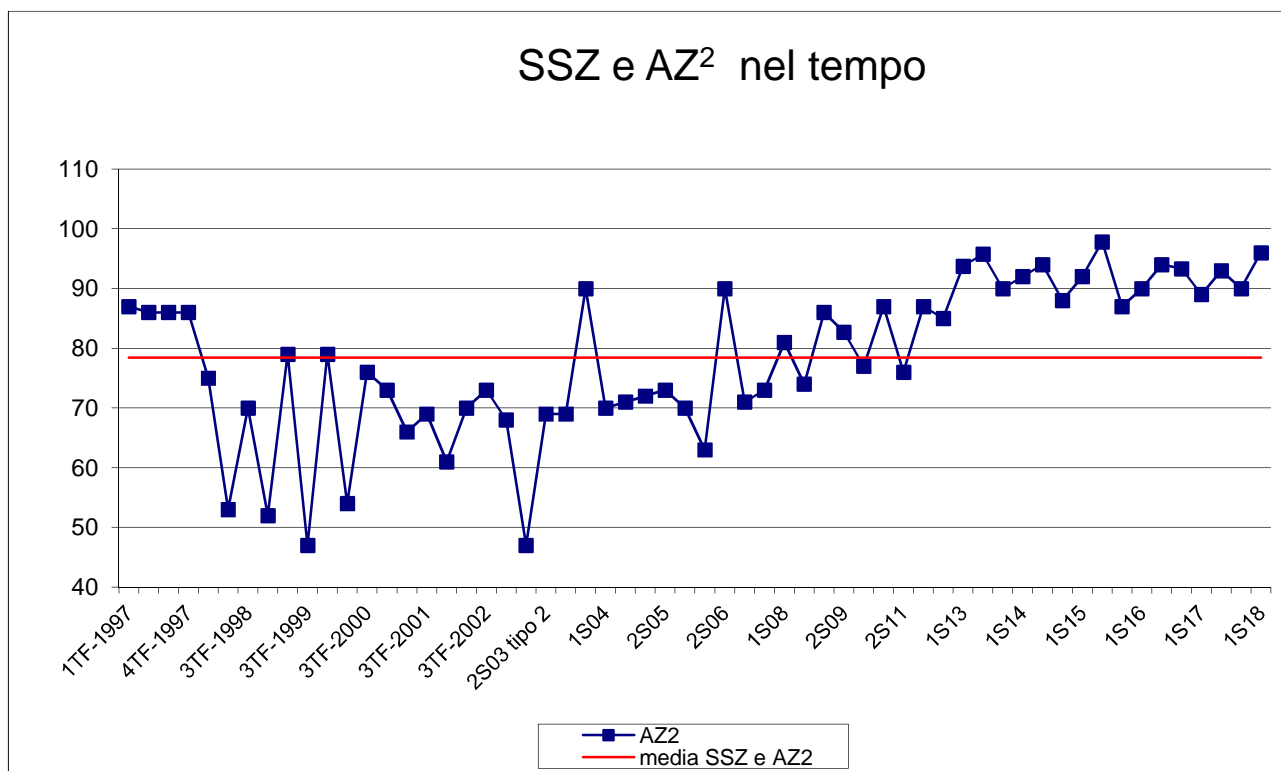
(xii) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. fenitroton

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

(xiv) : con l'esclusione del parametro pimetrozina

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

Grafico 21: risultati nel tempo SSZ e AZ²



Il grafico mostra l'andamento nel tempo dei risultati complessivamente soddisfacenti per sessione. Fino al 2016 tale andamento e' riassunto in termini di SSZ:

$$SSZ = \sum z^2$$

dove:

$\sum z^2$ = è la somma dei quadrati degli z -score

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

17. Statistica

Errori qualitativi - falsi negativi-falsi positivi

Una sostanza attiva presente nel test, analizzata e non rilevata, a cui corrisponde un Limite di Quantificazione del partecipante minore del valore assegnato, viene considerata NR (Non Rilevata) e corrisponde ad uno z-score pari a 5.

Una sostanza attiva presente nel test, analizzata e non rilevata a cui corrisponde un LOQ maggiore del valore assegnato viene considerata ND (Non Determinata) e non corrisponde ad alcun z-score.

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

Una sostanza attiva non presente nel test, ma rilevata, comporta un errore per cui verrà attribuito al laboratorio uno z-score pari a 5.

Verifica omogeneità e stabilità

Il controllo dell'omogeneità e della stabilità dei campioni viene attuato in accordo alle indicazioni delle norme UNI CEI EN ISO 17034:2017 *"Requisiti generali per la competenza dei produttori di materiali di riferimento"*, ISO Guide 35:2017 *"Reference materials -- Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability"* (sostituisce la ISO Guide 35:2006. Reference materials — General and statistical principles for certification (ISO/D Guide 35:2015. Reference materials -- Guidance for the characterization and the assessment of the homogeneity and stability of the material)), e alla norma ISO 13528:2015: *"Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons"*.

Omogeneità:

La valutazione statistica è condotta in accordo al documento "Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 1, pp. 145–196, 2006, International Armonized Protocol for Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories, Prepared for publication by MICHAEL THOMPSON, STEPHEN L. R. ELLISON AND ROGER WOOD".

Il criterio di accettabilità affinché i campioni del PT siano sufficientemente omogenei è che la varianza fra i campioni non sia maggiore della varianza all'interno del singolo campione.

Per cui:

$$Ss^2 < c \quad (1)$$

dove c:

$$c = F_1 \sigma_{all}^2 + F_2 S_{an}^2 \quad (2)$$

con:

Ss= scarto tipo fra i campioni

F_1 = 1,88 per 10 campioni (vedi tabella B.1 Annex B.2.2 ISO 13528:2015).

F_2 = 1,01 per 10 campioni (vedi tabella B.1 Annex B.2.2 ISO 13528:2015).

σ_{all}^2 = 0,3 x FFP-RSD (fit for purpose relative standard deviation) (vedi tabella Annex B.2.2 ISO 13528:2015).

FFP-RSD= 0,25 x valore medio dell'omogeneità di ogni sostanza attiva presente nel PT

S_{an} = scarto tipo ottenuta in fase di analisi.

La verifica della relazione (1) attesta che la varianza fra tutte le aliquote degli oggetti (campioni test) non è più alta della varianza all'interno della singola aliquote dei medesimi. In questo caso la popolazione, costituita dalla totalità degli oggetti, risulta sufficientemente omogenea.

Stabilità:

La valutazione statistica è condotta in accordo al documento ISO 13528:2015, Annex B.

Giorno 1: al momento della spedizione degli oggetti (campioni)

Giorno 2: 48 ore dopo la spedizione degli oggetti e con l'aliquota mantenuta a temperatura refrigerata.

Giorno 3: al momento del ricevimento dell'ultimo report di risultati dai partecipanti; l'aliquota mantenuta congelata.

Una sostanza attiva può essere considerata adeguatamente stabile se:

$$|x_i - y_i| \leq 0,3 \times \sigma$$

dove

x_i = il valore medio del primo test di stabilità.

y_i = il valore medio dell'ultimo test di stabilità.

σ = deviazione standard usata nella valutazione del PT pari al 25% del valore assegnato

0,3: valore ricavato dall'Annex E.2 della ISO 13528:2015.

Valore assegnato

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

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

- eliminazione dei valori anomali grossolani ovvi, come: unità di misura scorrette o utilizzo errato dei decimali;
- valutazione della distribuzione simmetrica con MINITAB 17;
- calcolo del valore assegnato utilizzando la statistica robusta, come descritto nell'Annex C della ISO13528:2005, 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

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

AZ^2 viene interpretato come segue:

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

Definizioni

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

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

Valore minimo (vm): numero più piccolo della serie di valori presentata dai laboratori.

Valore Massimo (VM): numero piu' grande della serie di valori presentata dai laboratori.

Scarto: differenza fra ciascun risultato del laboratorio ed il valore vero assegnato.

Scarto quadratico medio o scarto tipo o deviazione standard (ds): misura della dispersione di una serie di osservazioni. Si calcola dalla seguente relazione:

$$ds = \sqrt{\frac{\sum (xi - M)^2}{n - 1}}$$

Deviazione standard media (S.m.): deviazione standard diviso la radice quadrata delle n misure.

Varianza (V): quadrato dello scarto quadratico medio.

Coefficiente di variazione: rappresentazione percentuale della varianza rispetto alla deviazione standard

Accuratezza (Acc.): 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.

Anderson Darling A²: Il test di Anderson-Darling può essere applicato a qualsiasi distribuzione
Di seguito sono riportate tabelle utili alla valutazione della distribuzione normale.

Tabella 3: Valori di riferimento Anderson Darling

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

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

Definizione operativa della statistica test di Anderson-Darling:

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

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

dove:

n rappresenta la dimensione del campione;

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

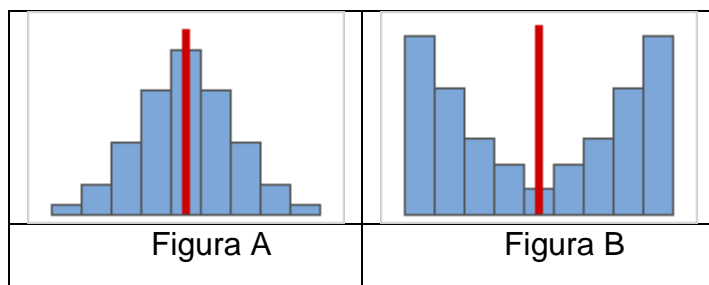
i rappresenta l'iesimo campione

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

P-Value: il p-value è un parametro in grado di discriminare fra l'ipotesi di distribuzione normale e l'ipotesi di distribuzione non normale. Se il p-value è >0.05 si accetta l'ipotesi di distribuzione normale. Se il p-value è <0.05 si rifiuta l'ipotesi di distribuzione normale, cioè la distribuzione è non normale.

Skewness: L'asimmetria è la misura in cui i dati non sono simmetrici.

Se il valore di skewness è 0, positivo o negativo rivela informazioni sulla forma dei dati.



Fonte: MINITAB 17 (016/FE)

Distribuzioni simmetriche

Quando i dati diventano più simmetrici, il loro valore di asimmetria si avvicina a zero. La figura A mostra i dati normalmente distribuiti, che per definizione presentano una relativamente piccola asimmetria. Tracciando una linea al centro di questo istogramma di dati normali è facile vedere che i due lati si rispecchiano l'un l'altro. Ma la mancanza di asimmetria da sola non implica la normalità. La figura B mostra una distribuzione in cui i due lati si rispecchiano ancora l'uno con l'altro, sebbene i dati siano lontani dal solito distribuiti.

Kurtosi: è una misura dell'allontanamento dalla normalità distributiva, rispetto alla quale si può verificare un maggiore appiattimento, distribuzione platicurtica, o un maggiore allungamento, distribuzione leptocurtica.

Il valore dell'indice che corrisponde alla distribuzione gaussiana è "0": un valore minore di 0 indica distribuzione platicurtica, mentre un valore maggiore di 0 indica distribuzione leptocurtica.

La Kurtosis indica come il picco e le code di una distribuzione differiscono dalla distribuzione normale.

La Kurtosis può aiutare a capire inizialmente le caratteristiche generali sulla distribuzione dei dati.

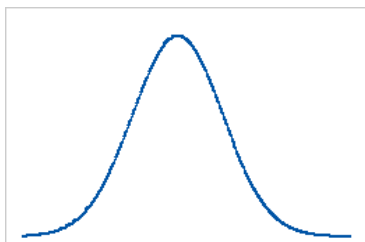


figura A

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

I dati che seguono una distribuzione normale hanno perfettamente un valore di Kurtosis pari a 0. I dati normalmente distribuiti stabiliscono la linea di base per la Kurtosis. La Kurtosis del campione che devia significativamente da 0 può indicare che i dati non sono distribuiti normalmente.

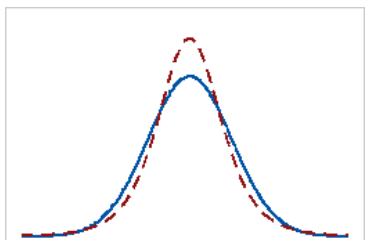


figura B

Kurtosis positiva (figura B)

Una distribuzione con un valore di Kurtosis positiva indica che la distribuzione ha code più pesanti e un picco più acuto rispetto alla distribuzione normale. Ad esempio, i dati che seguono alla distribuzione hanno un valore di Kurtosis positiva. La linea continua mostra la distribuzione normale e la linea tratteggiata mostra una distribuzione con un valore di Kurtosis positiva.

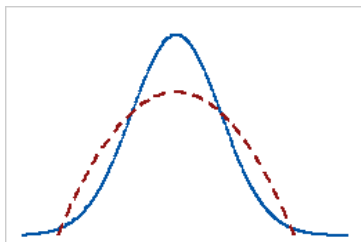


figura C
Kurtosis negativa (figura C)

Una distribuzione con un valore di Kurtosis negativo indica che la distribuzione ha code più chiare e un picco più piatto rispetto alla distribuzione normale. La linea continua mostra la distribuzione normale e la linea tratteggiata mostra una distribuzione con un valore di kurtosis negativo.

18. 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.
- MINITAB17

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"/>		
Cloranttriliprole	<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"/>		
Esafumuron	<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"/>		
Hexythiazox	<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"/>		
Paraaxon 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"/>		
Tebufozide	<input type="checkbox"/>		
Tebufopirad	<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"/>		
Tolilfluamide	<input type="checkbox"/>		
Triadimefon	<input type="checkbox"/>		
Triadimenol	<input type="checkbox"/>		
Trifloxistobin	<input type="checkbox"/>		
Triflumuron	<input type="checkbox"/>		
Vinclozolin	<input type="checkbox"/>		

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.