



PT Fitofarmaci: 3a sessione test prodotti fitosanitari anno 2019

Redazione	Angela Carioli Alessandro Tieghi
Coordinatore	RSSLM/Marco Morelli <i>Morelli</i>
Organizzatore	Per RDLM/Leonella Rossi <i>Morelli</i>

Arpae - Agenzia regionale per la prevenzione, l'ambiente e l'energia dell'Emilia-Romagna

Sede legale Via Po 5, 40139 Bologna | tel 051 6223811 | PEC dirgen@cert.arpa.emr.it | www.arpae.it | P.IVA 04290860370

Sezione di Ferrara Via Bologna 534, 44124 Ferrara | tel 0532 234811 | PEC aoofoe@cert.arpa.emr.it | www.arpae.it |

Indice

Premessa	4
1. Riservatezza dei laboratori.....	6
2. Matrice.....	6
3. Verifica dell'eventuale presenza di residui di prodotti fitosanitari	6
4. Preparazione della matrice	7
5. Preparazione del bianco e relativo codice	7
6. Preparazione degli standard	7
7. Preparazione delle soluzioni per incrementare l'omogenato	7
8. Preparazione dei campioni incrementati e relativo codice.....	7
9. Conservazione dei bianchi e dei campioni incrementati	7
10. Consegna dei test al corriere	7
11. Ricevimento dei risultati	8
12. Verifica dell'omogeneità e della stabilità	11
13. Elenco delle sostanze attive, valore assegnato della concentrazione e deviazione standard	13
14. Valutazione adeguatezza del metodo	13
15. Errori grossolani ovvi.....	15
16. Errori Quali-Quantitativi	37
17. Confronto con altri test	37
18. Statistica.....	40
19. Appelli o Reclami.....	45
20. Oggetti residui	46
21. Riferimenti	46

Tabelle

Tabella 1: aspetti generali	5
Tabella 2: elenco dei laboratori	6
Tabella 3: riassunto informazioni dai laboratori	8
Tabella 4: dati omogeneità	11
Tabella 5: verifica omogeneità	11
Tabella 6: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità.....	12
Tabella 7: verifica stabilità A.....	12
Tabella 8: verifica stabilità B.....	12
Tabella 9: valore assegnato della concentrazione, std dev = 25% e metodo di valutazione	13
Tabella 10: valutazione adeguatezza del metodo.....	13
Tabella 11: risultati dai laboratori.....	14
Tabella 12: statistica risultati ricevuti dai laboratori	15
Tabella 13: risultati dimetomorf	16
Tabella 14: risultati fenazaquin.....	19
Tabella 15: risultati flutriafol.....	22
Tabella 16: risultati metconazolo.....	25
Tabella 17: risultati miclobutanil.....	28
Tabella 18: risultati tetrametrina.....	31
Tabella 19: rappresentazione risultati attraverso z-score	34
Tabella 20: riassunto giudizi.....	34
Tabella 21: AZ ²	35
Tabella 22: performance per test con uguale matrice	37
Tabella 23: confronto parametri comuni.....	37
Tabella 24: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati	37
Tabella 25: dettaglio risultati SSZ e AZ ²	38

Grafici

Grafico 1: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore	9
Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo.....	9
Grafico 3: confronto medie e incremento teorico	10
Grafico 4: dimetomorf	17
Grafico 5: dimetomorf	17
Grafico 6: dimetomorf - z-score	18
Grafico 7: fenazaquin	20
Grafico 8: fenazaquin	20
Grafico 9: fenazaquin - z-score.....	21
Grafico 10: flutriafol.....	23
Grafico 11: flutriafol.....	23
Grafico 12: flutriafol – z-score	24
Grafico 13: metconazolo.....	26
Grafico 14: metconazol.....	26
Grafico 15: metconazolo - z-score.....	27
Grafico 16: miclobutanil.....	29
Grafico 17: miclobutanil.....	29
Grafico 18: miclobutanil - z-score	30
Grafico 19: tetrametrina.....	32
Grafico 20: tetrametrina.....	32
Grafico 21: tetrametrina - z-score	33
Grafico 22: AZ2.....	36
Grafico 23: risultati nel tempo SSZ e AZ ²	39

Premessa

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

Lo scopo del PT è la verifica della performance dei partecipanti in conformità alla revisione in vigore del documento SANTE "Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues and analysis in food and feed" che prevede un' incertezza estesa del 50%.

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

Si evidenzia che ARPAE ha concluso, con esito positivo, il percorso per conseguire l'accreditamento come proficiency test provider (PTP), nel rispetto della norma UNI CEI ISO/IEC 17043:2010.

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, quale strumento di verifica oggettiva del lavoro svolto.

Tabella 1: aspetti generali

<i>Data di preparazione del test</i>	13/09/2019
<i>Data di consegna al corriere per la spedizione ai laboratori</i>	14/10/2019
<i>Corriere utilizzato</i>	Traser
<i>Campioni (incrementati e bianco) conservati con</i>	ghiaccio secco
<i>Numero campioni incrementati preparati</i>	82
<i>Numero campioni bianchi</i>	80
<i>Numero laboratori cui è stato inviato il test</i>	49
<i>Numero laboratori che hanno fornito risultati</i>	49 pari al 100%
<i>Elenco dei laboratori che hanno partecipato al test</i>	Tabella 2: elenco dei laboratori
<i>Matrice utilizzata</i>	pomodori
<i>Numero di sostanze attive nel test</i>	6
<i>Descrizione sostanze attive</i>	dimetomorf, fenazaquin, flutriafol, metconazolo, miclobutanil, tetrametrina
<i>Livello di concentrazione</i>	Tabella 9: valore assegnato della concentrazione

Nel mese di settembre 2019 è stato preparato il terzo test sui prodotti fitosanitari dell'anno 2019. Il test è stato inviato a 49 laboratori di cui alla Tabella 2: elenco dei laboratori

Tabella 2: elenco dei laboratori

ADESUD
AGRIBIOECO
AGRIPARADIGMA RA
AGRIPARADIGMA SR
AGROBIOLAB
AGROLAB ITALIA
ALPHA ECOLOGIA
ALS ITALIA
BIOCHEMIELAB
BONASSISA
BONDUELLE FRESCO ITALIA
BUCCIARELLI LABORATORIO
CADIR LAB
CAMPOVERDE
CENTRO ANALISI BIOCHIMICHE DR VENTRE
CHELAB PO
CHELAB TV
CHEMISERVICE
CHEMSERVICE
CHI.BI.LAB
CHIMIA
CONSERVE ITALIA
CONSORZIO GLOBAL QUALITY MOFLAB
D'ANIELLO
ECOCONTROL SUD

EOS
EPTANORD
EUROFINS
EUROLAB
EUROQUALITY LAB
FLORAMO
FRUTTAGEL
GE.PRO.TER.
GREIT
LA LINEA VERDE
LABCAM
LABORATORIO GIUSTO
LAIMBURG
MARINO
NUCLEO CHIMICO MEDITERRANEO
PH
S&P DI A.SCHETTINO
SAMER c/o C.C.I.A.A. DI BA
SECURITY AND QUALITY
SIALAB
SICURAL
SYNLAB
VASSANELLILAB
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 comunicati al partecipante al momento della condivisione del Foglio di Google per la trasmissione dei risultati.

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

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

2. Matrice

La matrice utilizzata per la preparazione del test è stata: pomodoro. 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, si sono riscontrate la presenza di dimetomorf e piraclostrobin.

4. Preparazione della matrice

Utilizzando il Mod. 1 dell I40401/PT “Preparazione matrice fitofarmaci” è stata definita la massa di prodotto omogenato necessario per confezionare gli oggetti “campioni incrementati, ed una quantità uguale viene destinata per la preparazione dei “campioni bianchi”.

5. Preparazione del bianco e relativo codice

All’ aliquota di matrice destinata alla preparazione del bianco è stata addizionata una quantità di acqua esente da residui di prodotti fitosanitari pari circa al 30%. La miscela ottenuta è stata agitata meccanicamente per circa 10 minuti, un tempo sufficiente a renderla omogenea.

Quindi è stata suddivisa in contenitori, su ognuno dei quali è stata posta un’etichetta riportante la dicitura: PT FITOFARMACI - CAMPIONE BIANCO, matrice POMODORI, codice 3S19.

6. Preparazione degli standard

A partire dagli standards puri, nel rispetto dell’ istruzione operativa I50618/FE “Registrazione, conservazione e preparazione dei materiali di riferimento, delle relative soluzioni e loro miscele” del SGQ di Arpae, sono state preparate le soluzioni primarie. Il solvente utilizzato è acetone.

Le pesate sono state effettuate con bilancia analitica Mettler AE240 campo di pesata da 0 a 40 g $U_e < 0.0002$ g; tarate secondo quanto riportato nella I50603/LM “Taratura e controllo delle bilance”.

La vetreria impiegata è esclusivamente di classe A.

7. Preparazione delle soluzioni per incrementare l’omogenato

La scelta delle sostanze attive da utilizzarsi nella preparazione del test avviene sulla base dell’ elenco costituito all’ inizio dell’anno di attività, di cui all’ Allegato 4 della I40901/PT “Comunicazione coi partecipanti”. Viene preparata una soluzione secondaria, contenente in miscela tutte le sostanze attive scelte per il test, in modo da poter effettuare una sola aggiunta all’omogenato, 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

Utilizzando il Mod. 1 della I40401/PT “Preparazione matrice fitofarmaci” si sono calcolati il peso di matrice omogenata, il volume di acqua, i volumi di soluzione primaria per preparare la soluzione di incremento. L’ acqua e la soluzione di incremento sono state aggiunte alla matrice, che in seguito è stata agitata meccanicamente per circa 10 minuti, un tempo sufficiente a renderla omogenea, come confermato dai test riportati nelle Tabella 5: verifica omogeneità, Tabella 6: riassunto test statistici di verifica dell’omogeneità, e successivamente suddivisa nei contenitori.

Su ognuno di questi è stata posta un’etichetta riportante la dicitura: PT FITOFARMACI - CAMPIONE INCREMENTATO matrice POMODORI, codice test 3S19.

9. Conservazione dei bianchi e dei campioni incrementati

Prima di effettuare la spedizione i campioni sono stati congelati e conservati in freezer, ad una temperatura di $-15 \pm 5^\circ\text{C}$, almeno per una notte. Il controllo della temperatura avviene attraverso un sistema a rete di data logger, tarato e gestito nell’ambito del SGQ di ARP AE, secondo le istruzioni operative I50602/LM “Taratura e utilizzo di strumenti di misura per la temperatura” e I50604/FE “Data logger per i frigoriferi e i congelatori: utilizzo e scarico dei dati”.

10. Consegna dei test al corriere

La consegna dei campioni al corriere per la spedizione è avvenuta in data 14/10/2019. 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. Ricevimento dei risultati

In conformità al punto 4.6.1.2 della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010 viene individuata una data univoca per la consegna dei risultati. Per il 3S19 Fitofarmaci è stata individuata come dead line il 08/11/19.

Per la trasmissione dei risultati, con ogni partecipante viene condiviso uno specifico Foglio di Google che riporta il codice identificativo del laboratorio. Come stabilito nella I40441/PT "Piano statistico prove valutative interlaboratorio", i risultati sono stati inseriti direttamente dai partecipanti utilizzando i Fogli di Google precedentemente citati. Al momento della dead line viene tolta la condivisione e la possibilità di modifica. Analogamente, viene inserito direttamente dai partecipanti, lo stato dei campioni all'arrivo ed il tempo impiegato per la consegna. Tale informazione è riassumibile nella Tabella 3: riassunto informazioni dai laboratori.

Nel Grafico 1: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore e nel Grafico 2: il dettaglio di quanto indicato in tabella.

Tabella 3: riassunto informazioni dai laboratori

INVIO CAMPIONI E STATO ALL'ARRIVO			TEMPO PER IL TRASPORTO (IN ORE)		
	<i>n°</i>	<i>%</i>	<i>ore</i>	<i>n°</i>	<i>%</i>
campioni inviati	49				
			< 24	16	
ottimo	48		24	27	
buono			48	4	
scarso	1		72	2	
dato non fornito			> 72		
			dato non fornito		
moduli	49	100	risultati	49	100

Legenda:

- Invio campioni al Laboratorio

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

- Tempo per il trasporto

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

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

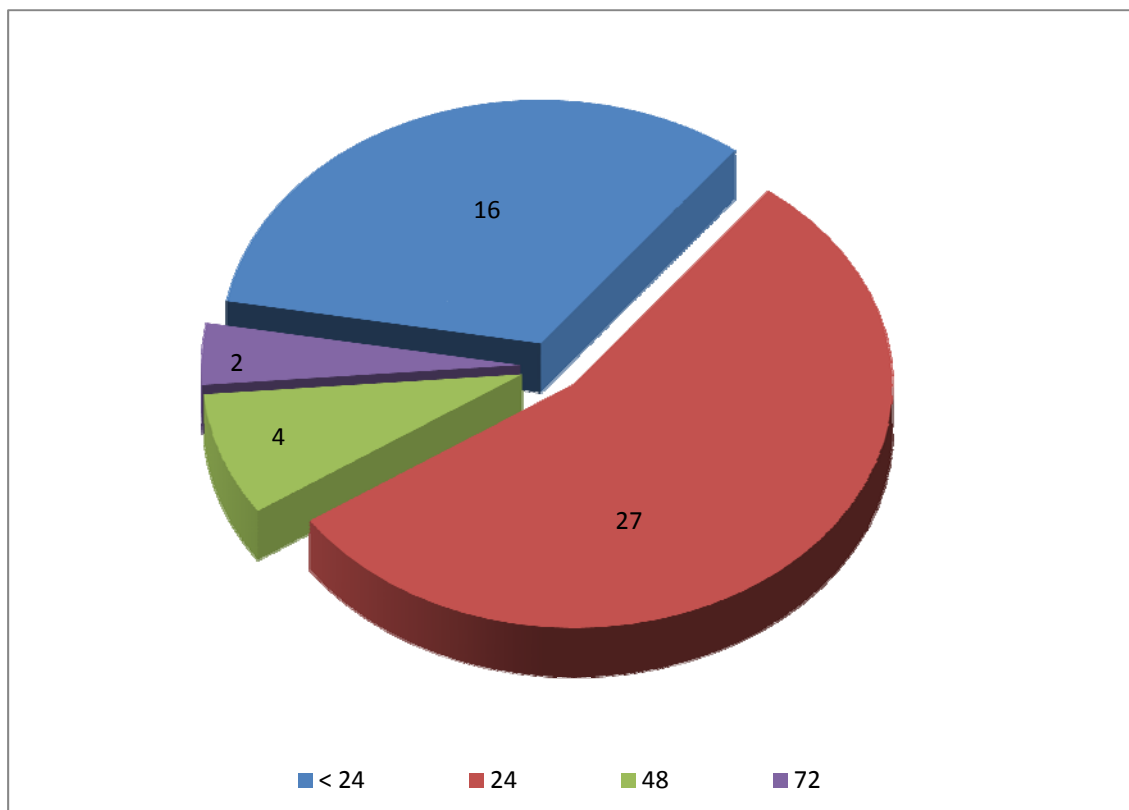


Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo

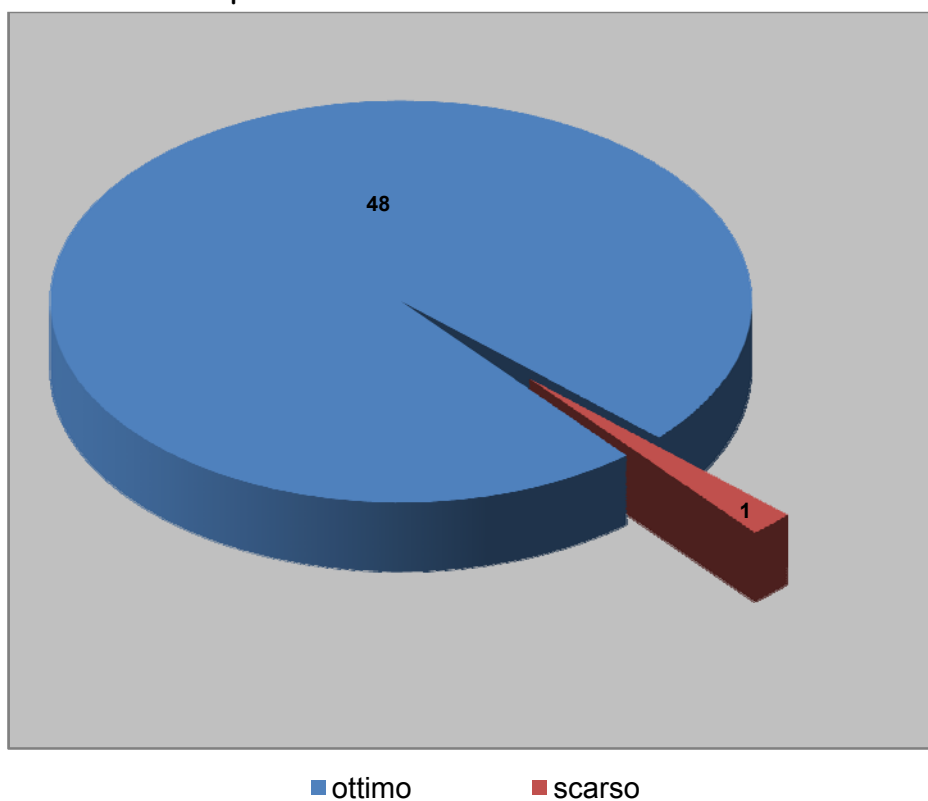
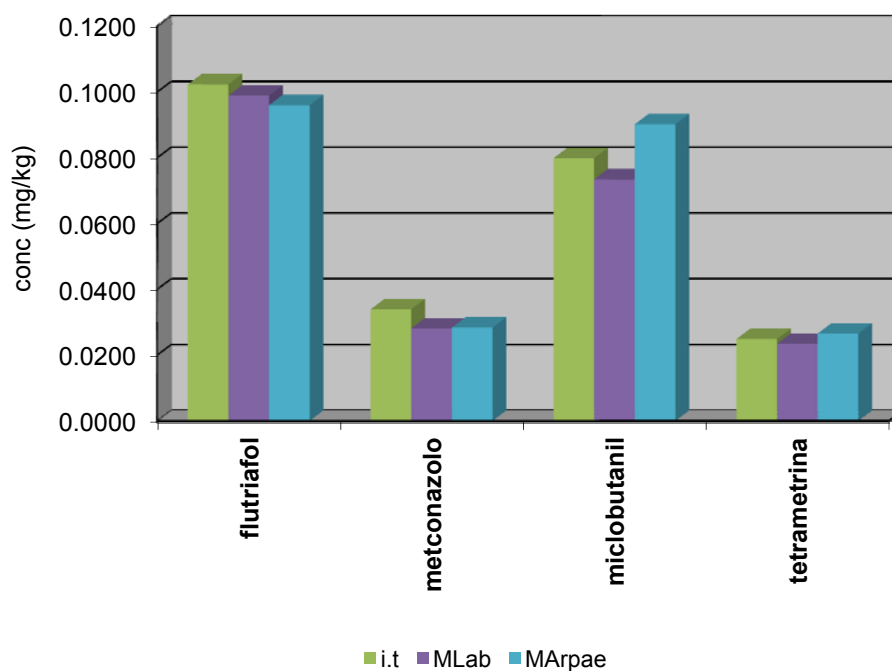
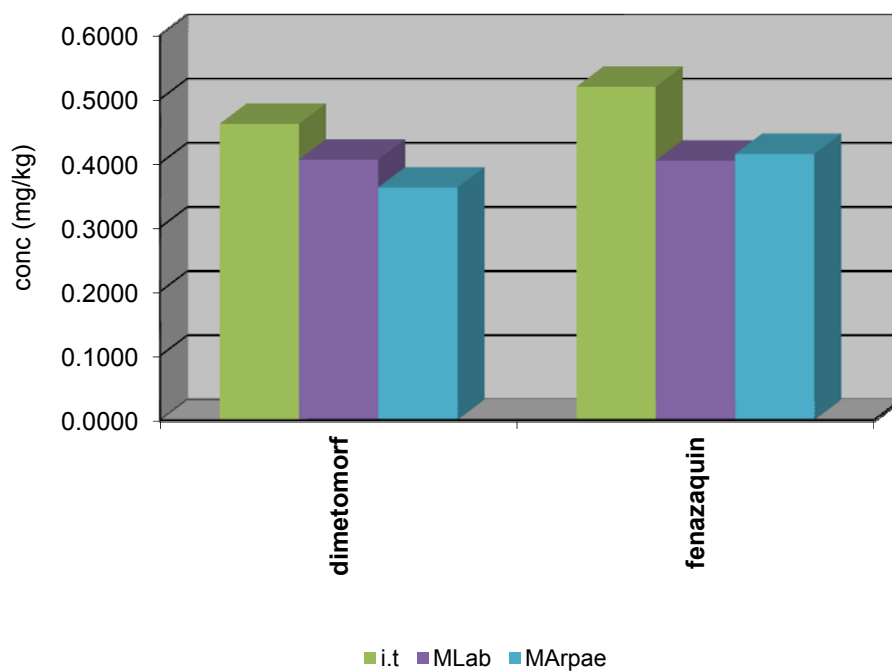


Grafico 3: confronto medie e incremento teorico



12. Verifica dell'omogeneità e della stabilità

In conformità alla I40441/PT "Piano statistico prove valutative interlaboratorio" e alla I40401/PT "Preparazione, omogeneità, stabilità e valore assegnato", prima della spedizione ai laboratori, ARPAE verifica l'omogeneità dei campioni. Su 10 oggetti, scelti a caso sulla globalità, sono state eseguite, in doppio, le analisi delle sostanze attive oggetto del test.

I metodi/procedure di prova utilizzati sono accreditati UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2005, 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: dati omogeneità

Descrizione p.a.	dimetomorf	fenazaquin	flutriafol	metconazolo	miclobutanil	tetrametrina
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	0.461	0.519	0.102	0.0339	0.0798	0.0248
ripet. 1.1	0.341	0.409	0.098	0.0288	0.090	0.027
ripet. 1.2	0.345	0.403	0.095	0.0288	0.094	0.024
ripet. 1.3	0.357	0.409	0.099	0.0289	0.089	0.025
ripet. 1.4	0.355	0.391	0.094	0.0285	0.089	0.030
ripet. 1.5	0.352	0.359	0.094	0.0277	0.088	0.024
ripet. 1.6	0.355	0.396	0.095	0.0267	0.085	0.024
ripet. 1.7	0.350	0.402	0.096	0.0276	0.086	0.025
ripet. 1.8	0.370	0.433	0.094	0.0289	0.092	0.027
ripet. 1.9	0.366	0.426	0.096	0.0276	0.089	0.026
ripet. 1.10	0.372	0.392	0.097	0.0287	0.086	0.026
ripet. 2.1	0.380	0.457	0.095	0.0291	0.091	0.026
ripet. 2.2	0.375	0.433	0.100	0.0278	0.094	0.026
ripet. 2.3	0.369	0.429	0.098	0.0291	0.096	0.026
ripet. 2.4	0.379	0.428	0.098	0.0296	0.094	0.028
ripet. 2.5	0.362	0.383	0.095	0.0277	0.089	0.031
ripet. 2.6	0.356	0.443	0.093	0.0278	0.092	0.026
ripet. 2.7	0.367	0.436	0.094	0.0282	0.086	0.024
ripet. 2.8	0.375	0.411	0.095	0.0291	0.092	0.028
ripet. 2.9	0.348	0.429	0.095	0.0280	0.089	0.032
ripet. 2.10	0.370	0.417	0.097	0.0281	0.093	0.026

Tabella 5: verifica omogeneità

Descrizione s.a.	dimetomorf	fenazaquin	flutriafol	metconazolo	miclobutanil	tetrametrina
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	0.461	0.519	0.102	0.0339	0.0798	0.0248
Media ARPAE (M_{arpa})	0.362	0.414	0.0960	0.0283	0.0902	0.0265
Mediana (m_{arpa})	0.364	0.414	0.0955	0.0284	0.0896	0.0262
num. misure (n)	20	20	20	20	20	20
gradi di libertà (gdl)	19	19	19	19	19	19
valore minimo (vm_{arpa})	0.3410	0.3592	0.0932	0.0267	0.0855	0.0236
valore massimo (VM_{arpa})	0.3802	0.4571	0.0998	0.0296	0.0956	0.0316
ds_{arpa}	0.0117	0.0233	0.0018	0.0007	0.0031	0.0023
dev. std. media (Sm_{arpa})	0.00263	0.00522	0.000406	0.000161	0.000689	0.000518
Varianza	0.0001	0.0005	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Giustezza (Giu_{arpa})	-0.0991	-0.105	-0.00629	-0.00554	0.0103	0.00168

Tabella 6: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Descrizione s.a.	dimetomorf	fenazaquin	flutriafol	metconazolo	miclobutanil	tetrametrina
S_w	0.0140	0.0225	0.00171	0.000474	0.00281	0.00230
S_s	0.0000	0.0063	0.000624	0.000557	0.00131	0.000307
σ_{omo}	0.0544	0.0622	0.0144	0.00425	0.0135	0.00398
Valore di controllo $0.3 \sigma_{omo}$	0.0163	0.0186	0.00432	0.00127	0.00406	0.00119
$S_s \leq 0.3 \sigma_{omo}$	VERO	VERO	VERO	VERO	VERO	VERO

Legenda:

S_w : scarto tipo fra le due prove dello stesso campione

S_s : scarto tipo fra le prove delle ripetizioni dei campioni

σ_{omo} : deviazione standard delle prove di omogeneità

Tabella 7: verifica stabilità A

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 2 1a analisi campione 3	giorno 2 2a analisi campione 4	MEDIA 2	(M2-M1)	σ	giudizio
dimetomorf	0.342	0.343	0.343	0.394	0.351	0.3725	0.0300	0.1014	Pass
fenazaquin	0.422	0.430	0.426	0.432	0.480	0.4560	0.0300	0.1010	Pass
flutriafol	0.0938	0.0917	0.0928	0.105	0.095	0.1000	0.0073	0.0247	Pass
metconazolo	0.0270	0.0278	0.0274	0.0282	0.0277	0.0280	0.0005	0.0070	Pass
miclobutanil	0.0981	0.0913	0.0947	0.108	0.0920	0.1000	0.00530	0.0183	Pass
tetrametrina	0.0215	0.0219	0.0217	0.0224	0.0245	0.0235	0.00175	0.0058	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

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

Tabella 8: verifica stabilità B

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 3 1a analisi campione 5	giorno 3 2a analisi campione 6	MEDIA 2	(M2-M1)	σ	giudizio
dimetomorf	0.342	0.343	0.343	0.340	0.331	0.3355	0.0070	0.1014	Pass
fenazaquin	0.422	0.430	0.426	0.434	0.471	0.4525	0.0265	0.1010	Pass
flutriafol	0.0938	0.0917	0.0928	0.0939	0.0925	0.0932	0.000	0.0247	Pass
metconazolo	0.0270	0.0278	0.0274	0.0234	0.0275	0.0255	0.0020	0.0070	Pass
miclobutanil	0.0981	0.0913	0.0947	0.0849	0.0935	0.0892	0.0055	0.0183	Pass
tetrametrina	0.0215	0.0219	0.0217	0.0221	0.0234	0.0228	0.0011	0.0058	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

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

13. Elenco delle sostanze attive, valore assegnato della concentrazione e deviazione standard

La seguente tabella riassume l'elenco dei parametri oggetto del test, il valore vero assegnato ottenuto dalla media robusta, calcolata con l'Algoritmo A, dei risultati dei laboratori, con l'esclusione dei soli valori anomali grossolani ovvi, la deviazione standard pari al 25% del valore assegnato e il criterio adottato per la valutazione della performance in base alla relazione tra l'incertezza associata al parametro e la deviazione standard del PT.

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

Tabella 9: valore assegnato della concentrazione, std dev = 25% e metodo di valutazione

<i>parametri</i>	<i>media robusta (mg/kg)</i>	<i>std dev 25%</i>	$u_{(xPT)}$	$u_{(xpt)} > 0.3\sigma_{PT}$	<i>metodo di valutazione</i>
dimetomorf	0.406	0.101	0.00803	no	z-score
fenazaquin	0.404	0.101	0.00969	no	z-score
flutriafol	0.0988	0.0247	0.00222	no	z-score
metconazolo	0.0281	0.00702	0.000796	no	z-score
miclobutanil	0.0734	0.0183	0.00120	no	z-score
tetrametrina	0.0234	0.00584	0.000682	no	z-score

14. Valutazione adeguatezza del metodo

In conformità al punto B1.1 della norma ISO 13528:2015, viene richiesto, per ogni parametro, di valutare se la ripetibilità del laboratorio che ha eseguito le analisi di omogeneità, calcolata ad un livello di concentrazione prossimo a quello della sostanza attiva oggetto di valutazione, è sufficientemente piccola per poter valutare effetti di disomogeneità.

Viene utilizzata la seguente relazione:

$$\frac{S_{rvalARPAE}}{\sigma_{PT}} < 0.5$$

dove:

$S_{rvalARPAE}$: rappresenta lo scarto tipo ottenuto in sede di validazione dal PTP

σ_{PT} : deviazione standard pari al 25% della media robusta.

Tabella 10: valutazione adeguatezza del metodo

Sostanza attiva	i.t.	<i>media robusta (mg/kg)</i>	$S_{rvalARPAE}$	$\frac{S_{rvalARPAE}}{\sigma_{PT}} < 0.5$	Valutazione
dimetomorf	0.4614	0.4056	0.00273	0.027	sì
fenazaquin	0.5192	0.4042	0.00475	0.047	sì
flutriafol	0.1023	0.0988	0.00720	0.291	sì
metconazolo	0.0339	0.0281	0.00229	0.326	sì
miclobutanil	0.0798	0.0734	0.00643	0.350	sì
tetrametrina	0.0248	0.0234	0.0008	0.137	sì

Tabella 11: risultati dai laboratori

Descrizione p.a. <i>incremento teorico (mg/kg)</i>	dimetomorf 0.461	fenazaquin 0.519	flutriafol 0.102	metconazolo 0.0339	miclobutanil 0.0798	tetrametrina 0.0248
89	0.437	0.378	0.052	0.031	0.077	0.025
119	0.322	0.310	0.101	0.026	0.058	0.018
123	0.31	0.282	0.081	0.022	0.053	0.015
134	0.431	0.438	0.101	0.025	0.075	0.023
158	0.43	0.387	ND	ND	0.070	ND
160	0.42	0.42	0.11	0.033	0.08	0.028
163	0.415	0.459	0.107	0.03	0.078	0.027
165	0.37	0.44	0.1	0.033	0.066	0.02
168	ND	0.422	ND	ND	0.057	0.019
178	0.509	0.492	0.1	0.026	0.071	0.02
197	0.448	0.445	0.1	0.03	0.073	0.022
221	0.4276	0.408	ND	ND	0.076	ND
228	0.4	0.400	0.105	0.030	0.080	0.025
234	0.418	0.415	0.116	0.03	0.078	0.021
275	0.415	0.390	0.099	0.026	0.070	0.024
277	0.403	0.398	ND	ND	0.075	0.026
291	0.43	0.42	0.1	0.029	0.069	0.023
323	0.36	0.266	0.079	0.023	0.064	0.017
366	0.38	0.39	0.085	0.025	0.065	0.0250
369	0.305	0.323	0.095	0.025	0.067	0.021
376	0.41	0.455	0.108	0.035	0.082	0.025
443	0.301	0.331	0.095	0.02	0.055	0.017
461	0.417	0.384	0.089	ND	0.074	0.026
465	0.412	0.438	0.110	0.029	0.083	0.026
485	0.41	0.370	0.088	0.028	0.071	0.025
490	0.352	0.224	ND	ND	0.074	0.047
558	0.489	0.472	0.12	ND	0.082	0.023
571	0.4	0.38	0.098	0.027	0.082	0.025
583	0.411	0.427	0.0989	0.0311	0.078	0.0224
598	0.43	0.46	0.105	0.031	0.077	0.025
647	0.39	0.49	ND	ND	0.073	ND
655	0.513	0.437	0.118	ND	0.070	ND
657	0.42	0.365	0.08	ND	0.070	0.022
673	ND	0.496	ND	0.024	0.069	ND
724	0.38	0.40	0.102	0.03	0.075	0.031
727	0.42	0.377	0.095	0.03	0.075	0.026
728	0.445	0.399	0.100	0.0300	0.0780	0.0250
731	0.37	0.455	0.111	0.033	0.083	0.027
755	0.29	0.36	0.091	0.021	0.064	ND
765	0.430	0.390	0.104	0.028	0.078	0.021
775	0.38	0.385	0.083	0.032	0.076	0.025
801	0.39	0.37	0.085	0.03	0.074	0.025
828	ND	0.36	0.092	0.023	0.067	0.021
837	0.419	0.500	0.113	0.0300	0.0808	0.0285
867	0.400	0.454	ND	ND	0.070	ND
874	0.282	0.329	0.107	0.026	0.080	0.018
901	0.5	0.4200	0.1050	0.0300	0.0800	0.022
946	0.391	0.384	0.097	0.024	0.071	0.022
960	0.477	0.436	0.098	ND	0.073	0.023

15. Errori grossolani ovvi

Non sono presenti valori corrispondenti ad errori grossolani ovvi.

Tabella 12: statistica risultati ricevuti dai laboratori

<i>Statistica</i> <i>i.t. (mg/kg)</i>	dimetomorf 0.461	fenazaquin 0.519	flutriafol 0.102	metconazolo 0.0339	miclobutanil 0.0798	tetrametrina 0.0248
Media Robusta	0.406	0.404	0.0988	0.0281	0.0734	0.023
Mediana (m_{Lab})	0.412	0.400	0.100	0.0290	0.0740	0.0235
num. misure (n)	46	49	41	37	49	42
gradi di libertà (gdl)	45	48	40	36	48	41
n° lab. con nr	0	0	0	0	0	0
n° lab. con nd	3	0	8	12	0	7
valore minimo (vm_{Lab})	0.282	0.224	0.052	0.020	0.053	0.015
valore massimo (VM_{Lab})	0.513	0.500	0.120	0.035	0.083	0.047
ds robusta	0.0436	0.0543	0.0114	0.00387	0.00674	0.00354
std dev 25%	0.101	0.101	0.025	0.00702	0.0183	0.00584
dev. std. media (Sm_{Lab})	0.0534	0.0585	0.0126	0.00367	0.00726	0.00499
Varianza	0.00787	0.00836	0.00197	0.000603	0.00104	0.000770
Giustezza (Giu_{Lab})	-0.0558	-0.115	-0.00340	-0.00580	-0.00643	-0.00146
Incertezza ($u_{(XPT)}$)	0.00803	0.00969	0.00222	0.000796	0.00120	0.000682

Nella valutazione delle performances dei partecipanti non è stata considerata la sostanza attiva dimetomorf benché addizionata al campione incrementato. In quanto presente anche nel campione bianco.

Tale scelta è dovuta al fatto che la modalità di calcolo in casi simili non è stata dettagliata nelle linee guida inoltrate ai partecipanti al momento delle adesioni.

Per lo stesso motivo i casi di positività relative a sostanze attive presenti anche nel campione bianco non vengono trattati come falsi positivi.

Si riporta tuttavia per completezza la valutazione statistica della sostanza attiva dimetomorf.

Analisi statistica dei dati per parametro

Tabella 13: risultati dimetomorf

codice laboratorio	dimetomorf
89	0.437
119	0.322
123	0.31
134	0.431
158	0.43
160	0.42
163	0.415
165	0.37
168	ND
178	0.509
197	0.448
221	0.4276
228	0.4
234	0.418
275	0.415
277	0.403
291	0.43
323	0.36
366	0.38
369	0.305
376	0.41
443	0.301
461	0.417
465	0.412
485	0.41
490	0.352
558	0.489
571	0.4
583	0.411
598	0.43
647	0.39
655	0.513
657	0.42
673	ND
724	0.38
727	0.42
728	0.445
731	0.37
755	0.29
765	0.43
775	0.38
801	0.39
828	ND
837	0.419
867	0.4
874	0.282
901	0.5
946	0.391
960	0.477

Grafico 4: dimetomorf

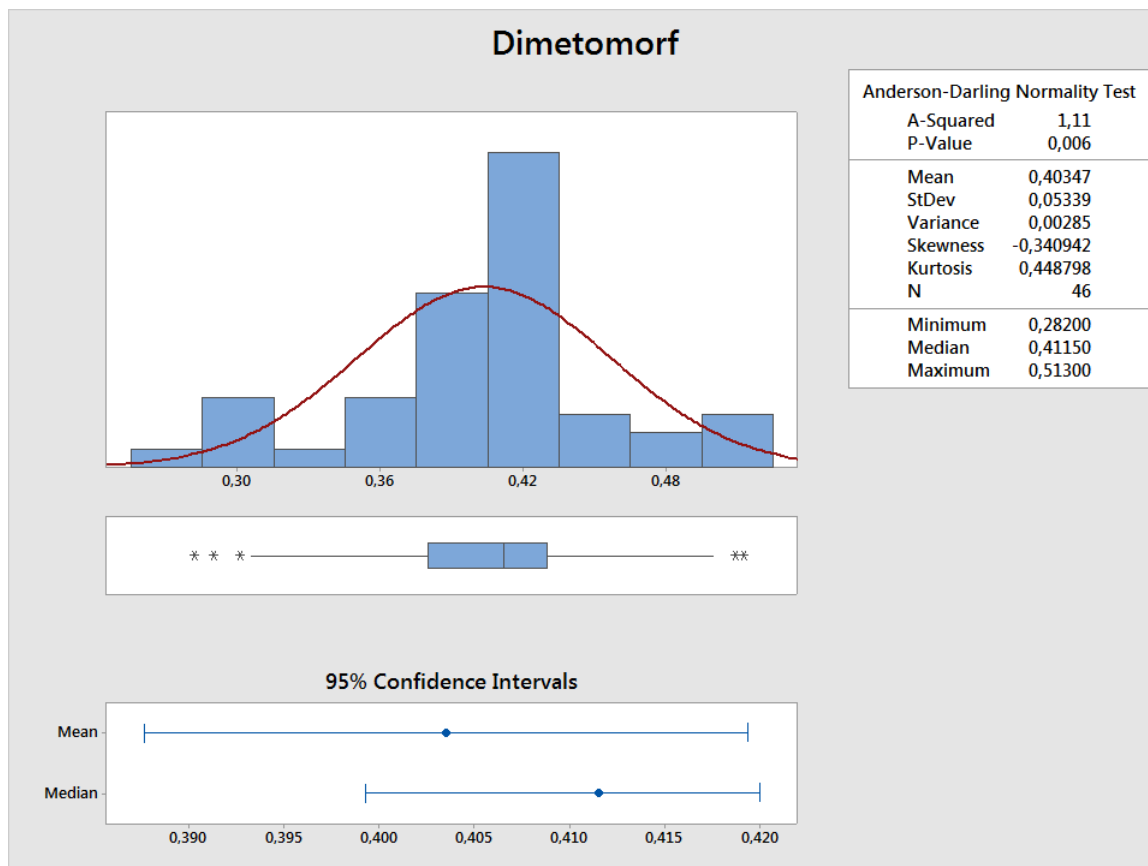


Grafico 5: dimetomorf

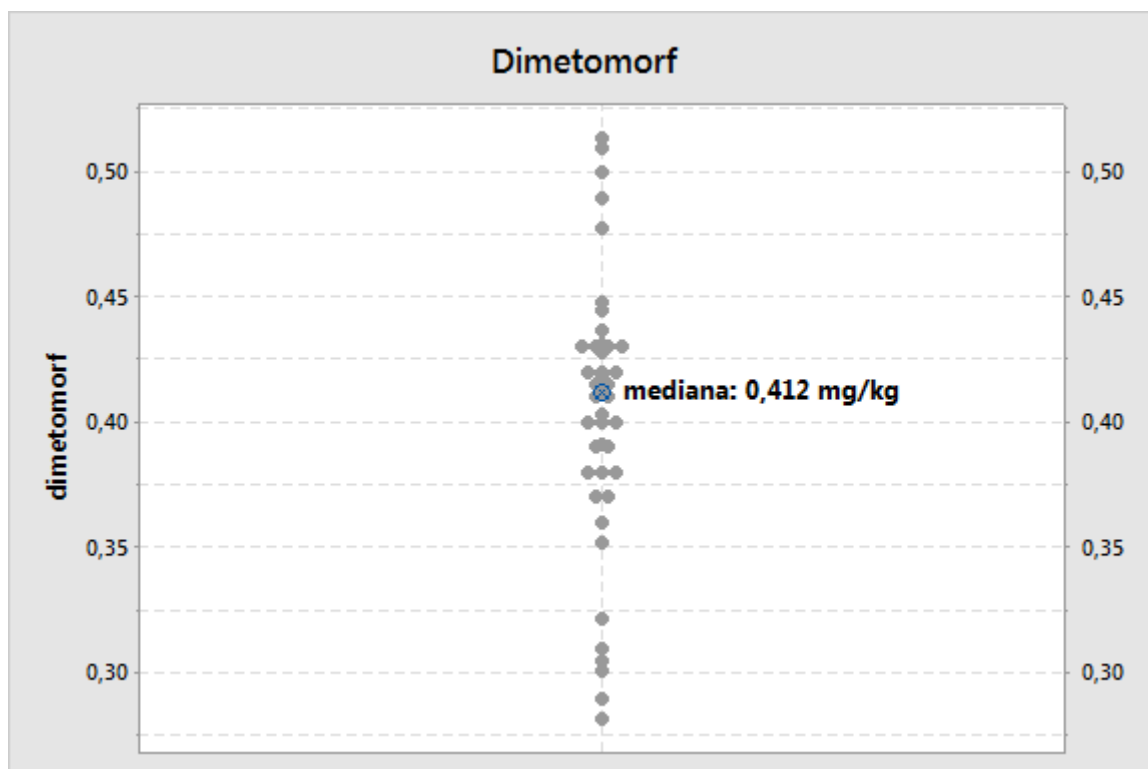


Grafico 6: dimetomorf - z-score

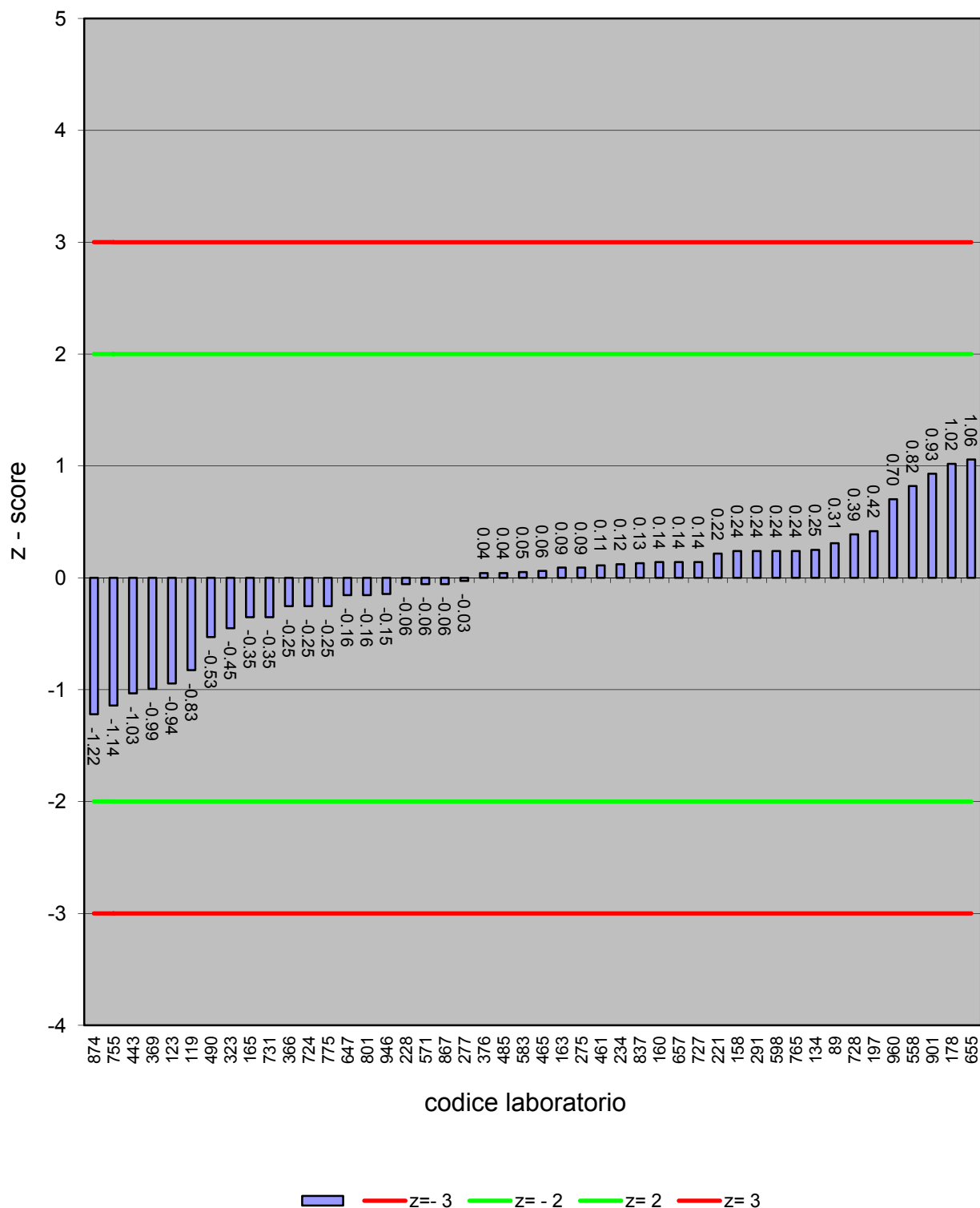


Tabella 14: risultati fenazaquin

codice laboratorio	fenazaquin
89	0.378
119	0.31
123	0.282
134	0.438
158	0.387
160	0.42
163	0.459
165	0.44
168	0.422
178	0.492
197	0.445
221	0.408
228	0.400
234	0.415
275	0.390
277	0.398
291	0.42
323	0.266
366	0.39
369	0.323
376	0.455
443	0.331
461	0.384
465	0.438
485	0.370
490	0.224
558	0.472
571	0.38
583	0.427
598	0.46
647	0.49
655	0.437
657	0.365
673	0.496
724	0.40
727	0.377
728	0.399
731	0.455
755	0.36
765	0.39
775	0.385
801	0.37
828	0.36
837	0.5
867	0.454
874	0.329
901	0.4200
946	0.384
960	0.436

Grafico 7: fenazaquin

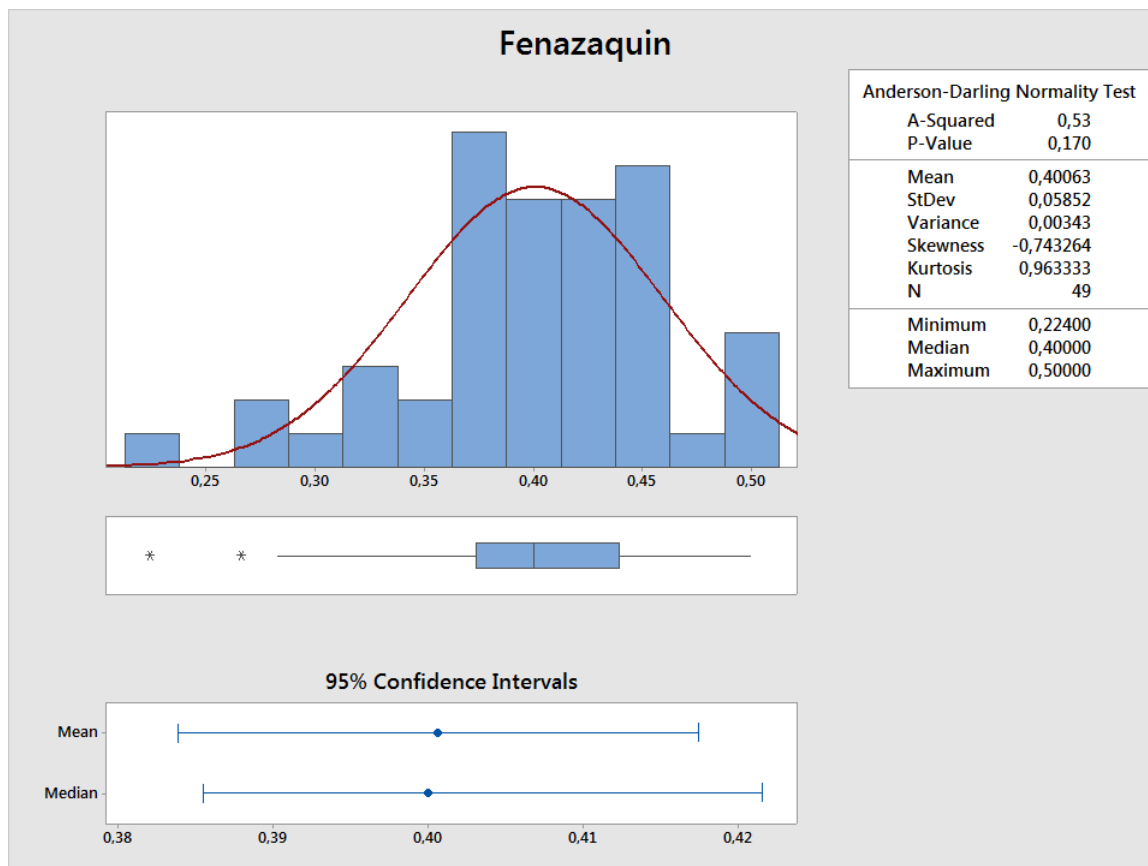


Grafico 8: fenazaquin

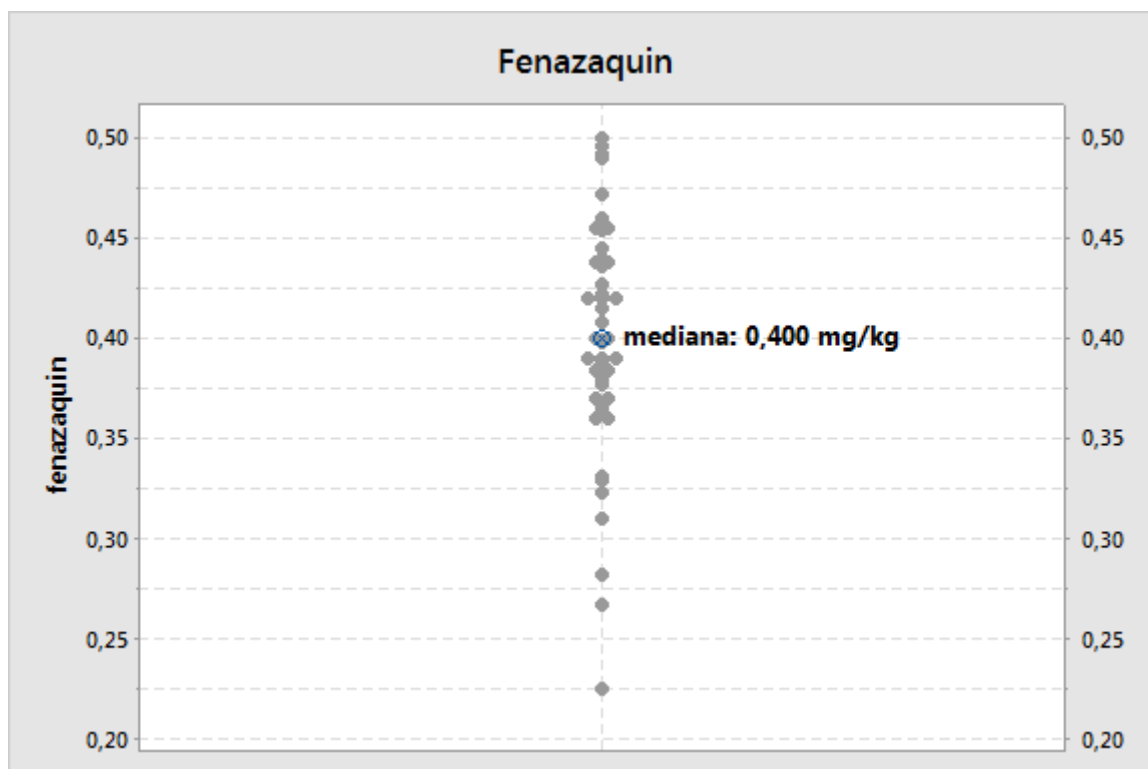


Grafico 9: fenazaquin - z-score

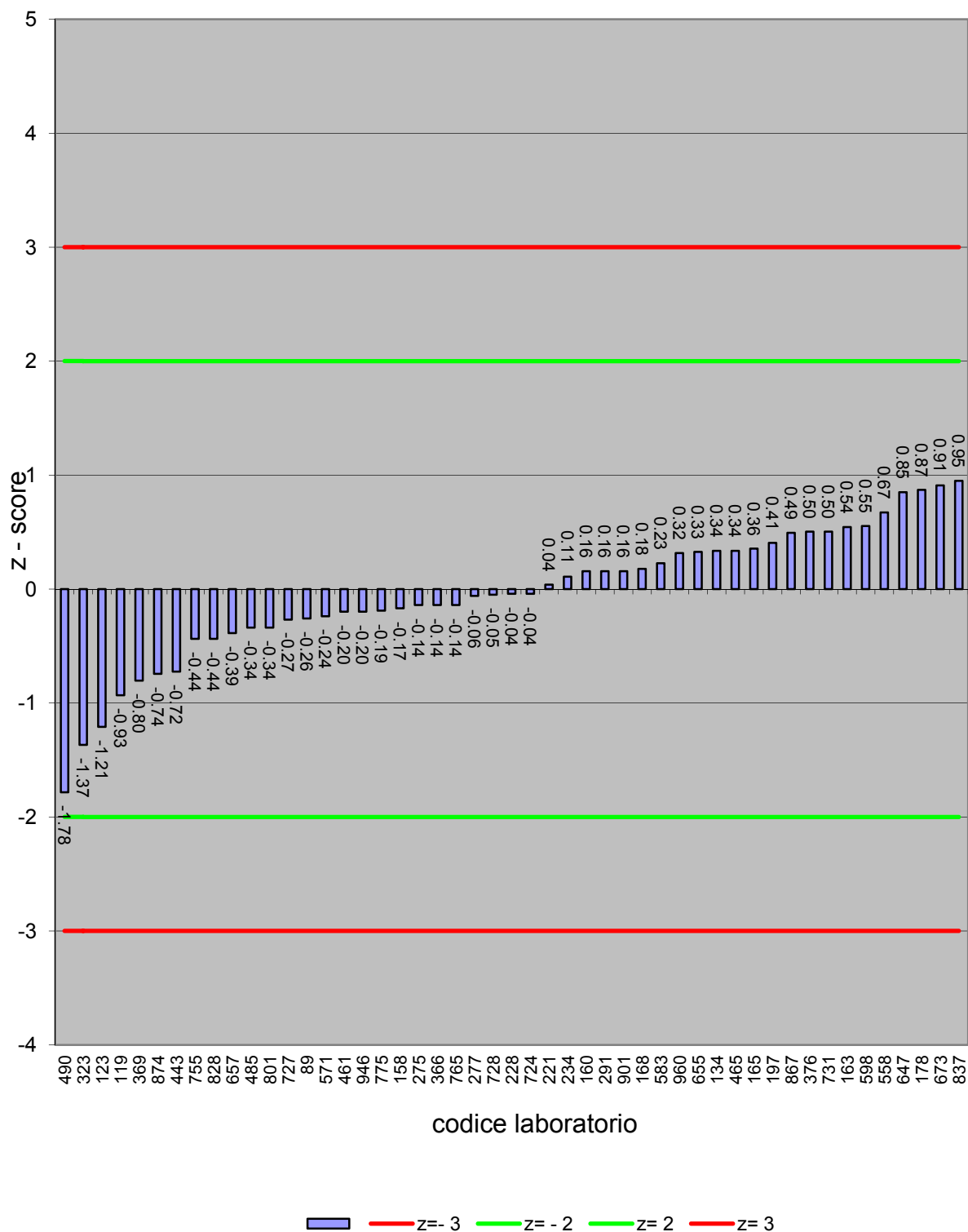


Tabella 15: risultati flutriafol

codice laboratorio	flutriafol
89	0.052
119	0.101
123	0.081
134	0.101
158	ND
160	0.11
163	0.107
165	0.1
168	ND
178	0.1
197	0.1
221	ND
228	0.105
234	0.116
275	0.099
277	ND
291	0.1
323	0.079
366	0.085
369	0.095
376	0.108
443	0.095
461	0.089
465	0.11
485	0.088
490	ND
558	0.12
571	0.098
583	0.0989
598	0.105
647	ND
655	0.118
657	0.08
673	ND
724	0.102
727	0.095
728	0.1
731	0.111
755	0.091
765	0.104
775	0.083
801	0.085
828	0.092
837	0.113
867	ND
874	0.107
901	0.1050
946	0.097
960	0.098

Grafico 10: flutriafol

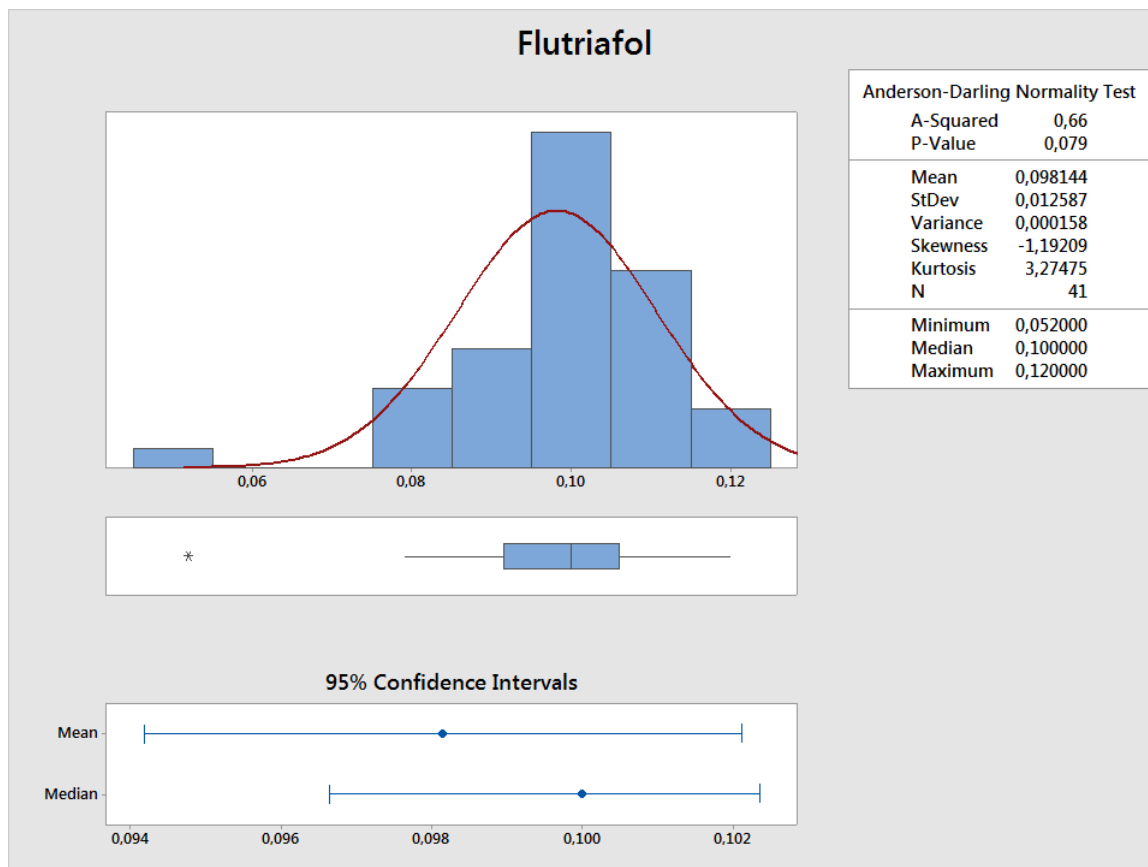


Grafico 11: flutriafol

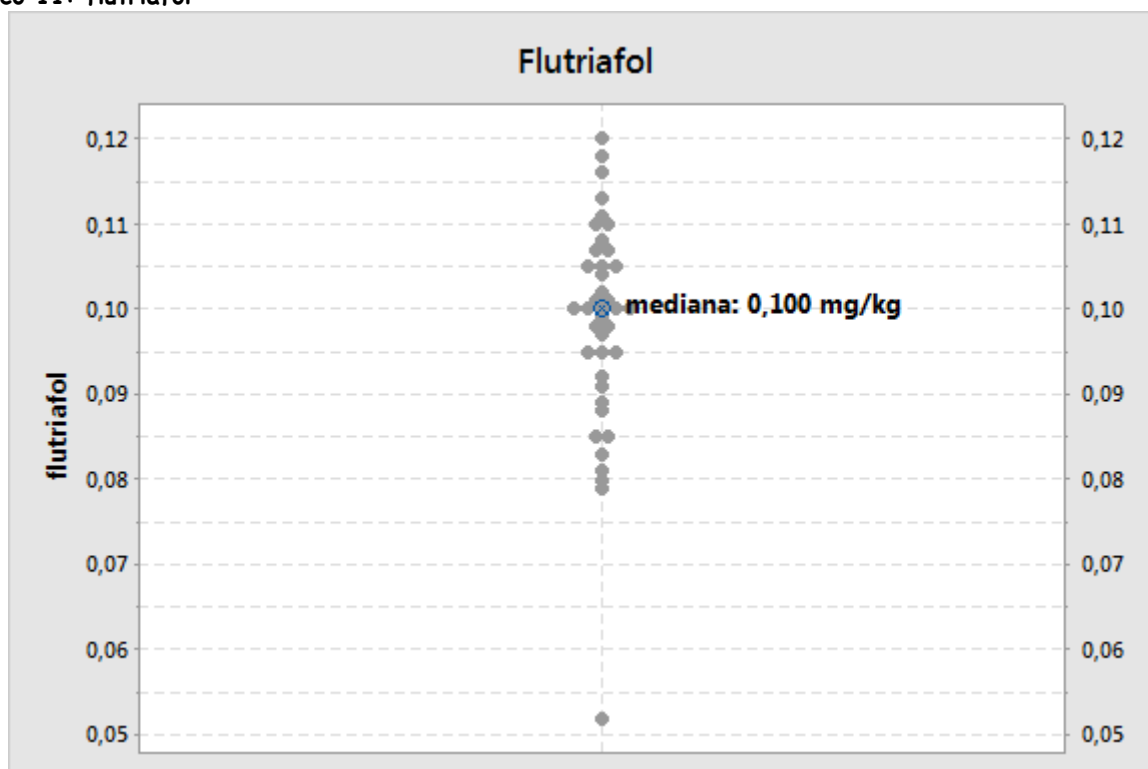


Grafico 12: flutriafol - z-score

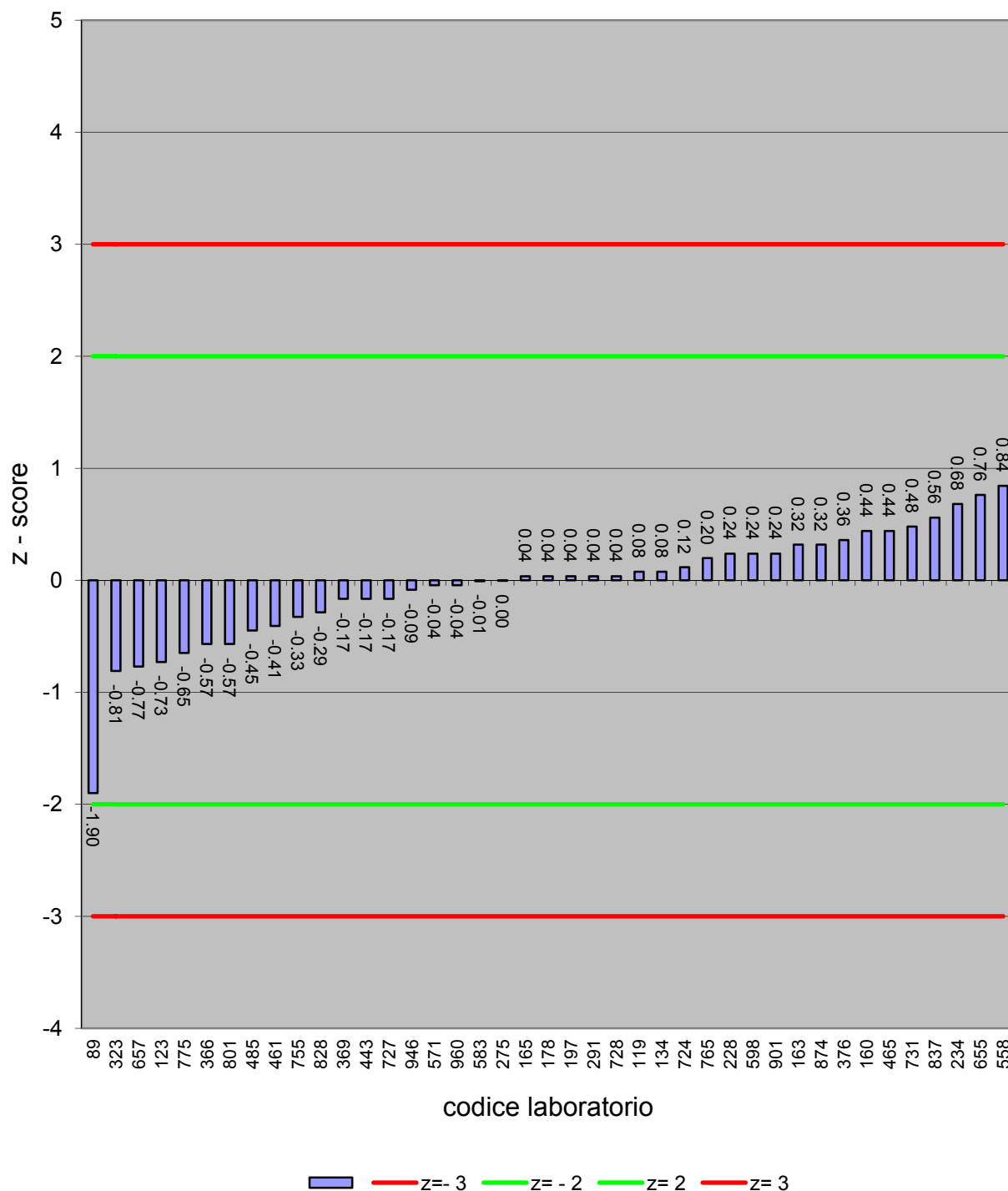


Tabella 16: risultati metconazolo

codice laboratorio	metconazolo
89	0.031
119	0.026
123	0.022
134	0.025
158	ND
160	0.033
163	0.03
165	0.033
168	ND
178	0.026
197	0.03
221	ND
228	0.030
234	0.03
275	0.026
277	ND
291	0.029
323	0.023
366	0.025
369	0.025
376	0.035
443	0.02
461	ND
465	0.029
485	0.028
490	ND
558	ND
571	0.027
583	0.0311
598	0.031
647	ND
655	ND
657	ND
673	0.024
724	0.03
727	0.03
728	0.030
731	0.033
755	0.021
765	0.028
775	0.032
801	0.03
828	0.023
837	0.03
867	ND
874	0.026
901	0.0300
946	0.024
960	ND

Grafico 13: metconazolo

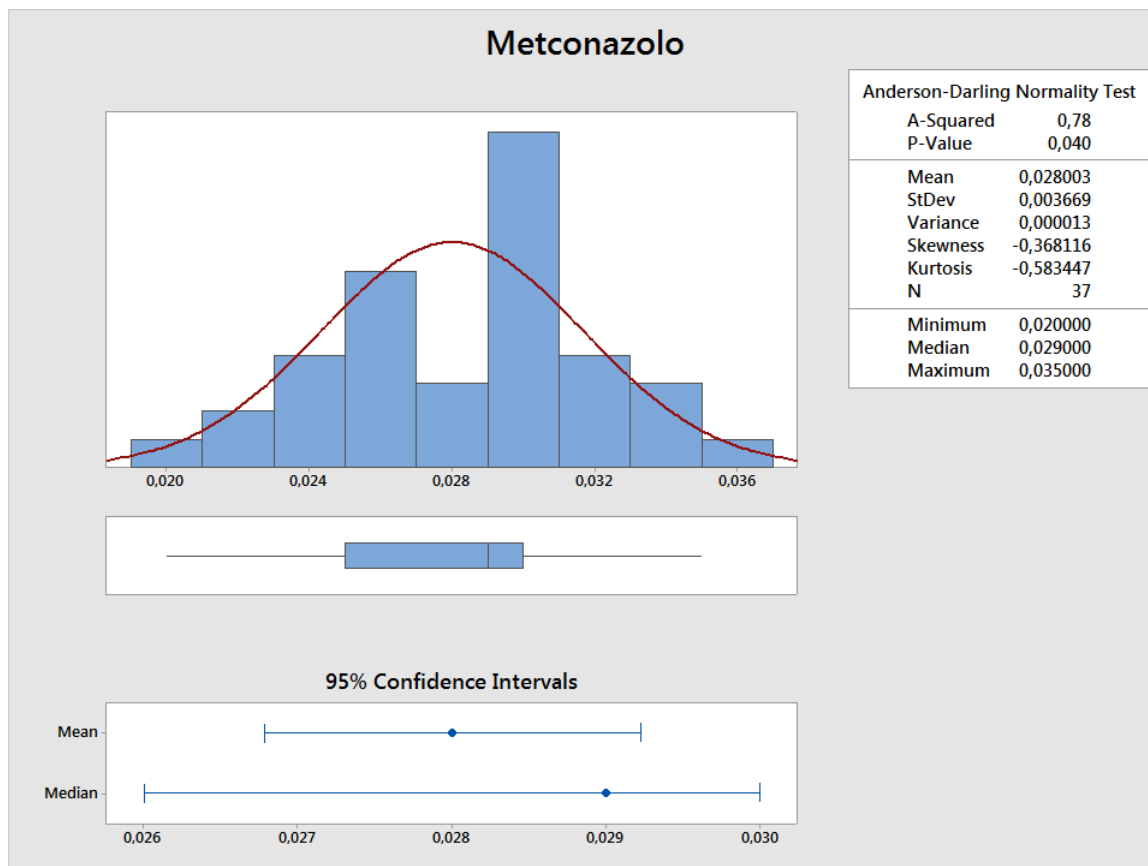


Grafico 14: metconazol

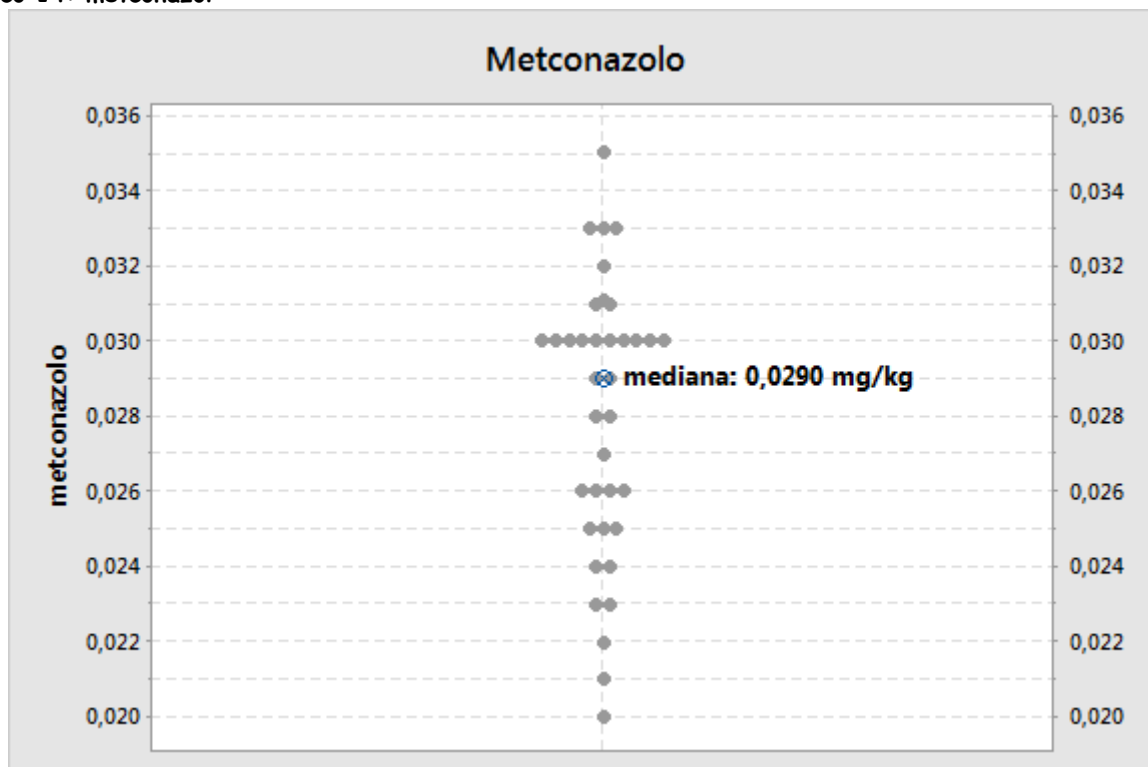


Grafico 15: metconazolo - z-score

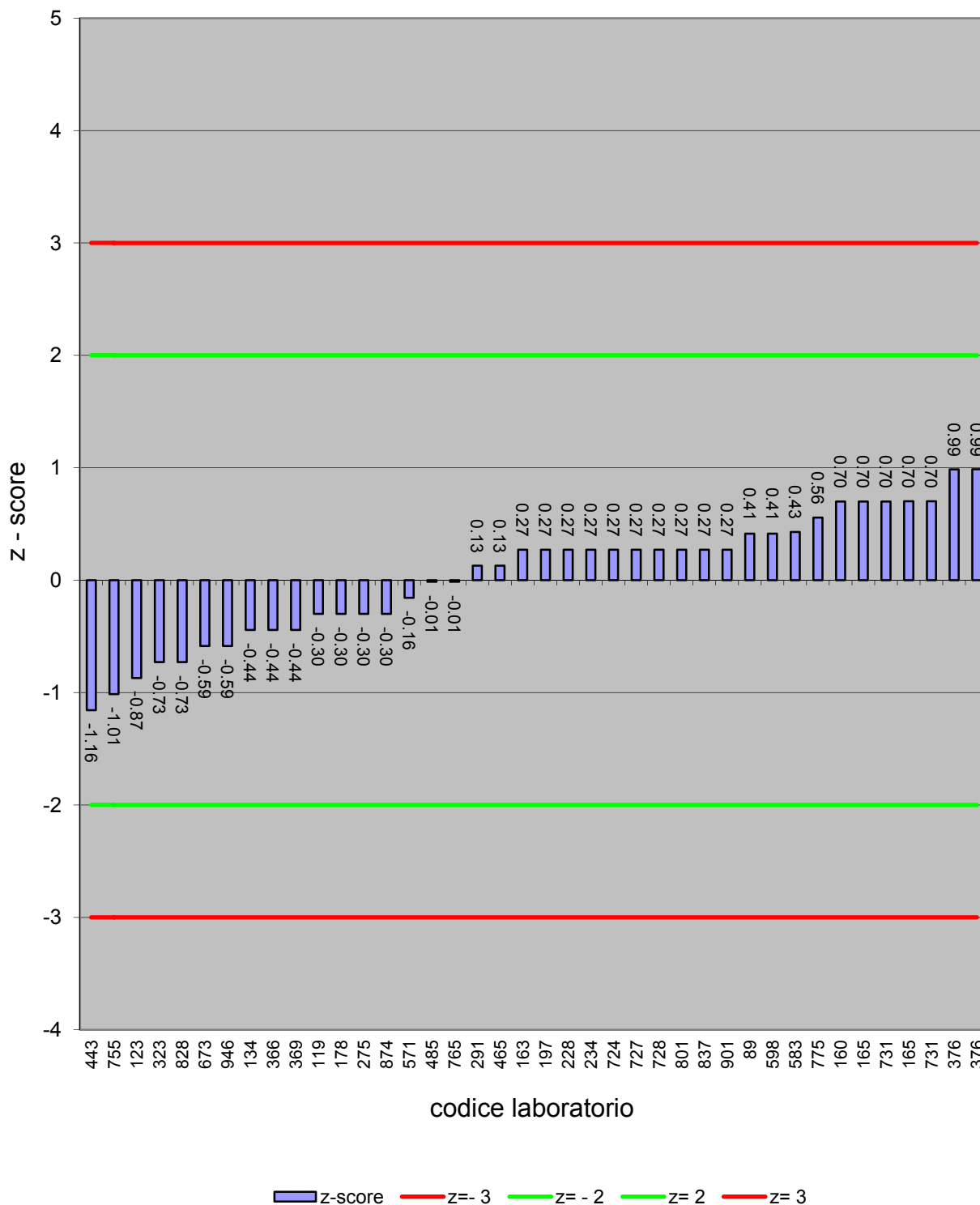


Tabella 17: risultati miclobutanil

codice laboratorio	miclobutanil
89	0.077
119	0.058
123	0.053
134	0.075
158	0.070
160	0.08
163	0.078
165	0.066
168	0.057
178	0.071
197	0.073
221	0.076
228	0.080
234	0.078
275	0.07
277	0.075
291	0.069
323	0.064
366	0.065
369	0.067
376	0.082
443	0.055
461	0.074
465	0.083
485	0.071
490	0.074
558	0.082
571	0.082
583	0.078
598	0.077
647	0.073
655	0.07
657	0.070
673	0.069
724	0.075
727	0.075
728	0.078
731	0.083
755	0.064
765	0.078
775	0.076
801	0.074
828	0.067
837	0.0808
867	0.07
874	0.080
901	0.0800
946	0.071
960	0.073

Grafico 16: miclobutanil

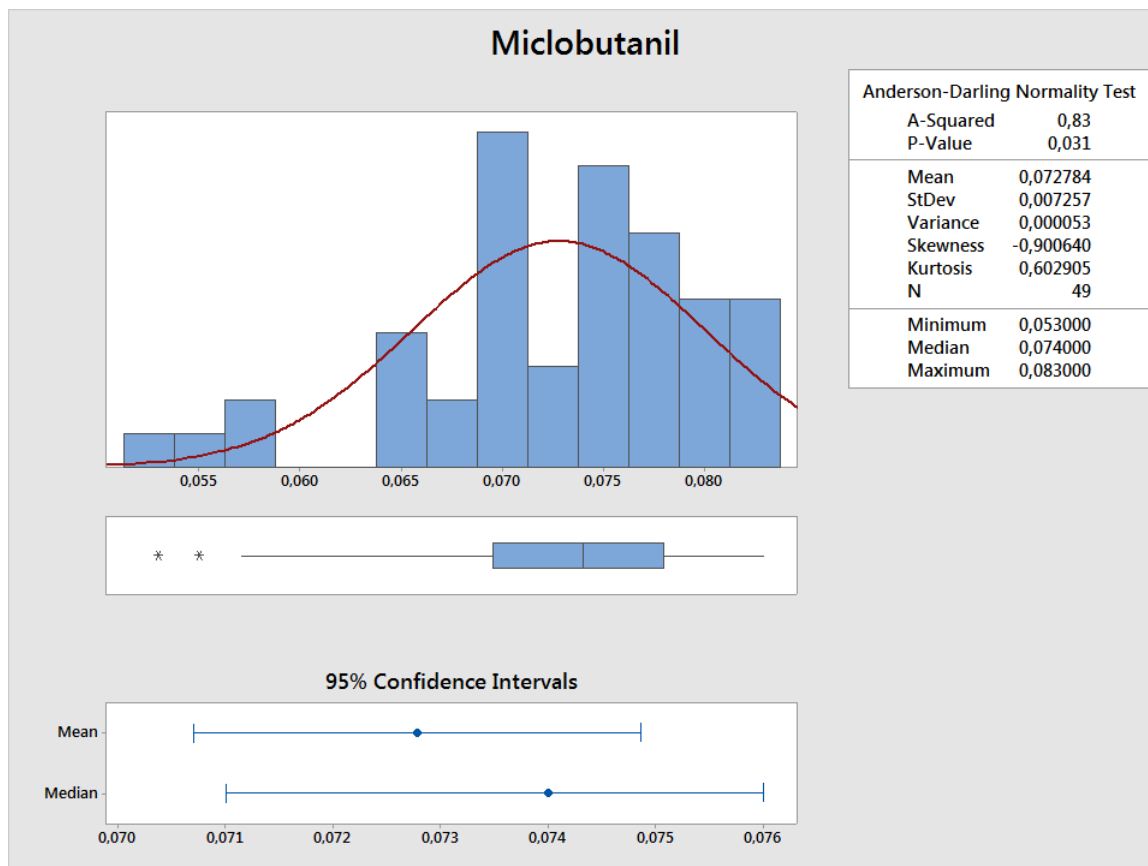


Grafico 17: miclobutanil

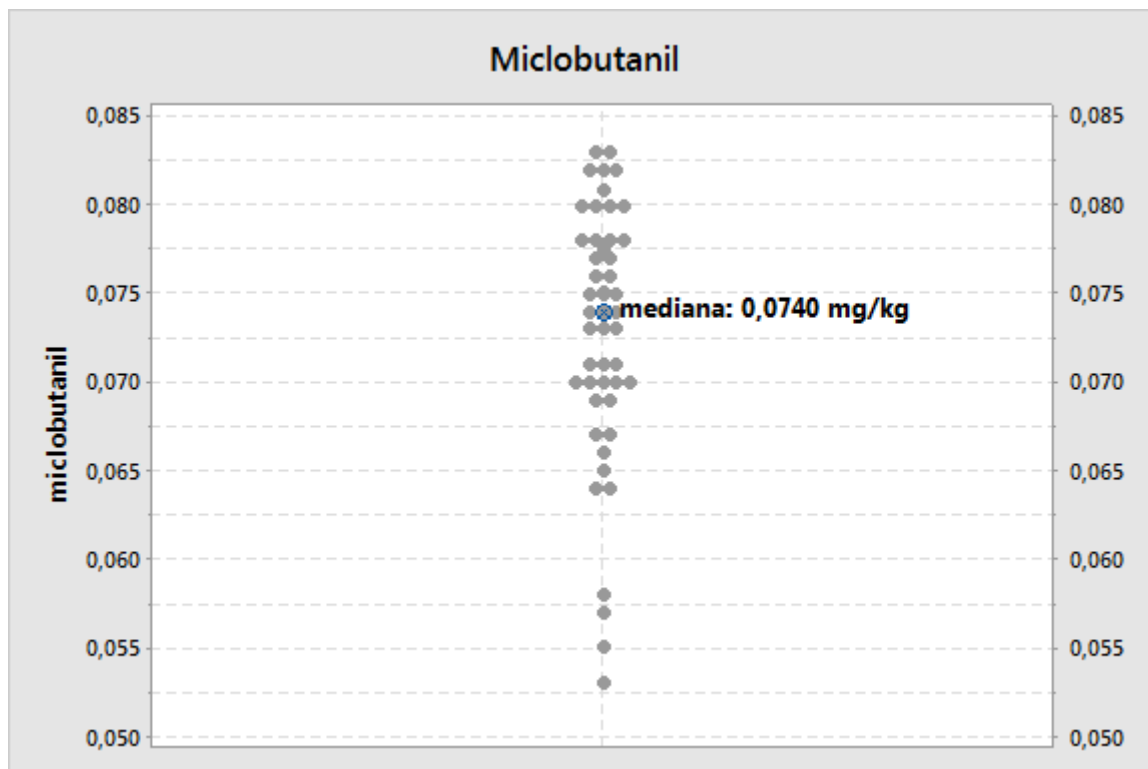


Grafico 18: miclobutanil - z-score

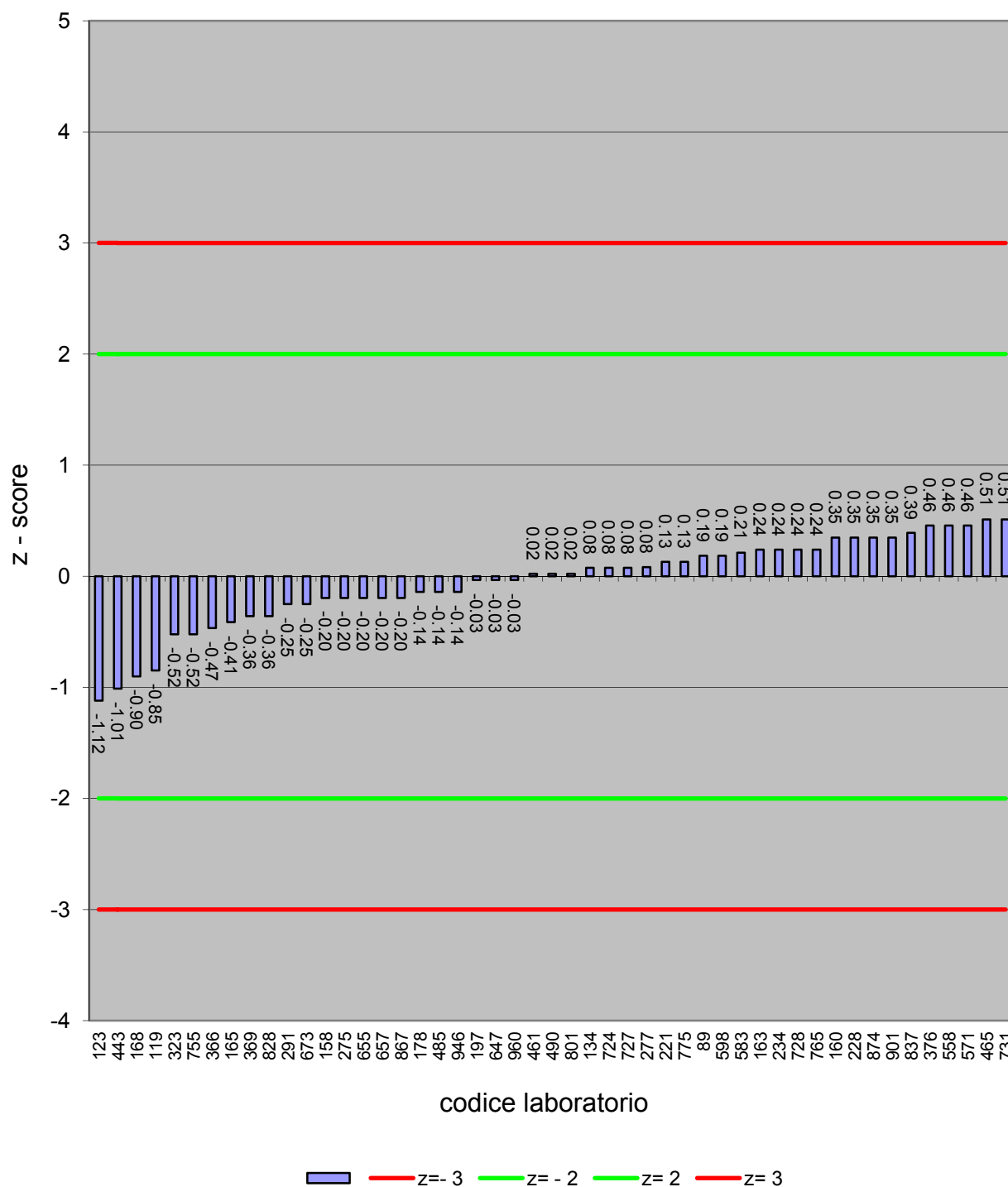


Tabella 18: risultati tetrametrina

codice laboratorio	tetrametrina
89	0.025
119	0.018
123	0.015
134	0.023
158	ND
160	0.028
163	0.027
165	0.02
168	0.019
178	0.02
197	0.022
221	ND
228	0.025
234	0.021
275	0.024
277	0.026
291	0.023
323	0.017
366	0.0250
369	0.021
376	0.025
443	0.017
461	0.026
465	0.026
485	0.025
490	0.047
558	0.023
571	0.025
583	0.0224
598	0.025
647	ND
655	ND
657	0.022
673	ND
724	0.031
727	0.026
728	0.025
731	0.027
755	ND
765	0.021
775	0.025
801	0.025
828	0.021
837	0.0285
867	ND
874	0.018
901	0.022
946	0.022
960	0.023

Grafico 19: tetrametrina

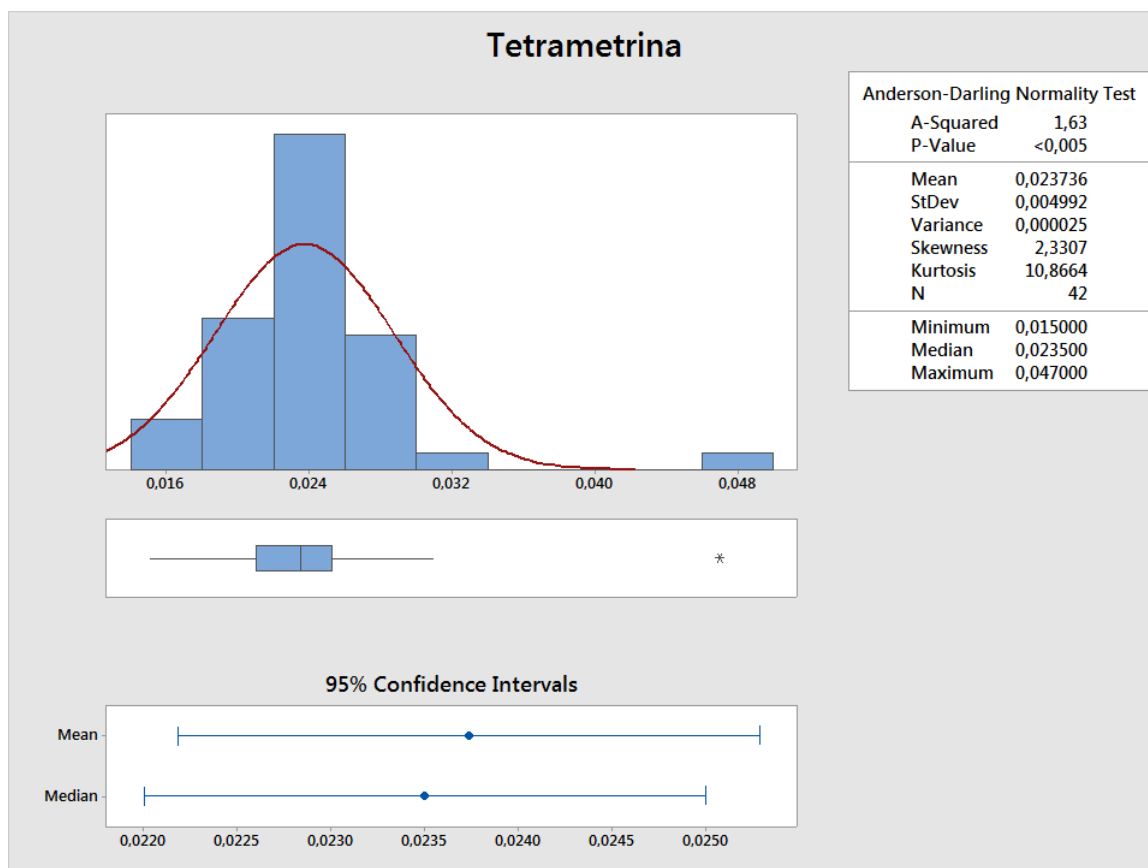


Grafico 20: tetrametrina

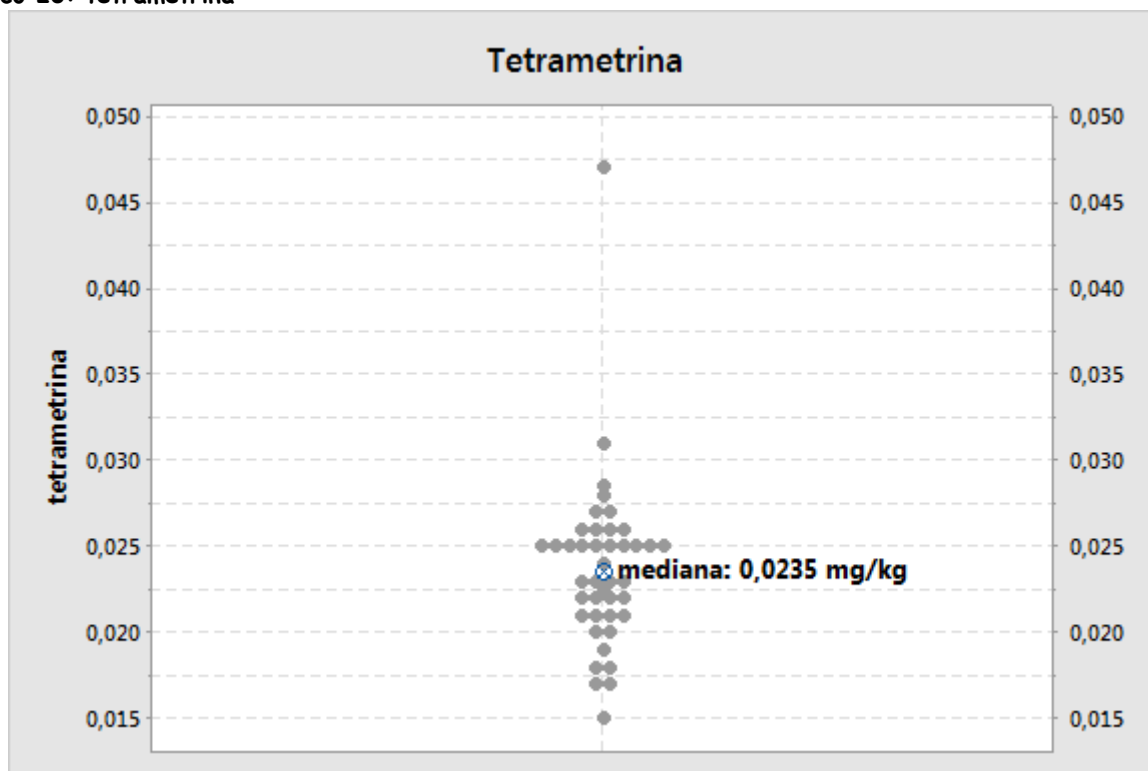
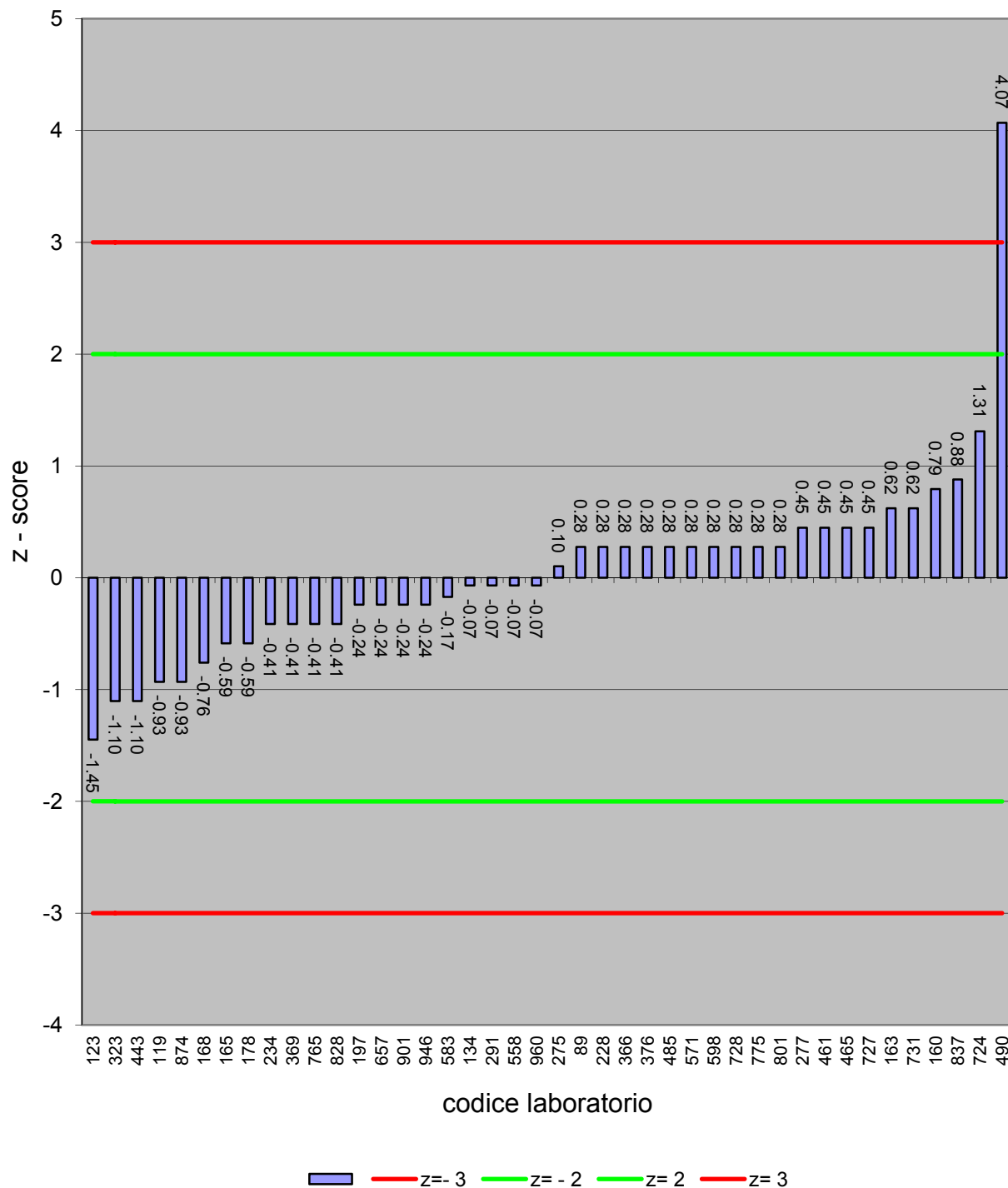


Grafico 21: tetrametrina - z-score



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

Di seguito sono riportate: Tabella 19: rappresentazione risultati attraverso z-score, consente una valutazione per sostanza attiva, Tabella 20: riassunto giudizi, consente una valutazione complessiva sull'intero test, Tabella 21: AZ2 tiene in considerazione il numero dei parametri riscontrati nel test e delle sostanze attive non addizionate.

Tabella 19: 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°	%
dimetomorf	/	/	/	/	/	/	/
fenazaquin	49	49	100	0	0	0	0
flutriafol	41	41	100	0	0	0	0
metconazolo	37	37	100	0	0	0	0
miclobutanil	49	49	100	0	0	0	0
tetrametrina	42	41	98	0	0	0	0

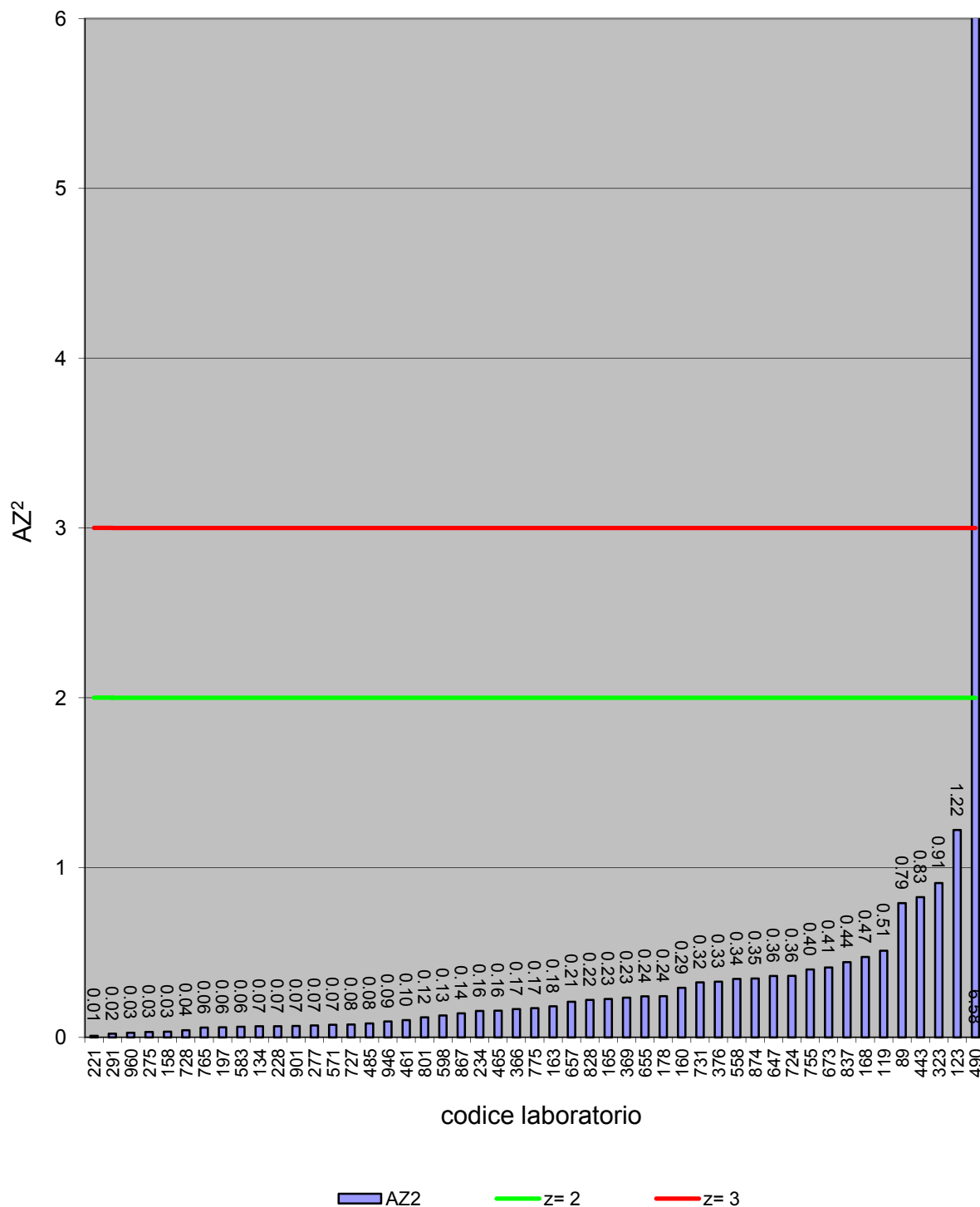
Tabella 20: riassunto giudizi

<i>Riassunto dei giudizi</i>	<i>AZ²</i>	
	n° lab	% lab
Soddisfacente	48	98
Discutibile		
Non soddisfacente	1	2
<i>Totale laboratori</i>	<i>49</i>	<i>100</i>

Tabella 21: AZ²

Laboratorio	m	fenazaquin	flutriafol	metconazolo	miclobutanil	tetrametrina	AZ ²	Valutazione
89	5	-0.26	-1.9	0.414	0.185	0.276	0.79	Soddisf
119	5	-0.93	0.077	-0.3	-0.85	-0.93	0.51	Soddisf
123	5	-1.21	-0.73	-0.87	-1.12	-1.45	1.22	Soddisf
134	5	0.336	0.077	-0.44	0.076	-0.07	0.07	Soddisf
158	2	-0.17			-0.2		0.03	Soddisf
160	5	0.157	0.44	0.7	0.348	0.793	0.29	Soddisf
163	5	0.544	0.319	0.271	0.239	0.621	0.18	Soddisf
165	5	0.355	0.036	0.7	-0.41	-0.59	0.23	Soddisf
168	3	0.177			-0.9	-0.76	0.47	Soddisf
178	5	0.87	0.036	-0.3	-0.14	-0.59	0.24	Soddisf
197	5	0.405	0.036	0.271	-0.03	-0.24	0.06	Soddisf
221	2	0.039			0.13		0.01	Soddisf
228	5	-0.04	0.238	0.271	0.348	0.276	0.07	Soddisf
234	5	0.108	0.681	0.271	0.239	-0.41	0.16	Soddisf
275	5	-0.14	-0	-0.3	-0.2	0.103	0.03	Soddisf
277	3	-0.06			0.082	0.448	0.07	Soddisf
291	5	0.157	0.036	0.129	-0.25	-0.07	0.02	Soddisf
323	5	-1.37	-0.81	-0.73	-0.52	-1.1	0.91	Soddisf
366	5	-0.14	-0.57	-0.44	-0.47	0.276	0.17	Soddisf
369	5	-0.8	-0.17	-0.44	-0.36	-0.41	0.23	Soddisf
376	5	0.504	0.359	0.986	0.457	0.276	0.33	Soddisf
443	5	-0.72	-0.17	-1.16	-1.01	-1.1	0.83	Soddisf
461	4	-0.2	-0.41		0.022	0.448	0.10	Soddisf
465	5	0.336	0.44	0.129	0.511	0.448	0.16	Soddisf
485	5	-0.34	-0.45	-0.01	-0.14	0.276	0.08	Soddisf
490	3	-1.78			0.022	4.069	6.58	Non Soddisf
558	4	0.672	0.843		0.457	-0.07	0.34	Soddisf
571	5	-0.24	-0.04	-0.16	0.457	0.276	0.07	Soddisf
583	5	0.227	-0.01	0.429	0.212	-0.17	0.06	Soddisf
598	5	0.553	0.238	0.414	0.185	0.276	0.13	Soddisf
647	2	0.85			-0.03		0.36	Soddisf
655	3	0.326	0.762		-0.2		0.24	Soddisf
657	4	-0.39	-0.77		-0.2	-0.24	0.21	Soddisf
673	3	0.91		-0.59	-0.25		0.41	Soddisf
724	5	-0.04	0.117	0.271	0.076	1.31	0.36	Soddisf
727	5	-0.27	-0.17	0.271	0.076	0.448	0.08	Soddisf
728	5	-0.05	0.036	0.271	0.239	0.276	0.04	Soddisf
731	5	0.504	0.48	0.7	0.511	0.621	0.32	Soddisf
755	4	-0.44	-0.33	-1.01	-0.52		0.40	Soddisf
765	5	-0.14	0.198	-0.01	0.239	-0.41	0.06	Soddisf
775	5	-0.19	-0.65	0.557	0.13	0.276	0.17	Soddisf
801	5	-0.34	-0.57	0.271	0.022	0.276	0.12	Soddisf
828	5	-0.44	-0.29	-0.73	-0.36	-0.41	0.22	Soddisf
837	5	0.95	0.56	0.271	0.391	0.879	0.44	Soddisf
867	2	0.494			-0.2		0.14	Soddisf
874	5	-0.74	0.319	-0.3	0.348	-0.93	0.35	Soddisf
901	5	0.157	0.238	0.271	0.348	-0.24	0.07	Soddisf
946	5	-0.2	-0.09	-0.59	-0.14	-0.24	0.09	Soddisf
960	4	0.316	-0.04		-0.03	-0.07	0.03	Soddisf

Grafico 22: AZ2



16. Errori Quali-Quantitativi

Non sono presenti falsi positivi.

17. Confronto con altri test

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

Tabella 22: performance per test con uguale matrice

codice test	matrice	lab. partecipanti	Lab con RSZ soddisf.		Lab con SSZ e AZ ² soddisf.	
		n°	n°	%		
2TF-1998	pomodoro	32	23	72	17	53
1TF-2000	pomodoro	42	35	83	33	79
2S03/1	pomodoro	16	11	69	7	47
2S03/2	pomodoro	18	13	72	11	69
2S03/3	pomodoro	16	12	75	11	69
2S08	pomodoro	55	41	75	39	74
3S15	pomodoro	53	47	89	46	87
3S19	pomodoro	49	--	--	48	96

Si riscontrano sostanze attive uguali a quelle impiegate nella seconda sessione del 2019 nei seguenti test:

Tabella 23: confronto parametri comuni

Codice Test	Matrice	Parametri				
1997-2TF	fragola				miclobutanil	
2001-3TF	uva					tetrametrina
2005-2S05	fragola	fenazaquin				
2S06	pesche	fenazaquin				
1S09	actinidie				miclobutanil	
3S13	pesche					tetrametrina
2S15	actinidie	fenazaquin				
3S16	pere					tetrametrina
3S17	cocomeri	fenazaquin				
3S19	pomodori	fenazaquin	flutriafol	metconazolo	miclobutanil	tetrametrina

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

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

Parametri	1997-2TF	2001-3TF	2S05	2S06	1S09	3S13	2S15	3S16	3S17	3S19
fenazaquin			100	97			100		98	100
miclobutanil	90				92					100
tetrametrina		81				97		98		98

Tabella 25: dettaglio risultati SSZ e AZ²

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

(*) : 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, triflufuron

(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 clorfentazina

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

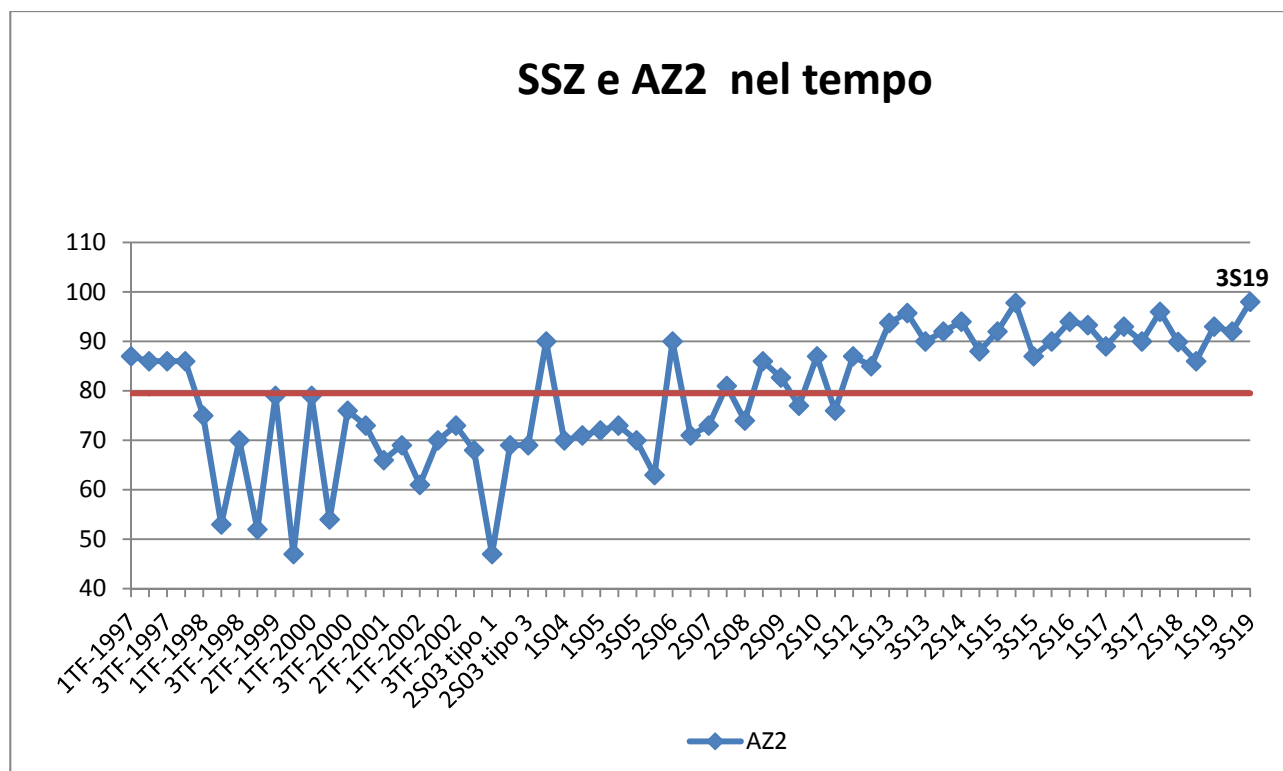
(xiii) : con l'esclusione dei parametri fenamifos e tolilfluamide

(xiv) : con l'esclusione del parametro pimetrozina

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

(xvi) : con l'esclusione del parametro dimetomorf

Grafico 23: risultati nel tempo SSZ e AZ²



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

$$SSZ = \sum z^2$$

dove:

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

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

18. Statistica

Errori qualitativi - falsi negativi - falsi positivi

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

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

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

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

Verifica omogeneità e stabilità

Il controllo dell'omogeneità e della stabilità dei campioni viene attuato in accordo alle indicazioni della norma ISO 13528:2015: *"Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons"*.

Omogeneità:

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

Per cui:

$$S_s \leq 0.3\sigma_{om}$$

con:

S_s = scarto tipo fra i campioni, calcolato come descritto al p.to B.3 13528:2015

σ_{om} = 0,3 x FFP-RSD (fit for purpose relative standard deviation) FFP-RSD= 0,15 x valore medio dell'omogeneità di ogni sostanza attiva presente nel PT

0.3 = vedi Nota 1 paragrafo B.2.2 13528:2015

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

Stabilità:

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

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

Giorno 2: 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:

$$|x_i - y_i| \leq 0.3\sigma_{PT}$$

dove

x_i = il valore medio del primo test di stabilità.

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

σ_{PT} = deviazione standard usata nella valutazione del PT pari al 25% del valore assegnato

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

Valore assegnato

Come stabilito al punto D.1.3.1 dell'Annex D della ISO 13528:2015, per procedere alla valutazione statistica occorre un numero di misure non inferiore a 12 ($n > 12$). Nel caso non si disponga di un numero sufficiente di dati verrà eseguita la valutazione statistica, specificando nel report finale che tali parametri non saranno oggetto di valutazione delle prestazioni.

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

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

- eliminazione dei valori anomali grossolani ovvi, come: unità di misura scorrette o utilizzo errato dei decimali;
- valutazione della distribuzione simmetrica con MINITAB 17;
- calcolo del valore assegnato utilizzando la statistica robusta, come descritto nell'Annex C della ISO13528:2015, attraverso l'algoritmo A, corrispondente alla media robusta;
- calcolo della deviazione standard “fit for purpose” corrispondente al 25% della media robusta, così come riportato nell'articolo del “*Journal of Agricultural and Food Chemistry*”, 2011, 59(14), 7609-7619.

Valutazione delle performances

A corredo del valore assegnato viene calcolata l'incertezza associata utilizzando la formula riportata al punto 7.7.3 della ISO 13528:2015.

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

dove:

$u_{(XPT)}$: rappresenta l'incertezza associata al valore assegnato per ogni analita

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

n : rappresenta il numero di misure.

Il calcolo della deviazione standard "fit for purpose" corrisponde al 25% della media robusta per i PT Fitofarmaci, così come riportato nell'articolo del "Journal of Agricultural and Food Chemistry", 2011, 59 (14), 7609-7619, e del 12% della media robusta per i PT Nitrati in base ad una valutazione dei passati PT

Per la valutazione delle prestazioni dei partecipanti viene calcolato il parametro z-score attraverso la relazione matematica:

$$Z = \frac{X_i - X_{PT}}{\sigma_{PT}}$$

dove:

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

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

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

Qualora si riscontrasse che:

$$u_{(XPT)} > 0.3\sigma_{PT}$$

dove:

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

viene calcolato il parametro z' score come descritto al punto 9.5.1 della norma ISO 13528:2015 inserendo al denominatore il contributo dell'incertezza $u(xpt)$:

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

dove:

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

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

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

$u_{(xpt)}$: l'incertezza associata al valore assegnato per ogni analita

z-score e z' -score vengono interpretati come segue:

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

Combinazione z-score

Avviene con AZ^2

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

AZ^2 viene interpretato come segue:

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

Definizioni

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

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

Mediana (m_{ARPAE} , m_{Lab}): Mediana dei dati ottenuti dall'organizzatore o dai partecipanti, per ciascuna sostanza attiva. Serie di n dati ordinati x_1, x_2, \dots, x_n , il valore centrale, cioè il valore che occupa il posto $n+1/2$ della serie se n è dispari, $n/2$ ed $n/2+1$ se n è pari.

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

Valore Massimo (VM_{ARPAE} , VM_{Lab}): numero più grande ottenuto da SSLM in sede valutazione dell'omogeneità, o dai dati dei partecipanti.

gdl: gradi di libertà

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

Deviazione standard (ds_{ARPAE} , ds_{Lab}): deviazione standard dei dati di omogeneità dell'organizzatore, o dei dati dei partecipanti, misura della dispersione di una serie di osservazioni. Si calcola dalla seguente relazione:

$$ds = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}}$$

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

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

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

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

Varianza (V): quadrato della deviazione standard.

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

Anderson Darling A^2 : Il test di Anderson-Darling può essere applicato a qualsiasi distribuzione

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

Tabella 3: Valori di riferimento Anderson Darling

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

Per le distribuzioni normali e logonormali, la statistica di prova 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.

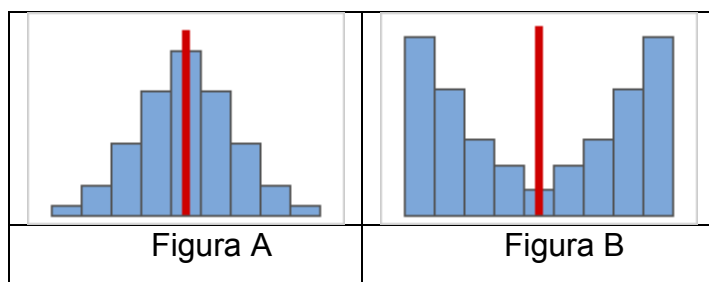
i rappresenta l'iesimo campione

<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 dall'essere normalmente 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.

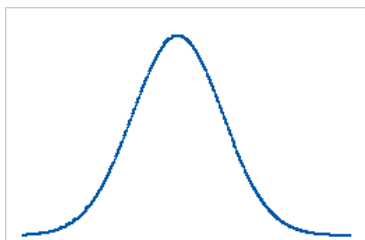


figura A
Linea di base: valore di Kurtosis pari a 0 (figura A)

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.

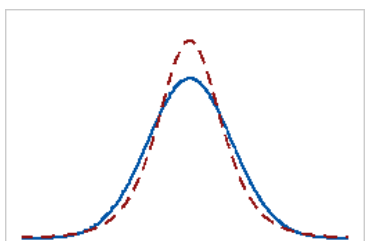


figura B
Kurtosis positiva (figura B)

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.

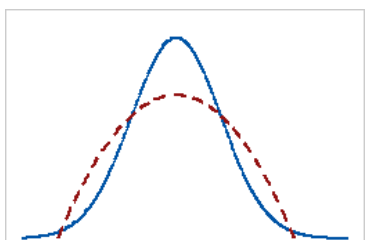


figura C
Kurtosis negativa (figura C)

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.

19. Appelli o Reclami

In accordo con il SGQ di Arpae, i partecipanti ai PT hanno la possibilità di presentare appelli o reclami all'ente organizzatore, inviando comunicazione scritta via email all'indirizzo di posta elettronica proficiencytesting@arpae.it; utilizzando il modulo (All. 5 I40901/PT) presente nella pagina dedicata ai Proficiency test del sito di Arpae, di cui si allega copia.

La natura del reclamo è in funzione all'erogazione del servizio: ritardi sulle tempistiche programmate, campioni scongelati o danneggiati.

L'appello può essere presentato dopo l'emissione del report finale. Il partecipante può contestare la valutazione delle proprie prestazioni presentando documentazione oggettiva delle proprie motivazioni.

Una volta ricevuto appello o reclamo Arpae comunica l'avvenuta ricezione al partecipante e ha tempo 30 giorni solari per rispondere via email ed eventualmente emendare il report finale.

20. Oggetti residui

A conclusione di ogni schema di PT gli oggetti eccedenti vengono conservati a temperatura di congelamento controllata secondo quanto riportato nel SGQ di Arpae, per un periodo di 30 giorni solari dalla data di emissione della revisione 0 del report finale. Gli oggetti rimangono a disposizione dei partecipanti che hanno facoltà di richiederne un'ulteriore aliquota qualora volessero utilizzare il materiale per proprie finalità.

Si specifica che la stabilità del materiale è garantita fino alla data della dead line della trasmissione dei risultati comunicata nella email che viene inviata alla consegna dei campioni.

La logistica e gli oneri del solo trasporto degli oggetti sono a carico del partecipante.

21. Riferimenti

- UNI CEI ISO/IEC 17043:2010 requisiti generali per proficiency testing
- UNI CEI ISO/IEC 17025:2005
- 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 – I40901/PT

Le sostanze attive di nuova introduzione nell'elenco sono riportate in rosso.

sostanza attiva	analizzata	LOQ (mg/kg)	risultato (mg/kg)
2-Fenilfenolo	<input type="checkbox"/>		
Acefate	<input type="checkbox"/>		
Acetamiprid	<input type="checkbox"/>		
Acrinatrina	<input type="checkbox"/>		
Alaclor	<input type="checkbox"/>		
Aldicarb	<input type="checkbox"/>		
Ametocradin	<input type="checkbox"/>		
Azinfos metile	<input type="checkbox"/>		
Azoxistrobin	<input type="checkbox"/>		
Benalaxil (somma di isomeri)	<input type="checkbox"/>		
Benfluralin	<input type="checkbox"/>		
Bifenile	<input type="checkbox"/>		
Bifentrin	<input type="checkbox"/>		
Boscalid	<input type="checkbox"/>		
Bromopropilato	<input type="checkbox"/>		
Bromuconazolo	<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"/>		
Ciazofamid	<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"/>		
Clomazone	<input type="checkbox"/>		
Clorfenapir	<input type="checkbox"/>		
Clorfenvinfos	<input type="checkbox"/>		
Clorpirifos E	<input type="checkbox"/>		
Clorpirifos M	<input type="checkbox"/>		
Clorprofam	<input type="checkbox"/>		
Clortalonil	<input type="checkbox"/>		

Clotianidin	<input type="checkbox"/>		
Deltametrina	<input type="checkbox"/>		
Demeton-S-metilsulfone	<input type="checkbox"/>		
Diazinone	<input type="checkbox"/>		
Dicloran	<input type="checkbox"/>		
Diclorvos	<input type="checkbox"/>		
Dicofol	<input type="checkbox"/>		
Dicrotofos	<input type="checkbox"/>		
Dietofencarb	<input type="checkbox"/>		
Difenilammina	<input type="checkbox"/>		
Difenoconazolo	<input type="checkbox"/>		
Diflubenzuron	<input type="checkbox"/>		
Dimetoato	<input type="checkbox"/>		
Dimetomorf	<input type="checkbox"/>		
Diniconazolo	<input type="checkbox"/>		
Disulfoton controllare	<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"/>		
Esaconazolo	<input type="checkbox"/>		
Esaflumuron	<input type="checkbox"/>		
Etiofencarb	<input type="checkbox"/>		
Etion	<input type="checkbox"/>		
Etirimol	<input type="checkbox"/>		
Etofenprox	<input type="checkbox"/>		
Etoprofos	<input type="checkbox"/>		
Etossazolo	<input type="checkbox"/>		
Famoxadone	<input type="checkbox"/>		
Fenamidone	<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"/>		
Fenpirossimato	<input type="checkbox"/>		
Fenpropatrin	<input type="checkbox"/>		
Fenpropidin	<input type="checkbox"/>		
Fenpropimorf	<input type="checkbox"/>		
Fention	<input type="checkbox"/>		
Fentoato	<input type="checkbox"/>		
Fenvalerate e esfenvalerate (somma degli isomeri RS, SR, RR e SS)	<input type="checkbox"/>		
Fipronil	<input type="checkbox"/>		

Fluazifop-P	<input type="checkbox"/>		
Fluazinam	<input type="checkbox"/>		
Fludioxonil	<input type="checkbox"/>		
Flufenoxuron	<input type="checkbox"/>		
Fluopiram	<input type="checkbox"/>		
Fluquinconazolo	<input type="checkbox"/>		
Flusilazolo	<input type="checkbox"/>		
Flutolanil	<input type="checkbox"/>		
Flutriafol	<input type="checkbox"/>		
Fluvalinate	<input type="checkbox"/>		
Formetanato	<input type="checkbox"/>		
Formotion	<input type="checkbox"/>		
Fosalone	<input type="checkbox"/>		
Fosmet	<input type="checkbox"/>		
Fostiazato	<input type="checkbox"/>		
Foxim	<input type="checkbox"/>		
Exitiazox	<input type="checkbox"/>		
Imazalil	<input type="checkbox"/>		
Imidacloprid	<input type="checkbox"/>		
Indoxacarb	<input type="checkbox"/>		
Iprodione	<input type="checkbox"/>		
Iprovalicarb	<input type="checkbox"/>		
Isocarbofos	<input type="checkbox"/>		
Isoprocarb	<input type="checkbox"/>		
Isofenfos metile	<input type="checkbox"/>		
Isoprotiolano	<input type="checkbox"/>		
Kresoxim metile	<input type="checkbox"/>		
Lambdacialotrina	<input type="checkbox"/>		
Linuron	<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 e metalaxyl-M	<input type="checkbox"/>		
Metamidofos	<input type="checkbox"/>		
Metconazolo	<input type="checkbox"/>		
Metidation	<input type="checkbox"/>		
Metiocarb	<input type="checkbox"/>		
Metobromuron	<input type="checkbox"/>		
Metolachlor e metolachlor-S	<input type="checkbox"/>		
Metomil	<input type="checkbox"/>		
Metossicloro	<input type="checkbox"/>		
Metossifenozone	<input type="checkbox"/>		
Metribuzin	<input type="checkbox"/>		

Miclobutanil	<input type="checkbox"/>		
Monocrotofos	<input type="checkbox"/>		
Nitenpiram	<input type="checkbox"/>		
Ometoato	<input type="checkbox"/>		
Ossidemeton-metile	<input type="checkbox"/>		
Oxadixil	<input type="checkbox"/>		
Oxamil	<input type="checkbox"/>		
Paclobutrazolo	<input type="checkbox"/>		
Paration etile	<input type="checkbox"/>		
Paration metile	<input type="checkbox"/>		
Paraoxon metile	<input type="checkbox"/>		
Pencicuron	<input type="checkbox"/>		
Penconazolo	<input type="checkbox"/>		
Pendimetalin	<input type="checkbox"/>		
Permetrina	<input type="checkbox"/>		
Pimetrozine	<input type="checkbox"/>		
Piraclostrobin	<input type="checkbox"/>		
Piridaben	<input type="checkbox"/>		
Primetanil	<input type="checkbox"/>		
Pirimicarb	<input type="checkbox"/>		
Pirimifos etile	<input type="checkbox"/>		
Pirimifos metile	<input type="checkbox"/>		
Piriproxifen	<input type="checkbox"/>		
Procimidone	<input type="checkbox"/>		
Procloraz (solo Procloraz tal quale)	<input type="checkbox"/>		
Profenofos	<input type="checkbox"/>		
Promecarb	<input type="checkbox"/>		
Propaclor	<input type="checkbox"/>		
Propamocarb	<input type="checkbox"/>		
Propargite	<input type="checkbox"/>		
Propiconazolo	<input type="checkbox"/>		
Propoxur	<input type="checkbox"/>		
Prosulfocarb	<input type="checkbox"/>		
Protioconazolo (Protioconazolo destio(somma di isomeri))	<input type="checkbox"/>		
Protiofos	<input type="checkbox"/>		
Quinoxifen	<input type="checkbox"/>		
Rotenone	<input type="checkbox"/>		
Spinosad (somma di spinosyn A e spinosyn D, espressa in spinosad)	<input type="checkbox"/>		
Spirodiclofen	<input type="checkbox"/>		
Spiromesifen	<input type="checkbox"/>		
Spiroxamina			
Taufluvalinate			
Tebuconazolo			
Tebufenozide			
Tebufenpirad			

Teflubenzuron			
Terbutilazina			
Teflutrino			
Tetraconazolo			
Tetradifon			
Tetrametrina			
Tiabendazolo			
Tiacloprid			
Tiametoxam			
Tiodicarb			
Tolclofos M			
Tolilfluamide			
Triazofos			
Trifloxistrobin			
Triflumuron			
Trifluralin			
Triticonazolo			
Vinclozolin			
Zoxamide			

sostanza attiva	analizzata	LOQ (mg/kg)	risultato (mg/kg)
Nitrati (NO ₃)	<input type="checkbox"/>		

MODULO PER PRESENTARE APPELLI/RECLAMI

Denominazione del laboratorio partecipante

Codice identificativo del laboratorio partecipante

Codice/Matrice del proficiency test

APPELLO

Valutazione delle prestazioni *(dimostrazione oggettiva)*

Errori sul report finale

RECLAMO

Tempistica non rispettata *(consegna degli oggetti, consegna del report)*

Condizioni del campione *(scongelato, omogeneizzazione inadeguata)*

Breve descrizione:

.....

Data:

Firma:

.....

.....

Hanno collaborato alla realizzazione del test:

- ✓ per la parte preparativa: A. Carioli (*firmato*), A. Tieghi (*firmato*).
- ✓ per la parte analitica: A. Carioli (*firmato*), D. Tamoni (*firmato*).
- ✓ per la parte organizzativa, elaborazione statistica e stesura: M. Morelli (*firmato*), A. Carioli (*firmato*), A. Tieghi (*firmato*).

fine rapporto
