

<b>arpae</b> emilia-romagna	Elaborato Finale PT	<b>Revisione 1 del 12 luglio 2019</b> Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Fitofarmaci		Pagina 1 di 51




# PT Fitofarmaci: 1a sessione test prodotti fitosanitari anno 2019

<b>Natura modifica:</b> Modifica del titolo; modifica delle figure di responsabilità; p.to 11: modifica del testo; Tab. 3 aggiunta colonna std dev 25%; Grafico 15: inserimento numeri mancanti, p.to 17: modifica della definizione di z-score; indicazione fine rapporto.		del 12 luglio 2019
Redazione	Angela Carioli Alessandro Tieghi	acarioli@arpae.it atieghi@arpae.it
Coordinatore	RSSLM/Marco Morelli <i>Morelli</i>	marcomorelli@arpae.it
Organizzatore	Per RDLM/Leonella Rossi <i>Morelli</i>	lrossi@arpae.it

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

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

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


	Elaborato Finale PT	<b>Revisione 1 del 12 luglio 2019</b> Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Fitofarmaci	Pagina 2 di 51	

## 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, valore assegnato della concentrazione e deviazione standard .....	9
12. Ricevimento dei risultati .....	9
13. Verifica dell'omogeneità e della stabilità .....	11
14. Valori errori grossolani .....	15
15. Errori Quali-Quantitativi .....	37
16. Confronto con altri test .....	37
17. Statistica.....	40
18. Appelli o Reclami.....	45
19. Oggetti residui .....	45
20. Riferimenti .....	45


## Tabelle

Tabella 1: aspetti generali .....	6
Tabella 2: elenco dei laboratori .....	7
Tabella 3: valore assegnato della concentrazione e std dev 25% .....	9
Tabella 4: riassunto informazioni dai laboratori .....	9
Tabella 5: dati omogeneità.....	12
Tabella 6: verifica omogeneità .....	12
Tabella 7: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità.....	13
Tabella 8: verifica stabilità A.....	13
Tabella 9: verifica stabilità B.....	13
Tabella 10: risultati dai laboratori.....	14
Tabella 11: statistica risultati ricevuti dai laboratori.....	15
Tabella 12: risultati dietofencarb .....	16
Tabella 13: risultati foxim .....	19
Tabella 14: risultati isoprocarb .....	22
Tabella 15: risultati linuron .....	25
Tabella 16: risultati metobromuron .....	28
Tabella 17: risultati zoxamide.....	31
Tabella 18: rappresentazione risultati attraverso z-score .....	34
Tabella 19: riassunto giudizi.....	34
Tabella 20: $AZ^2$ .....	35
Tabella 21: Falsi positivi .....	37
Tabella 22: dettaglio risultati SSZ e $AZ^2$ .....	38

	Elaborato Finale PT	<b>Revisione 1 del 12 luglio 2019</b> Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Fitofarmaci	Pagina 4 di 51	

## Grafici

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

	Elaborato Finale PT	<b>Revisione 1 del 12 luglio 2019</b> Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Fitofarmaci	Pagina 5 di 51	

## 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.

A tal proposito si evidenzia che ARPAE sta attuando il percorso per conseguire l'accreditamento degli organizzatori di circuiti di prove valutative interlaboratorio, nel rispetto della norma UNI CEI ISO/IEC 17043:2010, che 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, quale strumento di verifica oggettiva del lavoro svolto.

	Elaborato Finale PT	<b>Revisione 1 del 12 luglio 2019</b> Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Fitofarmaci	Pagina 6 di 51	

**Tabella 1: aspetti generali**

<i>Data di preparazione del test</i>	23/01/2019
<i>Data di consegna al corriere per la spedizione ai laboratori</i>	11/03/2019
<i>Corriere utilizzato</i>	Traser
<i>Campioni (incrementati e bianco) conservati con</i>	ghiaccio secco
<i>Numero campioni incrementati preparati</i>	73
<i>Numero campioni bianchi</i>	78
<i>Numero laboratori cui è stato inviato il test</i>	46
<i>Numero laboratori che hanno fornito risultati</i>	44 pari al 96%
<i>Elenco dei laboratori che hanno partecipato al test</i>	Tabella 2: elenco dei laboratori
<i>Matrice utilizzata</i>	zucche
<i>Numero dei sostanze attive nel test</i>	6
<i>Descrizione sostanze attive</i>	dietofencarb, foxim, isoprocarb, linuron, metobromuron, zoxamide
<i>Livello di concentrazione</i>	Tabella 3: valore assegnato della concentrazione

Nel mese di Gennaio 2019 è stato preparato il primo test sui prodotti fitosanitari dell'anno 2019. Il test è stato inviato a 46 laboratori di cui alla Tabella 2: elenco dei laboratori

**Tabella 2: elenco dei laboratori**

ADESUD	ECOCONTROL SUD
AGRIBIOECO	EOS
AGRIPARADIGMA RA	EPTANORD
AGRIPARADIGMA SR	EUROFINS
AGROBIOLAB	EUROLAB
AGROLAB ITALIA ex R&C LAB	EUROQUALITY LAB
ALPHA ECOLOGIA	FLORAMO
ALS ITALIA (ex LEOCHIMICA)	FRUTTAGEL
ANALISIS	GE.PRO.TER.
BONASSISA	GREIT
BONDUELLE FRESCO ITALIA	LA LINEA VERDE
BUCCIARELLI LABORATORIO	LABCAM
CADIR LAB	LABORATORIO GIUSTO
CAMPOVERDE	LABORATORIO REI
CENTRO ANALISI DR G. VECCHIO	MARINO
CHELAB PO	PH
CHELAB TV	SAMER c/o C.C.I.A.A. DI BA
CHEMISERVICE	SECURITY AND QUALITY
CHEMSERVICE	SIALAB
CHI.BI.LAB	SICURAL
CONSERVE ITALIA	SYNLAB
CONSORZIO GLOBAL QUALITY MOFLAB	VASSANELLILAB
D'ANIELLO	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: zucche. 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

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", pari a 8 kg di matrice; una quantità uguale viene destinata per la preparazione dei "campioni bianchi".

	Elaborato Finale PT	<b>Revisione 1 del 12 luglio 2019</b> Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Fitofarmaci	Pagina 8 di 51	

## 5. Preparazione del bianco e relativo codice

All' aliquota di matrice destinata alla preparazione del bianco, senza alcuna presenza delle molecole interessate al test, è stato addizionato di 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 ZUCCHE, codice 1S19.

## 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 6: verifica omogeneità, Tabella 7: 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 ZUCCHE, codice test 1S19.

## 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 11/03/2019. 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. 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 e la deviazione standard utilizzata per il calcolo degli z-score pari al 25% del valore assegnato.

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

**Tabella 3: valore assegnato della concentrazione e std dev 25%**

<i>parametri</i>	<i>media robusta (mg/kg)</i>	<i>std dev 25%</i>
Dietofencarb	0.0485	<b>0.0121</b>
Foxim	0.0737	<b>0.0185</b>
Isoprocarb	0.0179	<b>0.00448</b>
Linuron	0.132	<b>0.0329</b>
Metobromuron	0.191	<b>0.0476</b>
Zoxamide	0.105	<b>0.0264</b>

## 12. Ricevimento dei risultati

In conformità al punto 4.6.1.2 della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010 è stata individuata una data univoca per la consegna dei risultati. Per il 1S19 Fitofarmaci è stata individuata come dead line il 12/04/2019 ore 14.00.

Come stabilito nella I40441/PT "Piano statistico prove valutative interlaboratorio", tali dati sono stati inseriti direttamente dai partecipanti utilizzando Fogli di Google appositamente predisposti per ogni partecipante in base al proprio codice identificativo. 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. Tale informazione è riassumibile nella Tabella 4: 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 4: 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	46				
			< 24	15	33
ottimo	38	83	24	20	43
buono	2	4	48	5	11
scarso	0		72	0	0
Dato non fornito	6	13	> 72	0	0
			Dato non fornito	6	13
Moduli	46	100	Risultati	46	100

*Legenda:*

### - Invio campioni al Laboratorio

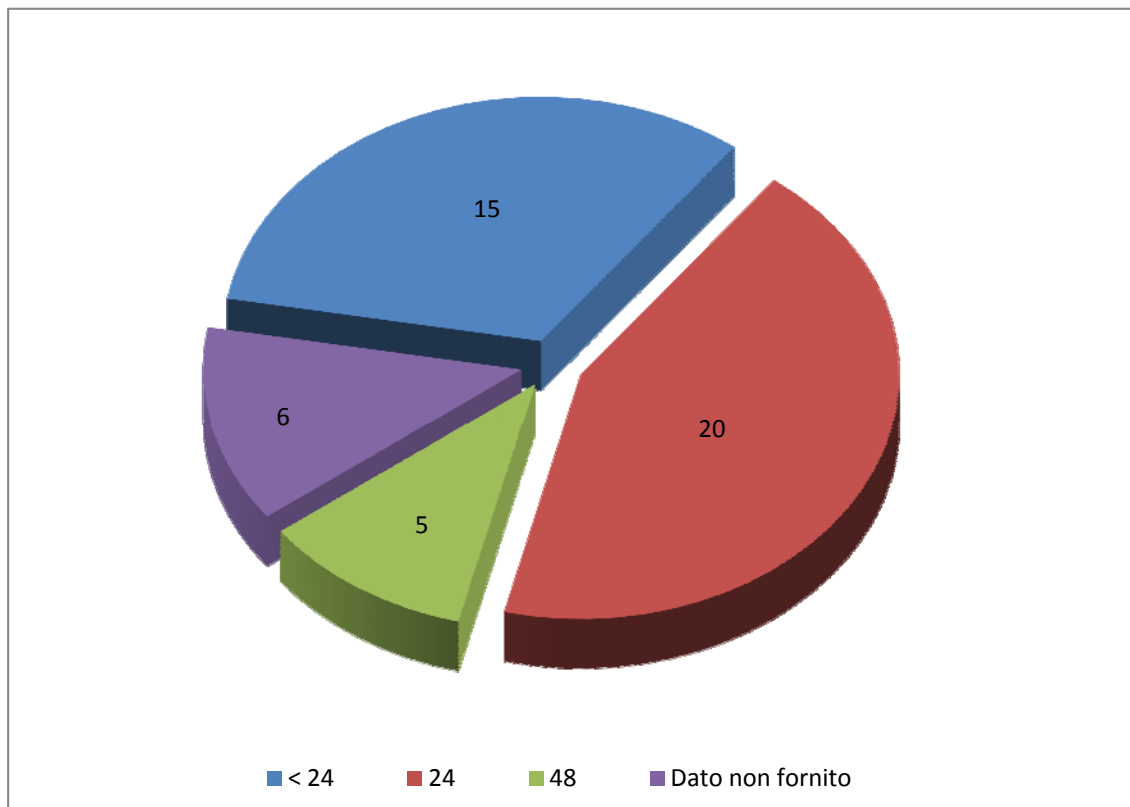
- ✓ n° = numero di laboratori che hanno ricevuto il campione con lo stato all'arrivo indicato
- ✓ % = numero di laboratori che hanno ricevuto il campione con lo stato all'arrivo indicato, espresso in percentuale rispetto al numero di campioni inviati
- ✓ stato all'arrivo = condizioni di conservazione 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

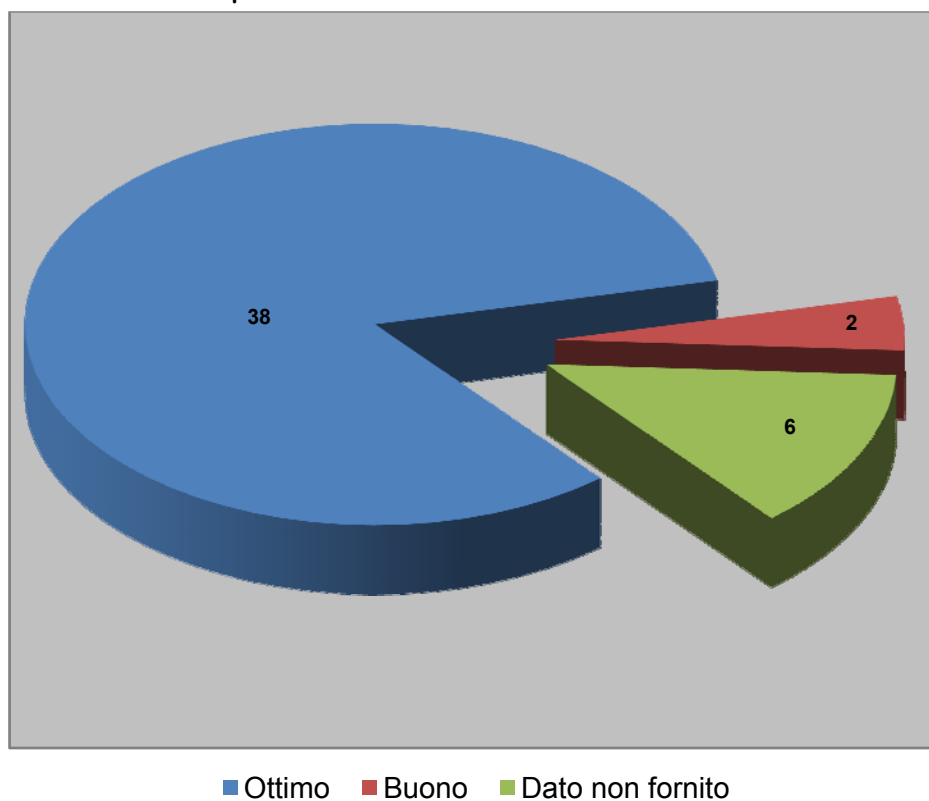
- ✓ ore = numero di ore impiegate per consegnare i campioni presso i laboratori.
- ✓ n° = numero dei laboratori che hanno ricevuto il test nelle ore indicate

- ✓ % = numero dei laboratori che hanno ricevuto il test nelle ore indicatei, espresso in percentuale rispetto al numero di campioni inviati.

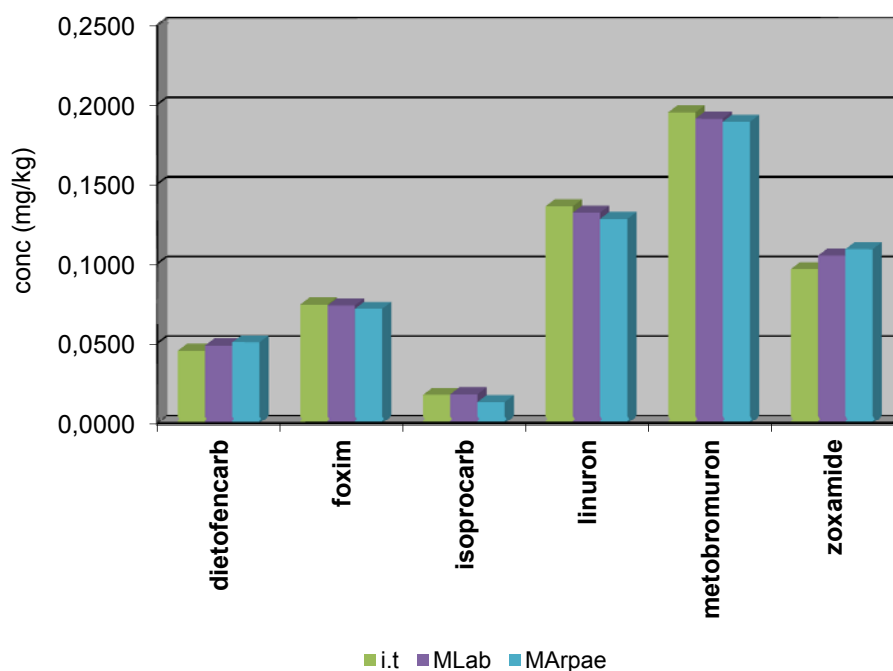
**Grafico 1: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore**



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



**Grafico 3: confronto medie e incremento teorico**



### 13. 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 5: dati omogeneità**

Descrizione p.a.	dietofencarb	foxim	isoprocarb	linuron	metobromuron	zoxamide
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	<i>0.0452</i>	<i>0.0743</i>	<i>0.0175</i>	<i>0.136</i>	<i>0.195</i>	<i>0.0965</i>
ripet. 1.1	0.0532	0.0747	0.0134	0.129	0.190	0.125
ripet. 1.2	0.0502	0.0717	0.0134	0.130	0.192	0.112
ripet. 1.3	0.0588	0.0736	0.0138	0.122	0.191	0.107
ripet. 1.4	0.0532	0.0774	0.0135	0.131	0.196	0.106
ripet. 1.5	0.0509	0.0702	0.0127	0.131	0.192	0.100
ripet. 1.6	0.0507	0.0666	0.0124	0.130	0.186	0.126
ripet. 1.7	0.0536	0.0734	0.0131	0.127	0.187	0.111
ripet. 1.8	0.0458	0.0708	0.0128	0.135	0.186	0.105
ripet. 1.9	0.0498	0.0709	0.0126	0.130	0.188	0.104
ripet. 1.10	0.0533	0.0716	0.0131	0.125	0.194	0.105
ripet. 2.1	0.0511	0.0837	0.0135	0.134	0.190	0.114
ripet. 2.2	0.0498	0.0699	0.0130	0.122	0.188	0.102
ripet. 2.3	0.0469	0.0725	0.0129	0.130	0.194	0.108
ripet. 2.4	0.0513	0.0674	0.0130	0.120	0.189	0.102
ripet. 2.5	0.0517	0.0698	0.0134	0.132	0.187	0.116
ripet. 2.6	0.0459	0.0697	0.0127	0.128	0.181	0.106
ripet. 2.7	0.0485	0.0715	0.0127	0.124	0.190	0.104
ripet. 2.8	0.0488	0.0686	0.0130	0.122	0.187	0.104
ripet. 2.9	0.0477	0.0676	0.0130	0.124	0.192	0.109
ripet. 2.10	0.0497	0.0690	0.0121	0.128	0.187	0.117

**Tabella 6: verifica omogeneità**

Descrizione s.a.	dietofencarb	foxim	isoprocarb	linuron	metobromuron	zoxamide
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	<i>0.0452</i>	<i>0.0743</i>	<i>0.0175</i>	<i>0.136</i>	<i>0.195</i>	<i>0.0965</i>
Media ARPAE ( $M_{arpae}$ )	0.0505	0.0715	0.0130	0.1276	0.189	0.109
Mediana ( $m_{arpae}$ )	0.0505	0.0709	0.0130	0.1285	0.189	0.107
num. misure (n)	20	20	20	20	20	20
gradi di libertà (gdl)	19	19	19	19	19	19
valore minimo ( $vm_{arpae}$ )	0.046	0.067	0.0121	0.1197	0.1812	0.100
valore massimo ( $VM_{arpae}$ )	0.059	0.084	0.0138	0.1350	0.1964	0.126
$ds_{arpae}$	0.0031	0.0039	0.00043	0.0043	0.004	0.007
dev. std. media ( $Sm_{arpae}$ )	0.0007	0.0009	0.00010	0.00096	0.0008	0.0016
Varianza	9.31E-06	1.51E-05	1.82E-07	1.83E-05	1.29E-05	5.23E-05
Giustezza ( $Giu_{arpae}$ )	5.38E-03	-2.80E-03	-4.50E-03	-8.09E-03	-5.56E-03	1.26E-02

**Tabella 7: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità**

Descrizione s.a.	dietofencarb	foxim	isoprocarb	linuron	metobromuron	zoxamide
ds della media delle due ripetizioni	0.00187	0.00313	0.000310	0.00219	0.00278	0.00498
$S_w$	0.00337	0.00333	0.000417	0.00511	0.00325	0.00740
$S_s$	0.00E+00	2.05E-03	9.54E-05	0.00E+00	1.56E-03	0.00E+00
$\sigma_{omo}$	0.00758	0.0107	0.00195	0.0191	0.0284	0.0164
Valore di controllo $0.3 \sigma_{omo}$	0.00227	0.00322	0.000585	0.00574	0.00852	0.00491
$S_s \leq 0.3 \sigma_{omo}$	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass

Legenda:

$S_w$  : scarto tipo fra le due prove dello stesso campione

$S_s$  : scarto tipo fra le prove delle ripetizioni dei campioni

$\sigma_{omo}$  : deviazione standard delle prove di omogeneità

**Tabella 8: verifica stabilità A**

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 2 1a analisi campione 3	giorno 2 2a analisi campione 4	MEDIA 2	(M2-M1)	$\sigma$	giudizio
dietofencarb	0.0554	0.0572	0.0563	0.0539	0.0516	0.0528	0.0036	0.0121	Pass
foxim	0.0907	0.0890	0.0899	0.0850	0.0842	0.0846	0.005	0.0185	Pass
isoprocarb	0.0129	0.0130	0.0130	0.0134	0.0130	0.0132	0.000	0.0045	Pass
linuron	0.145	0.149	0.147	0.133	0.142	0.138	0.0095	0.0329	Pass
metobromuron	0.190	0.195	0.193	0.181	0.183	0.182	0.0105	0.0476	Pass
zoxamide	0.116	0.102	0.109	0.118	0.103	0.111	0.0015	0.0264	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

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

**Tabella 9: verifica stabilità B**

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 3 1a analisi campione 5	giorno 3 2a analisi campione 6	MEDIA 2	(M2-M1)	$\sigma$	giudizio
dietofencarb	0.0554	0.0572	0.0563	0.0525	0.0530	0.0528	0.0036	0.0121	Pass
foxim	0.0907	0.0890	0.090	0.0848	0.0840	0.0844	0.0055	0.0185	Pass
isoprocarb	0.0129	0.0130	0.013	0.0139	0.0142	0.0141	0.001	0.0045	Pass
linuron	0.145	0.149	0.147	0.139	0.136	0.138	0.0095	0.0329	Pass
metobromuron	0.190	0.195	0.193	0.186	0.193	0.190	0.0030	0.0476	Pass
zoxamide	0.116	0.102	0.109	0.094	0.109	0.101	0.0076	0.0264	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

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

**Tabella 10: risultati dai laboratori**

Descrizione p.a. <i>incremento teorico (mg/kg)</i>	dietofencarb 0.0452	foxim 0.0743	isoprocarb 0.0175	linuron 0.136	metobromuron 0.195	zoxamide 0.0965
89	0.039	ND	0.022	0.132	0.227	0.103
123	0.04	0.073	0.018	0.122	0.17	0.09
134	0.049	0.073	0.017	0.138	0.205	0.101
146	ND	ND	ND	0.135	0.200	0.100
160	0.056	0.095	0.020	0.130	0.210	0.110
163	0.050	0.089	0.020	0.139	0.206	0.113
165	0.03	0.061	0.012	0.086	0.126	0.072
168	ND	ND	ND	0.133	0.216	ND
178	0.057	0.065	0.015	0.130	0.212	0.105
185	0.04	0.06	0.02	0.1	0.17	0.1
197	0.05	0.077	ND	0.131	0.193	0.096
228	0.045	0.073	0.015	0.120	0.17	0.094
234	0.0495	ND	ND	0.134	0.191	0.111
275	0.052	0.07	0.015	0.122	0.18	0.104
277	0.0487	ND	ND	0.138	0.191	ND
291	0.048	0.067	0.016	0.12	0.185	0.087
323	0.048	0.084	0.016	0.119	0.184	0.085
366	0.053	0.085	0.018	0.14	0.190	0.11
369	0.046	0.061	0.012	0.122	0.156	0.0840
376	0.064	0.082	0.022	0.14	0.22	0.096
461	0.042	ND	ND	0.133	0.180	0.103
465	0.059	0.094	ND	0.161	0.158	0.109
485	0.045	0.068	0.014	0.122	0.181	0.098
490	ND	ND	0.034	0.15	ND	ND
571	0.042	0.064	0.014	0.118	0.179	0.118
583	0.055	0.0763	0.038	0.135	0.205	0.138
594						
598	0.051	0.09	0.017	0.13	0.195	0.105
647	ND	ND	ND	0.134	0.213	ND
655	0.076	ND	ND	0.147	0.224	0.136
663	0.045	0.070	0.019	0.130	0.175	0.110
673						
724	0.05	0.06	0.017	0.135	0.171	0.105
727	0.046	0.065	0.016	0.125	0.190	0.109
728	0.049	0.067	0.0192	0.14	0.196	0.105
731	0.057	0.095	0.022	0.156	0.214	0.119
755	ND	ND	ND	0.155	0.213	ND
765	0.050	0.068	0.016	0.133	0.180	0.096
775	0.0400	0.065	NR	0.105	0.155	0.07
801	0.045	0.085	0.019	0.126	0.174	0.129
828	0.037	0.070	0.017	0.112	0.178	0.118
837	0.0655	0.116	0.0221	0.158	0.215	0.130
867	0.036	ND	ND	0.116	0.157	0.102
901	0.052	0.07	0.02	0.156	0.218	0.128
946	0.043	0.075	0.016	0.12	0.18	0.110
960	0.055	0.061	0.02	0.146	0.213	0.117

#### 14. Valori errori grossolani

Non sono presenti valori corrispondenti ad errori grossolani.

**Tabella 11: statistica risultati ricevuti dai laboratori**

<i>Statistica</i>	dietofencarb	foxim	isoprocarb	linuron	metobromuron	zoxamide
<i>i.t. (mg/kg)</i>	0.0452	0.0743	0.0175	0.136	0.195	0.0965
Media Robusta	0.0485	0.0737	0.0179	0.132	0.191	0.105
Mediana ( $m_{Lab}$ )	0.0490	0.0700	0.0175	0.133	0.190	0.105
num. misure (n)	39	33	32	44	43	39
gradi di libertà (gdl)	38	32	31	43	42	38
n° lab. con nr	0	0	1	0	0	0
n° lab. con nd	5	11	11	0	1	5
valore minimo ( $vm_{Lab}$ )	0.0300	0.0600	0.0120	0.086	0.126	0.070
valore massimo ( $VM_{Lab}$ )	0.0760	0.1160	0.0384	0.161	0.227	0.138
ds robusta	0.00680	0.0116	0.00350	0.0137	0.0234	0.0127
std dev 25%	1.21E-02	1.84E-02	4.48E-03	3.30E-02	4.78E-02	2.63E-02
dev. std. media ( $Sm_{Lab}$ )	1.39E-03	2.26E-03	9.52E-04	2.31E-03	3.40E-03	2.45E-03
Varianza	7.51E-05	1.69E-04	2.90E-05	2.35E-04	4.97E-04	2.34E-04
Giustezza ( $Giu_{Lab}$ )	3.24E-03	-2.67E-04	4.39E-04	-4.03E-03	-4.43E-03	9.05E-03

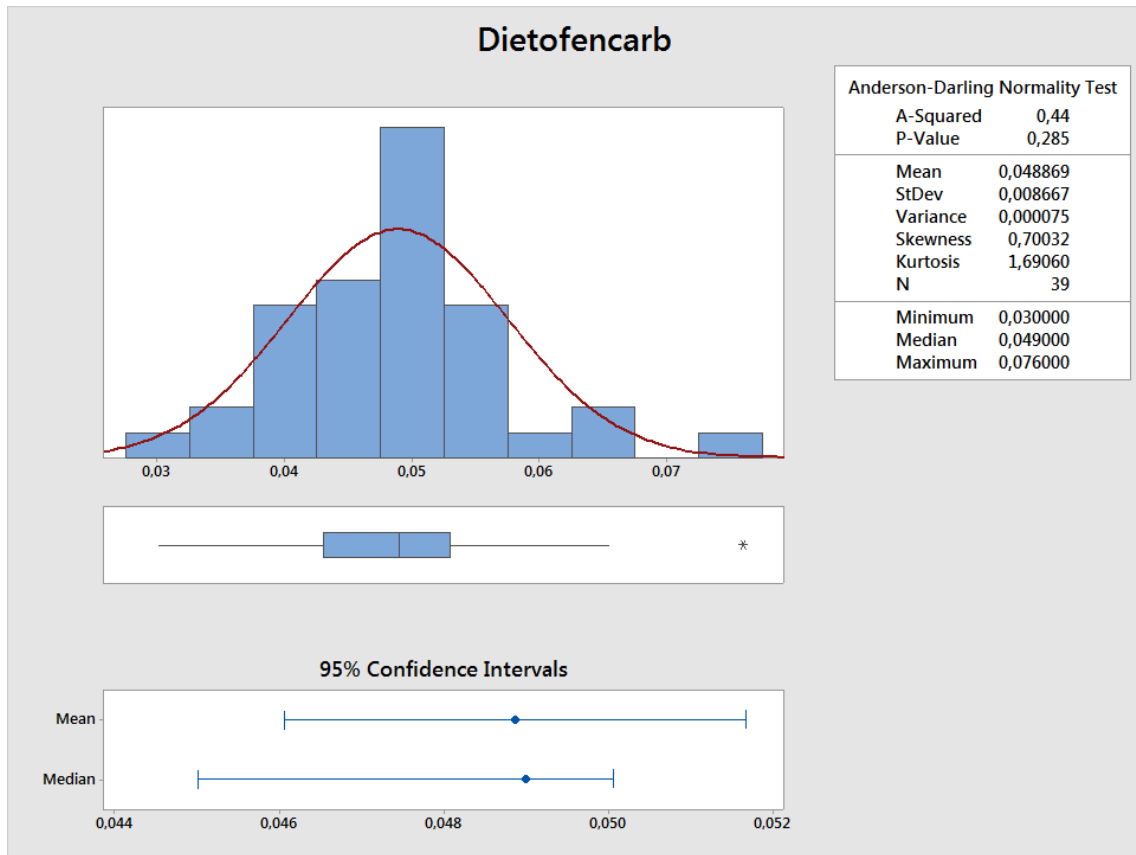
## Analisi statistica dei dati per parametro

**Tabella 12: risultati dietofencarb**

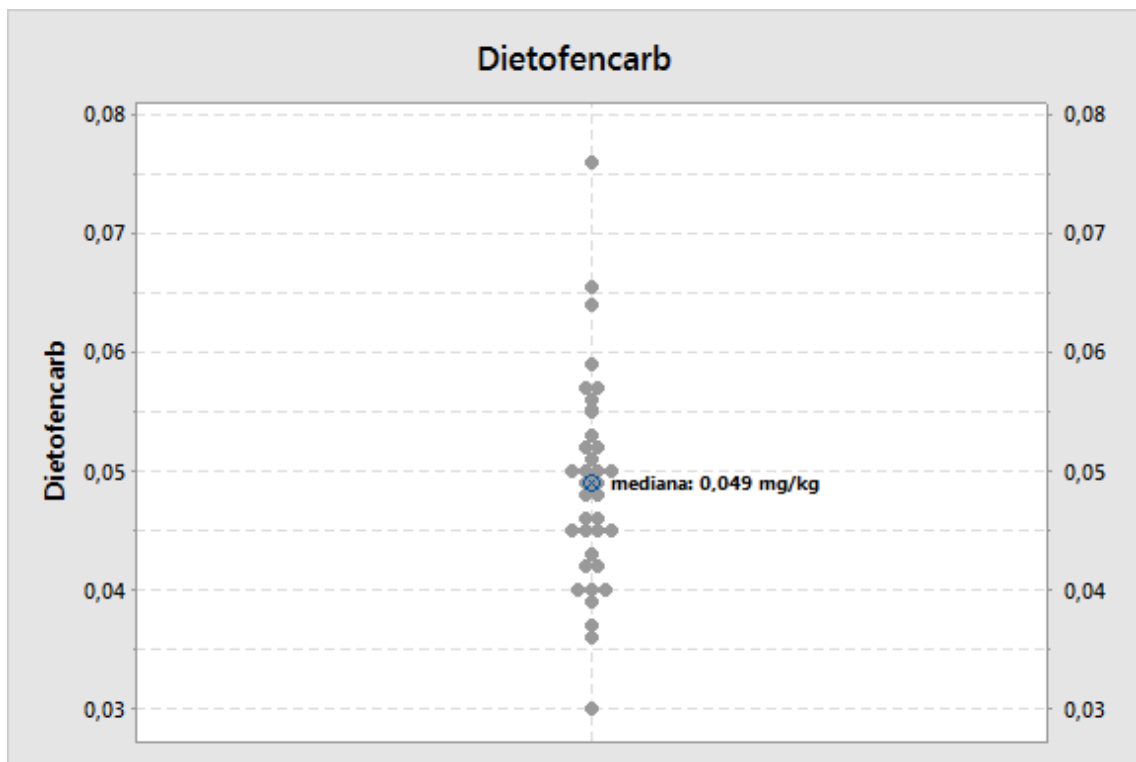
codice laboratorio	Dietofencarb
89	0.039
123	0.04
134	0.049
146	ND
160	0.056
163	0.050
165	0.03
168	ND
178	0.057
185	0.04
197	0.05
228	0.045
234	0.0495
275	0.052
277	0.0487
291	0.048
323	0.048
366	0.053
369	0.046
376	0.064
461	0.042
465	0.059
485	0.045
490	ND
571	0.042
583	0.055
594	
598	0.051
647	ND
655	0.076
663	0.045
673	
724	0.05
727	0.046
728	0.049
731	0.057
755	ND
765	0.050
775	0.0400
801	0.045
828	0.037
837	0.0655
867	0.036
901	0.052
946	0.043
960	0.055



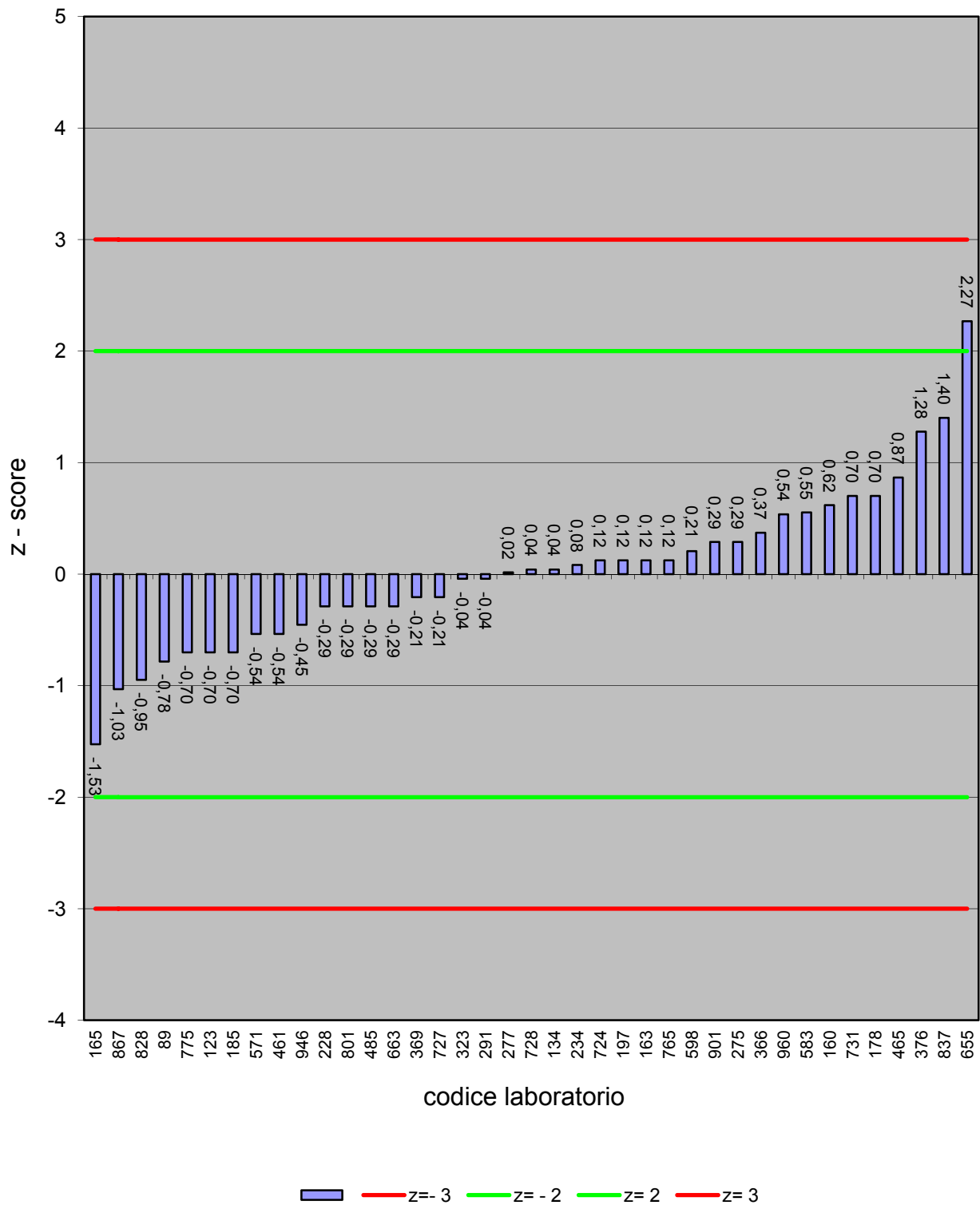
**Grafico 4: dietofencarb**



**Grafico 5: dietofencarb**



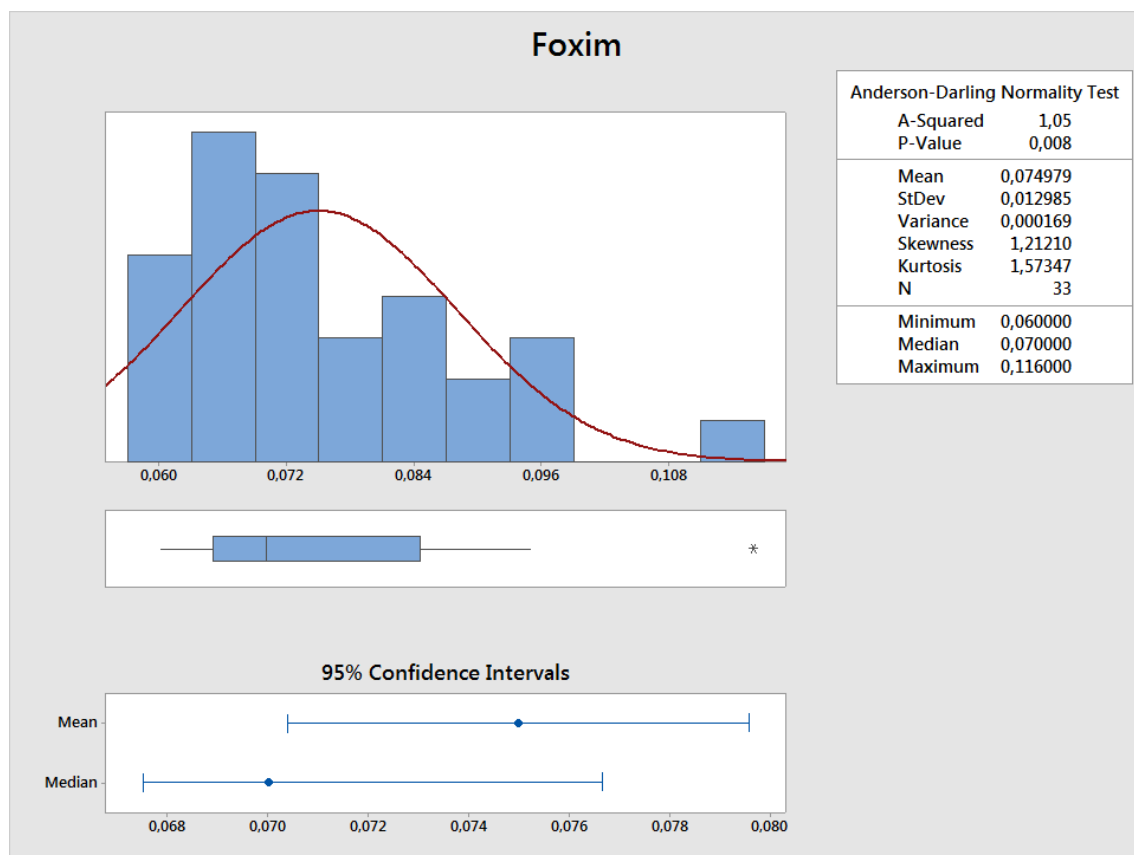
**Grafico 6: dietofencarb - z-score**



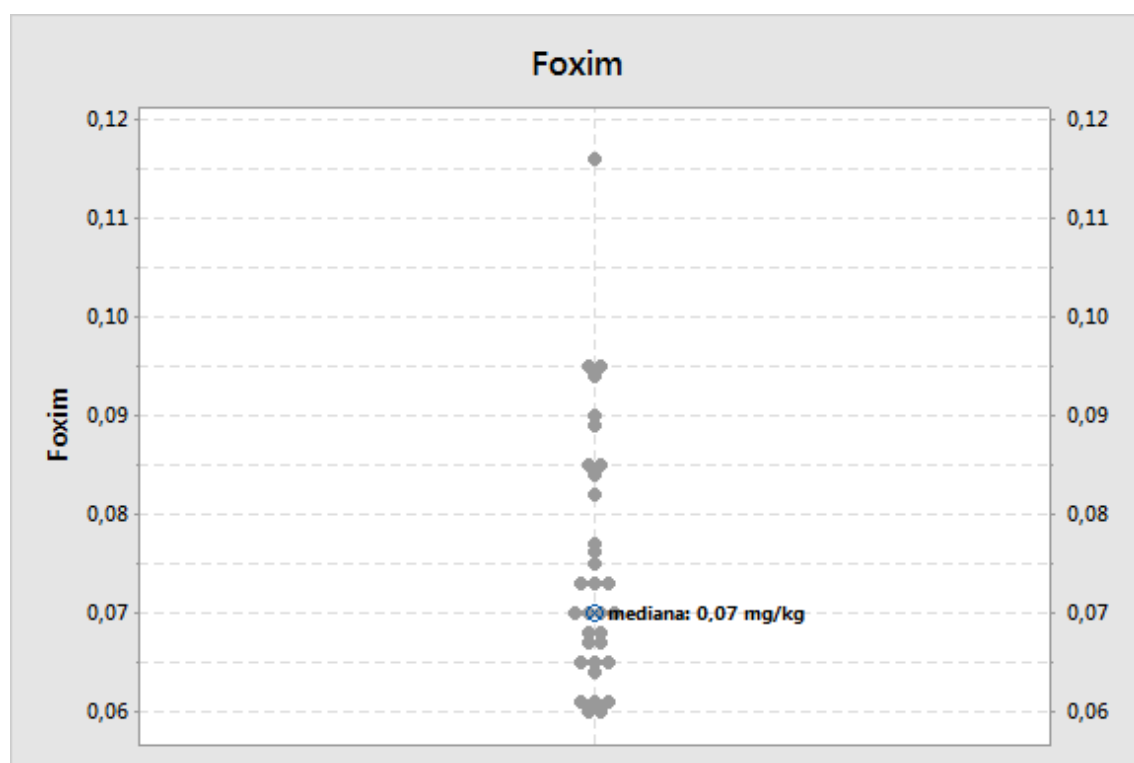
**Tabella 13: risultati foxim**

codice laboratorio	Foxim
89	ND
123	0.073
134	0.073
146	ND
160	0.095
163	0.089
165	0.061
168	ND
178	0.065
185	0.06
197	0.077
228	0.073
234	ND
275	0.07
277	ND
291	0.067
323	0.084
366	0.085
369	0.061
376	0.082
461	ND
465	0.094
485	0.068
490	ND
571	0.064
583	0.0763
594	
598	0.09
647	ND
655	ND
663	0.070
673	
724	0.06
727	0.065
728	0.067
731	0.095
755	ND
765	0.068
775	0.065
801	0.085
828	0.070
837	0.116
867	ND
901	0.07
946	0.075
960	0.061

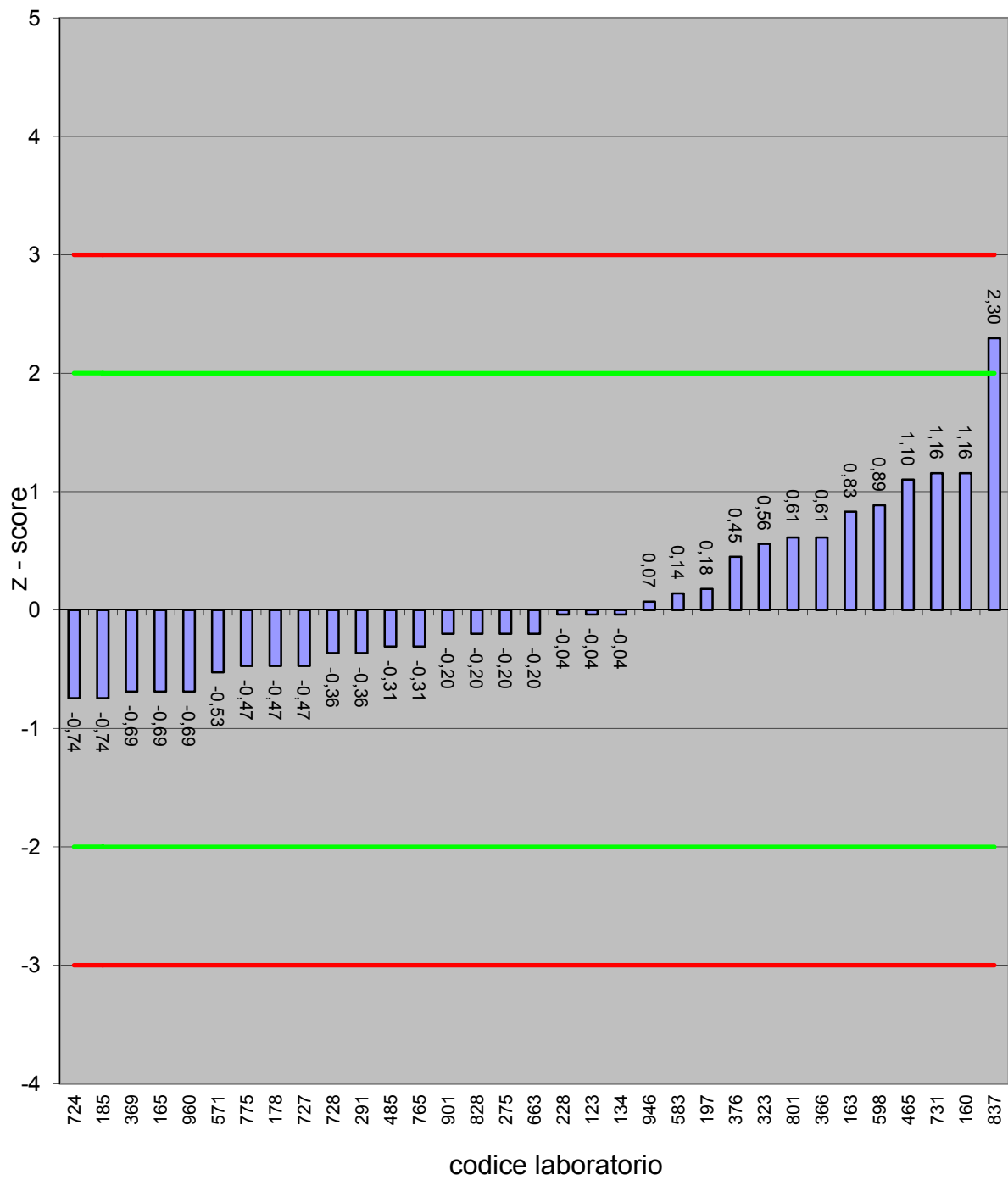
**Grafico 7: foxim**



**Grafico 8: foxim**



**Grafico 9: foxim - z-score**

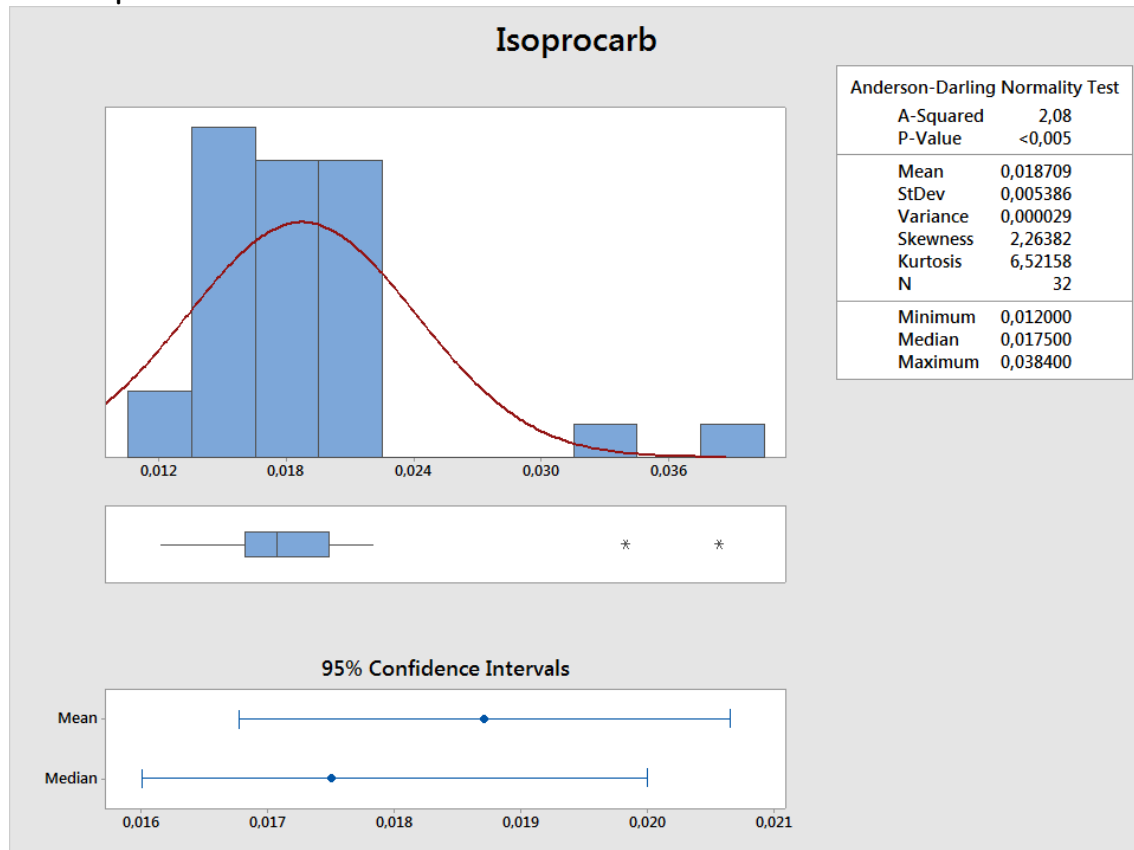


z=- 3
  z= - 2
  z= 2
  z= 3

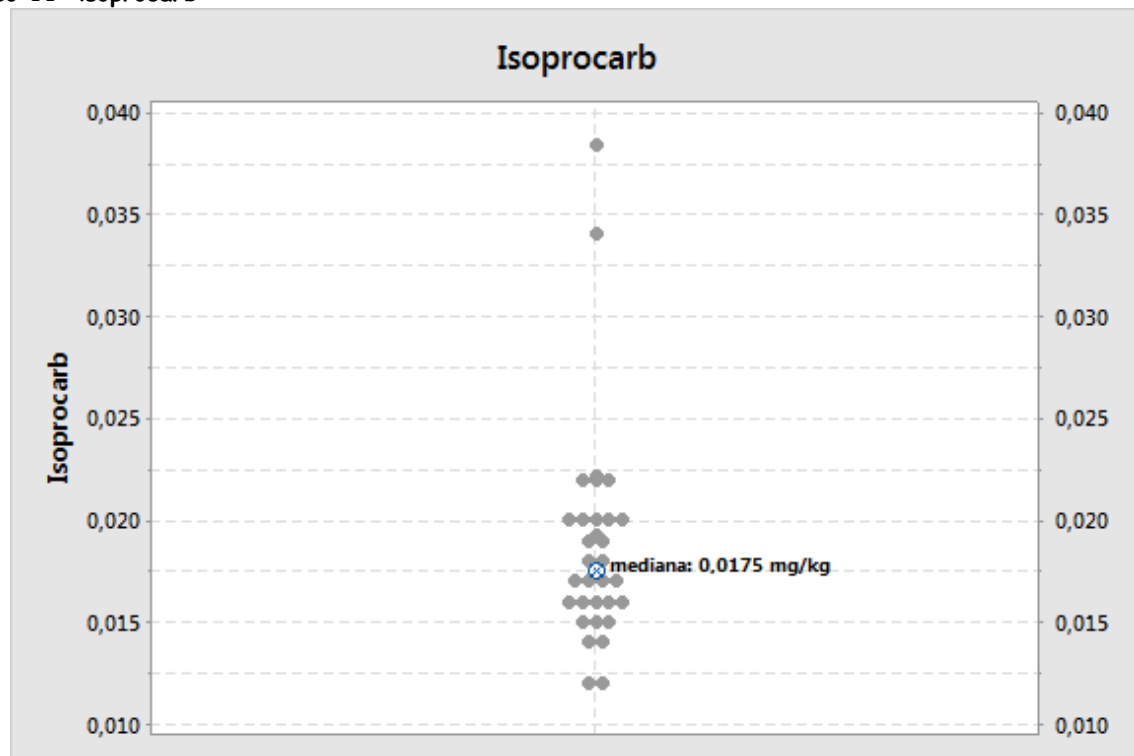
**Tabella 14: risultati isoprocarb**

codice laboratorio	Isoprocarb
89	0.022
123	0.018
134	0.017
146	ND
160	0.020
163	0.020
165	0.012
168	ND
178	0.015
185	0.02
197	ND
228	0.015
234	ND
275	0.015
277	ND
291	0.016
323	0.016
366	0.018
369	0.012
376	0.022
461	ND
465	ND
485	0.014
490	0.034
571	0.014
583	0.038
594	
598	0.017
647	ND
655	ND
663	0.019
673	
724	0.017
727	0.016
728	0.0192
731	0.022
755	ND
765	0.016
775	NR
801	0.019
828	0.017
837	0.0221
867	ND
901	0.02
946	0.016
960	0.02

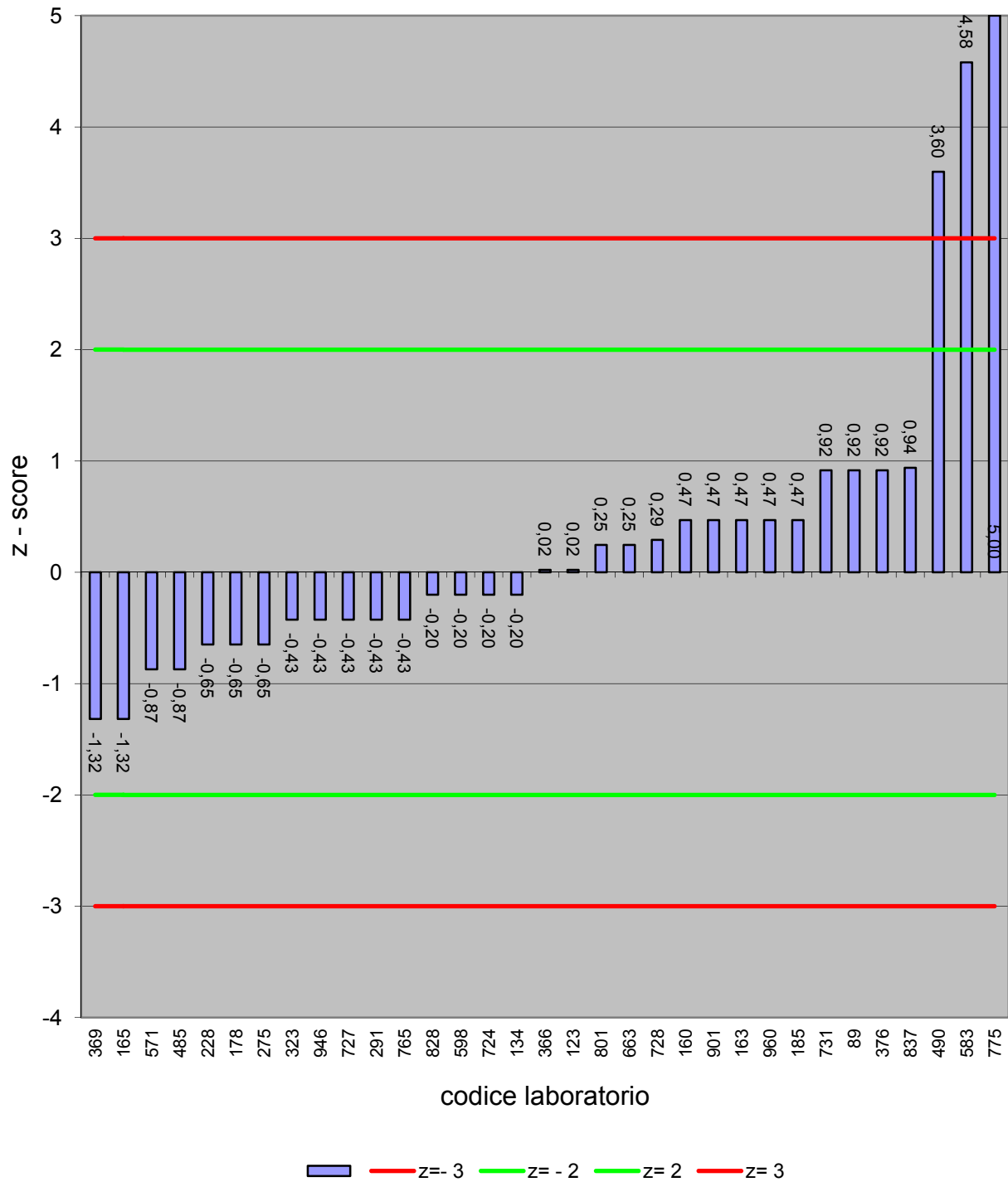
**Grafico 10: isoprocarb**



**Grafico 11: isoprocarb**



**Grafico 12: isoprocarb - z-score**

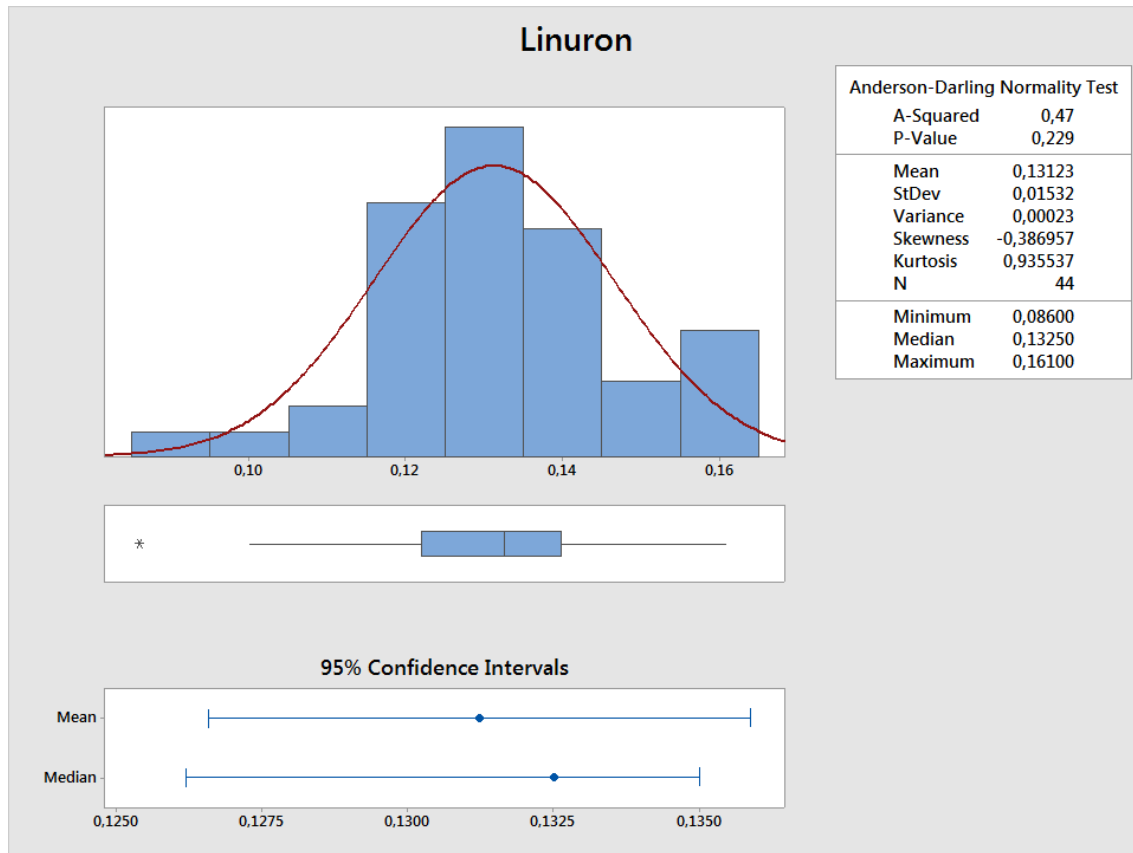




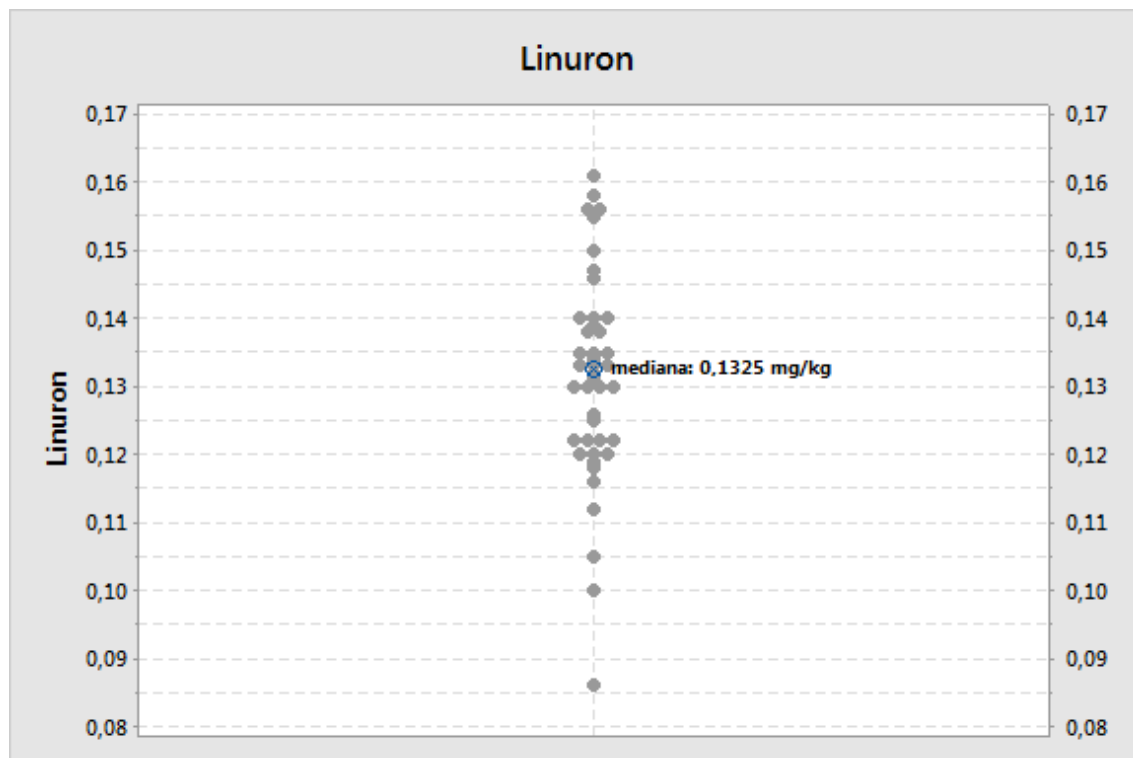
**Tabella 15: risultati linuron**

codice laboratorio	Linuron
89	0.132
123	0.122
134	0.138
146	0.135
160	0.130
163	0.139
165	0.086
168	0.133
178	0.130
185	0.1
197	0.131
228	0.120
234	0.134
275	0.122
277	0.138
291	0.12
323	0.119
366	0.14
369	0.122
376	0.14
461	0.133
465	0.161
485	0.122
490	0.15
571	0.118
583	0.135
594	
598	0.13
647	0.134
655	0.147
663	0.130
673	
724	0.135
727	0.125
728	0.14
731	0.156
755	0.155
765	0.133
775	0.105
801	0.126
828	0.112
837	0.158
867	0.116
901	0.156
946	0.12
960	0.146

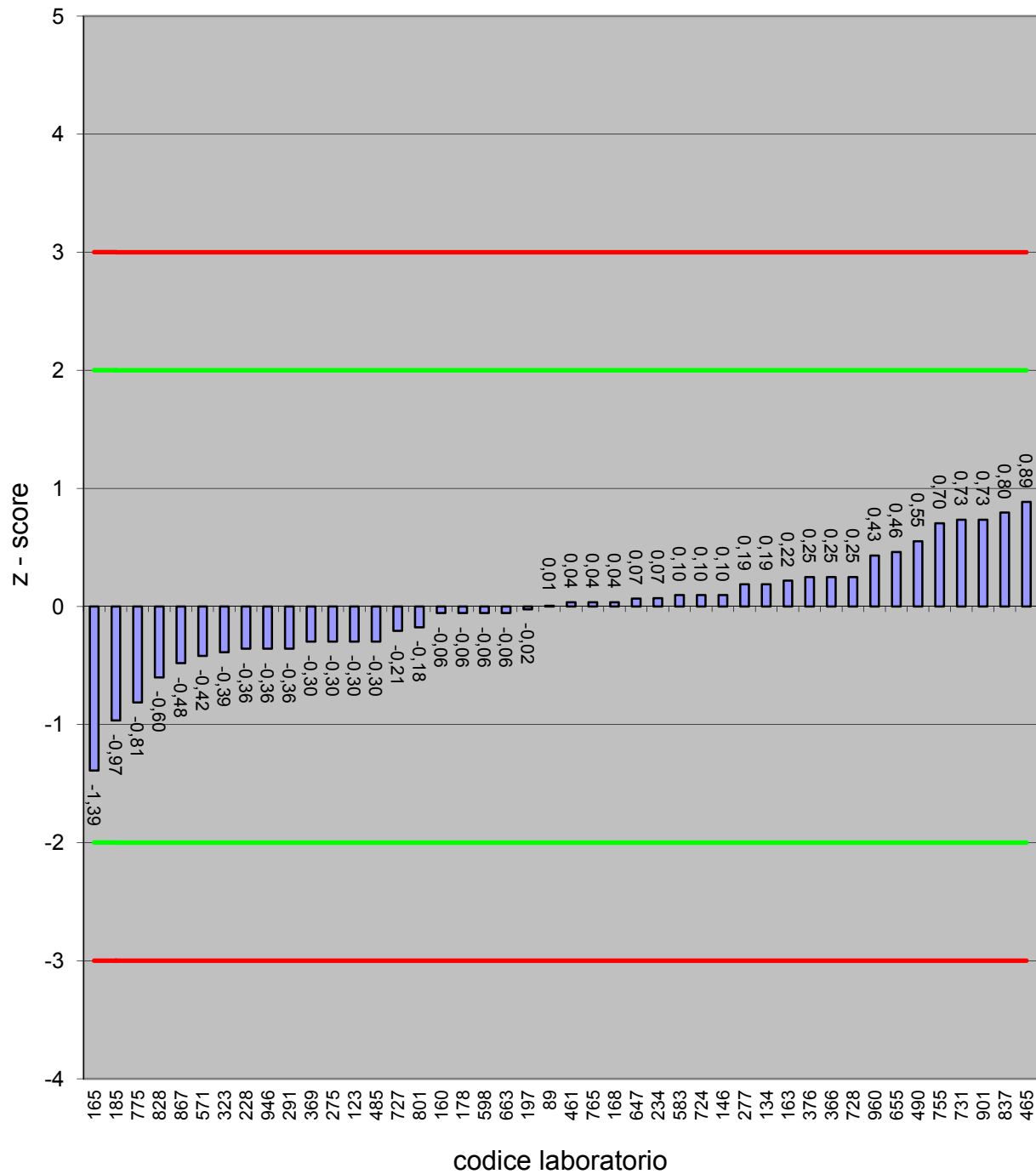
**Grafico 13: linuron**



**Grafico 14: linuron**



**Grafico 15: linuron - z-score**



■ z-score 
— z=- 3 
— z= - 2 
— z= 2 
— z= 3

**Tabella 16: risultati metobromuron**

codice laboratorio	Metobromuron
89	0.227
123	0.17
134	0.205
146	0.200
160	0.210
163	0.206
165	0.126
168	0.216
178	0.212
185	0.17
197	0.193
228	0.17
234	0.191
275	0.18
277	0.191
291	0.185
323	0.184
366	0.190
369	0.156
376	0.22
461	0.180
465	0.158
485	0.181
490	ND
571	0.179
583	0.205
594	
598	0.195
647	0.213
655	0.224
663	0.175
673	
724	0.171
727	0.190
728	0.196
731	0.214
755	0.213
765	0.180
775	0.155
801	0.174
828	0.178
837	0.215
867	0.157
901	0.218
946	0.18
960	0.213

Grafico 16: metobromuron

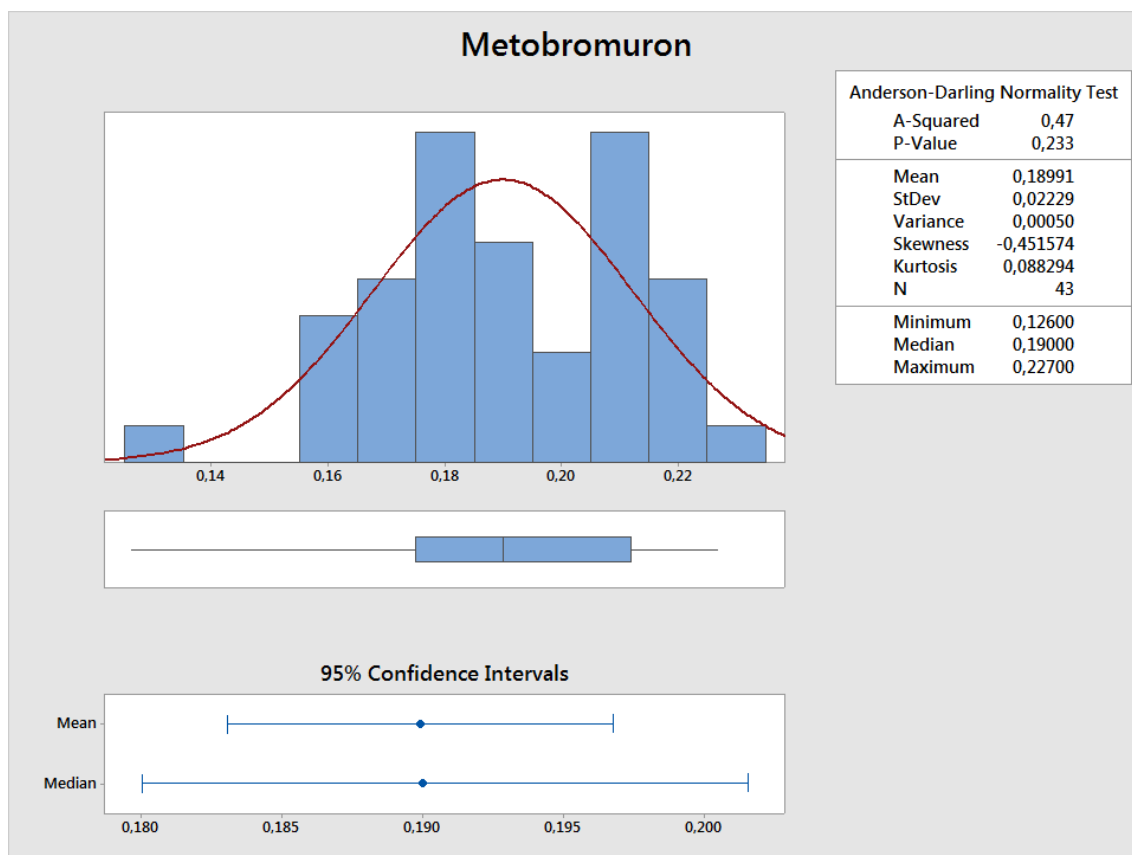
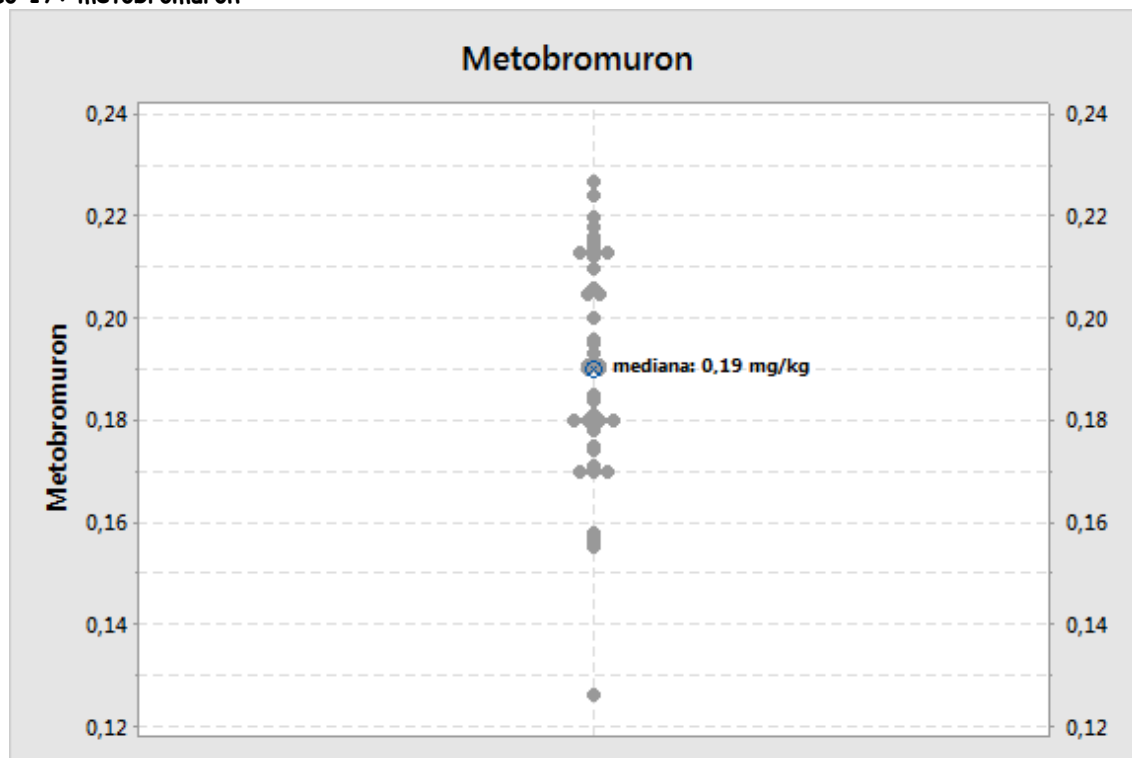
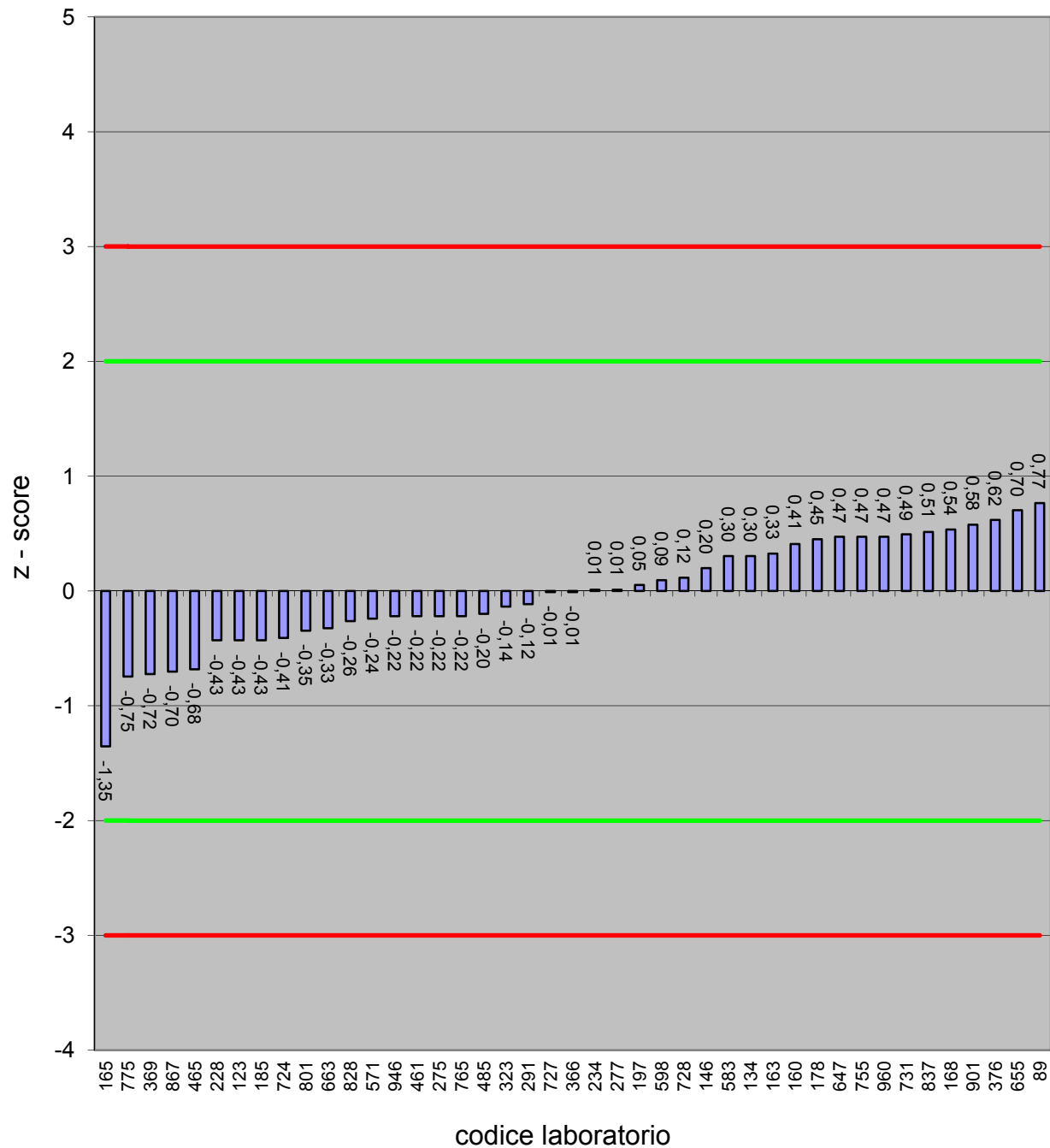


Grafico 17: metobromuron



**Grafico 18: metobromuron - z-score**



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

**Tabella 17: risultati zoxamide**

codice laboratorio	Zoxamide
89	0.103
123	0.09
134	0.101
146	0.100
160	0.110
163	0.113
165	0.072
168	ND
178	0.105
185	0.1
197	0.096
228	0.094
234	0.111
275	0.104
277	ND
291	0.087
323	0.085
366	0.11
369	0.0840
376	0.096
461	0.103
465	0.109
485	0.098
490	ND
571	0.118
583	0.138
594	
598	0.105
647	ND
655	0.136
663	0.110
673	
724	0.105
727	0.109
728	0.105
731	0.119
755	ND
765	0.096
775	0.07
801	0.129
828	0.118
837	0.130
867	0.102
901	0.128
946	0.110
960	0.117

Grafico 19: zoxamide

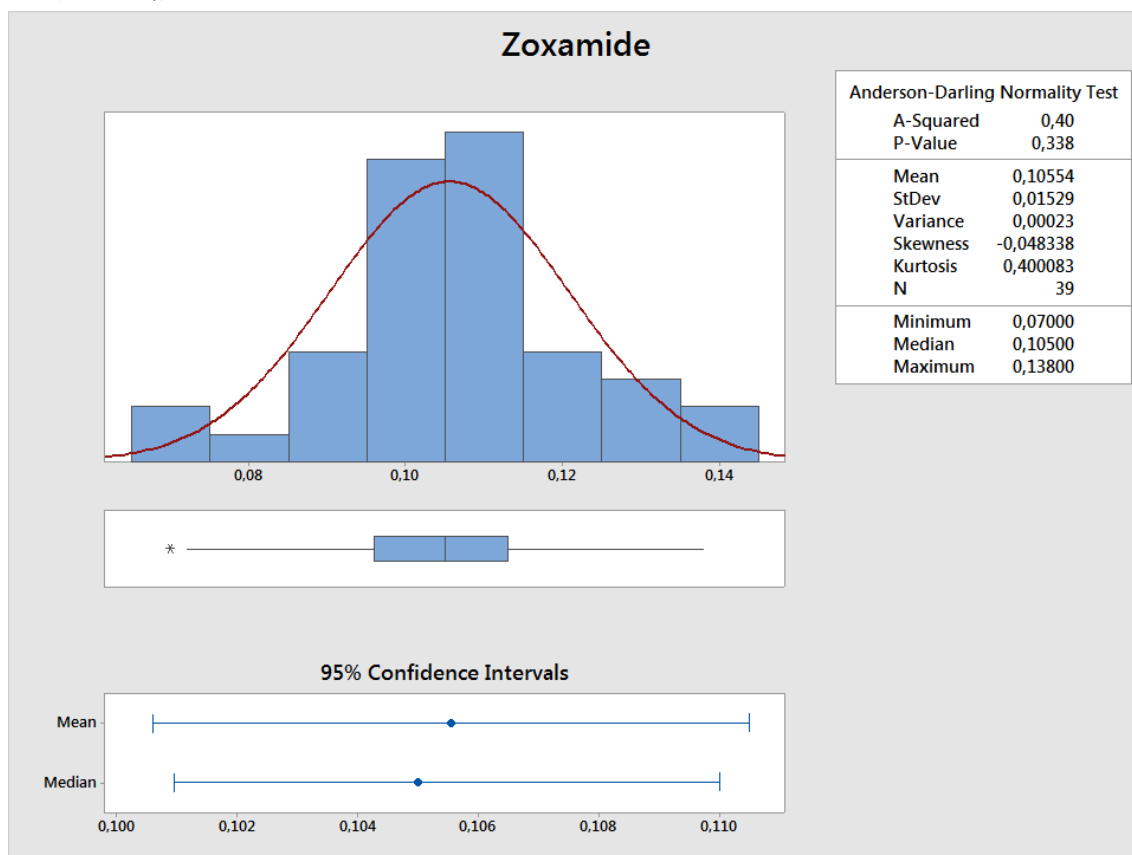
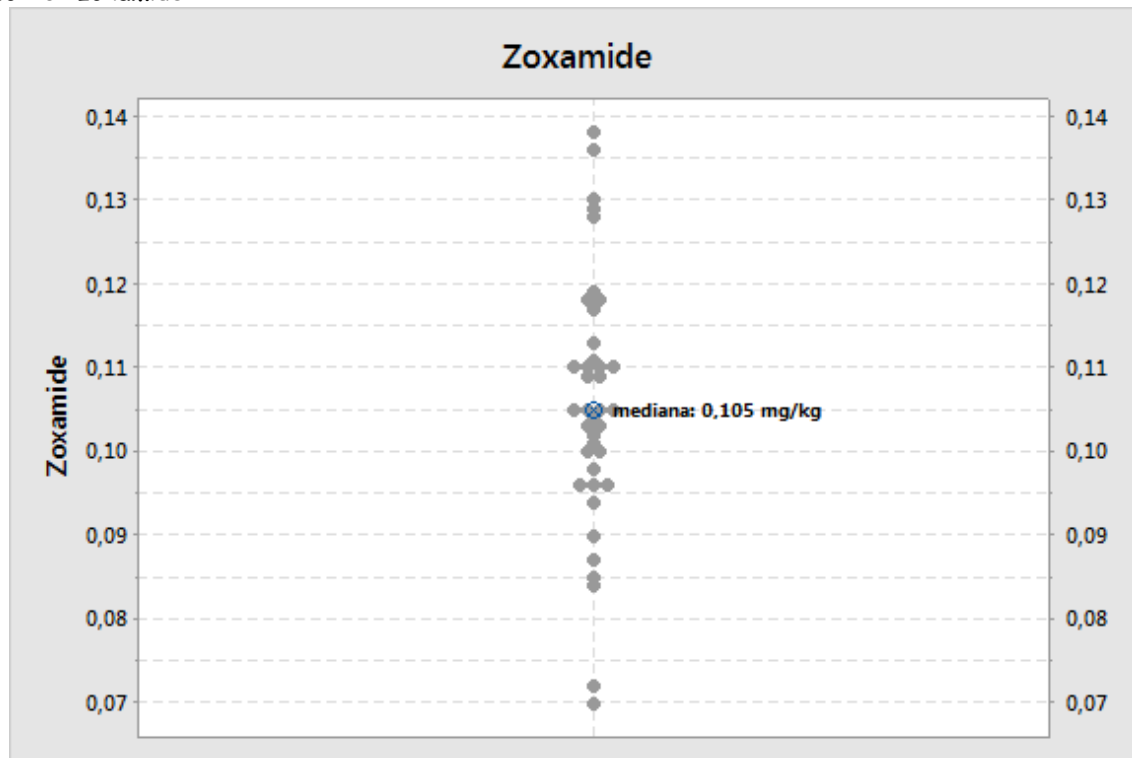
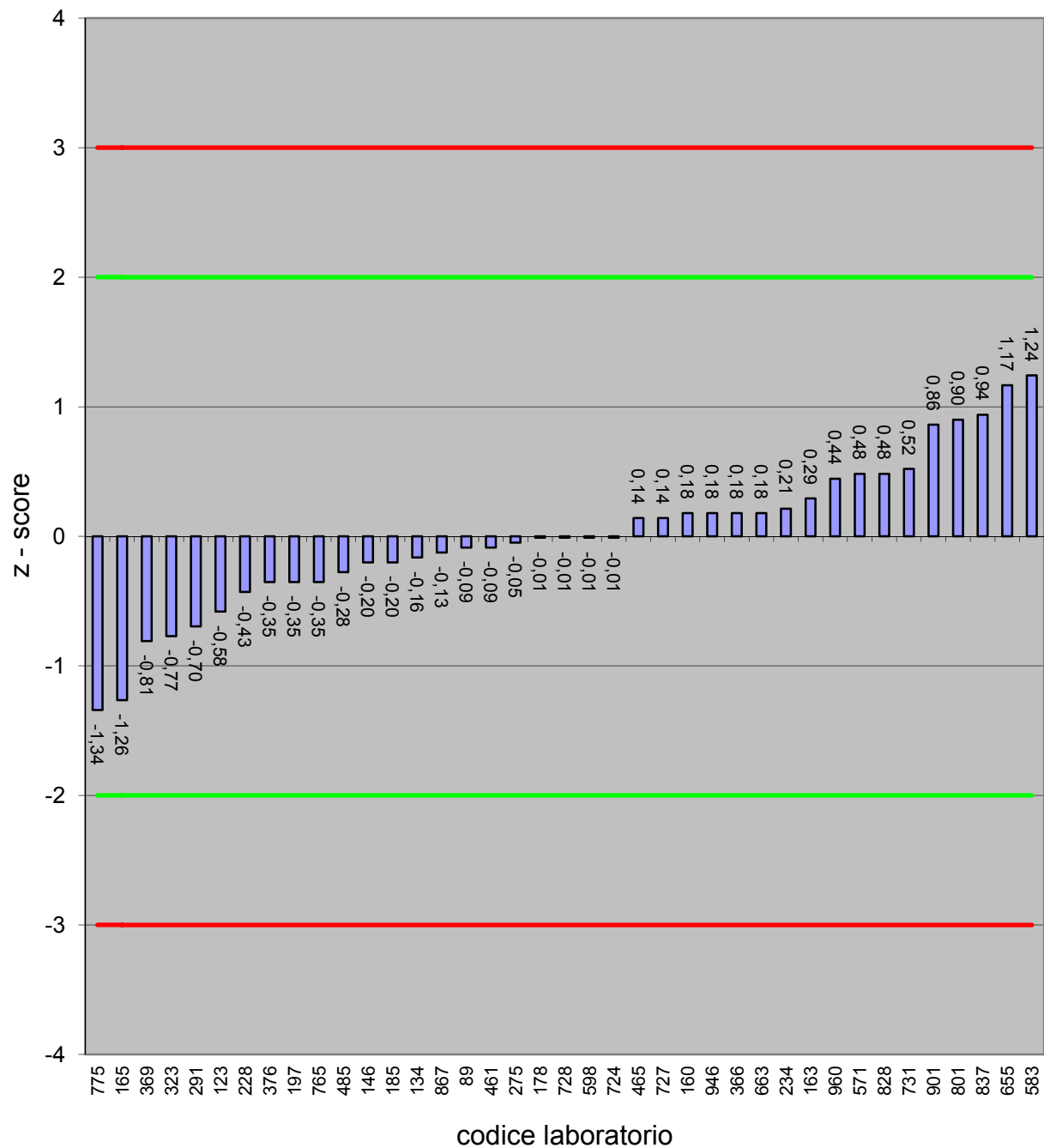


Grafico 20: zoxamide





**Grafico 21: zoxamide - z-score**



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

Di seguito sono riportate: Tabella 18: rappresentazione risultati attraverso z-score, consente una valutazione per sostanza attiva, Tabella 19: riassunto giudizi, consente una valutazione complessiva sull'intero test, Tabella 20: AZ2 tiene in considerazione il numero dei parametri riscontrati nel test e delle sostanze attive non addizionate.

**Tabella 18: 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°	%
dietofencarb	39	38	97	1	3	0	0
foxim	33	32	97	1	3	0	0
isoprocarb	33	30	91	0	0	3	9
linuron	44	44	100	0	0	0	0
metobromuron	43	43	100	0	0	0	0
zoxamide	39	39	100	0	0	0	0

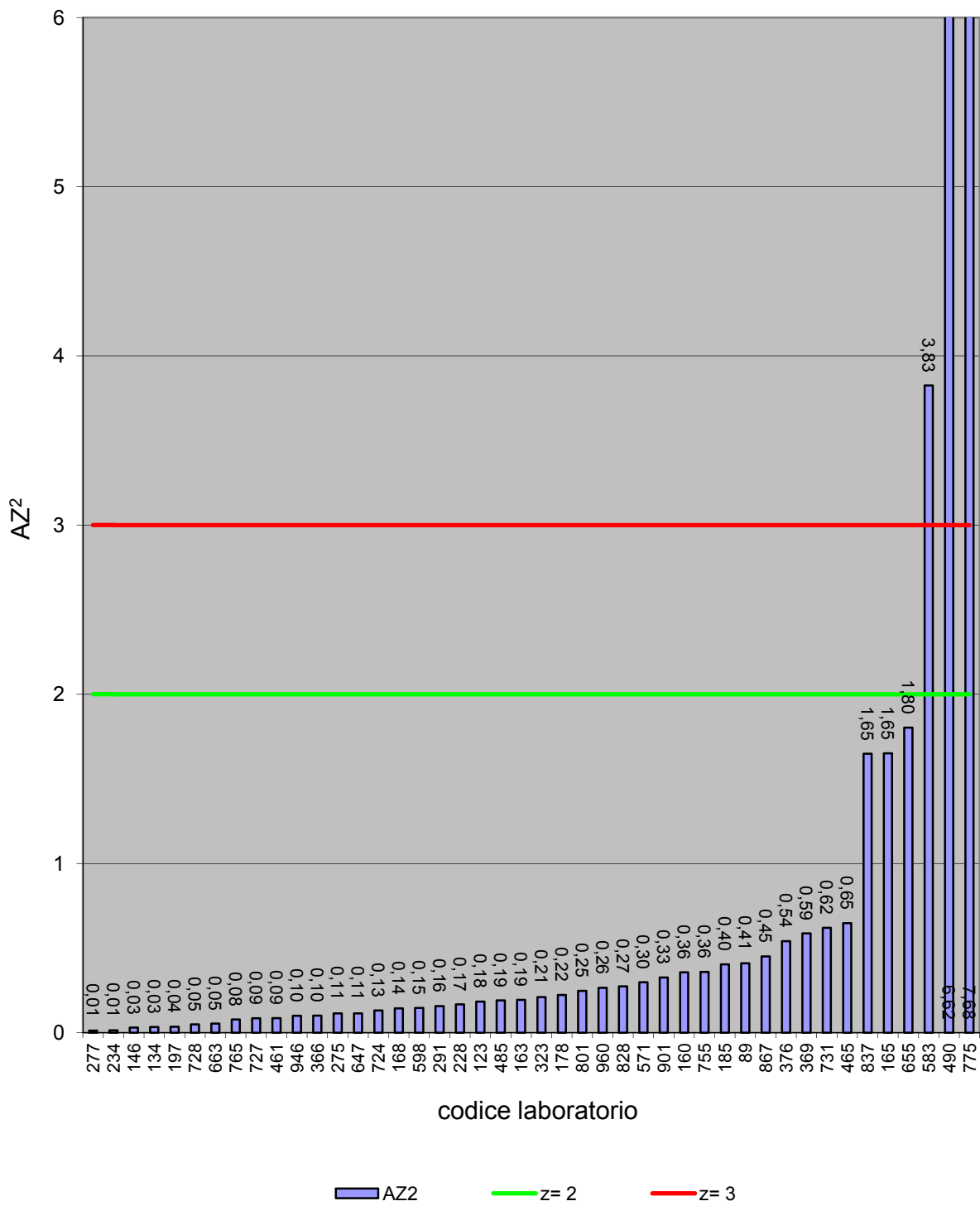
**Tabella 19: riassunto giudizi**


<i><b>Riassunto dei giudizi</b></i>	<i><b>AZ<sup>2</sup></b></i>	
	n° lab	% lab
Soddisfacente	41	93.18
Discutibile	0	0.00
Non soddisfacente	3	6.82
<i>Totale laboratori</i>	<i>44</i>	<i>100.0</i>

**Tabella 20: AZ<sup>2</sup>**

Laboratorio	m	dietofencarb	foxim	isoprocab	linuron	metobromuron	zoxamide	AZ <sup>2</sup>	Valutazione
89	5	-0.78		0.92	0.01	0.77	-0.09	0.41	Soddisf
123	6	-0.70	-0.04	0.02	-0.30	-0.43	-0.58	0.18	Soddisf
134	6	0.04	-0.04	-0.20	0.19	0.30	-0.16	0.03	Soddisf
146	3				0.10	0.20	-0.20	0.03	Soddisf
160	6	0.62	1.16	0.47	-0.06	0.41	0.18	0.36	Soddisf
163	6	0.12	0.83	0.47	0.22	0.33	0.29	0.19	Soddisf
165	6	-1.53	-0.69	-1.32	-1.39	-1.35	-1.27	1.65	Soddisf
168	2				0.04	0.54		0.14	Soddisf
178	6	0.70	-0.47	-0.65	-0.06	0.45	-0.01	0.22	Soddisf
185	6	-0.70	-0.74	0.47	-0.97	-0.43	-0.20	0.40	Soddisf
197	5	0.12	0.18		-0.02	0.05	-0.35	0.04	Soddisf
228	6	-0.29	-0.04	-0.65	-0.36	-0.43	-0.43	0.17	Soddisf
234	4	0.08			0.07	0.01	0.21	0.01	Soddisf
275	6	0.29	-0.20	-0.65	-0.30	-0.22	-0.05	0.11	Soddisf
277	3	0.02			0.19	0.01		0.01	Soddisf
291	6	-0.04	-0.36	-0.43	-0.36	-0.12	-0.70	0.16	Soddisf
323	6	-0.04	0.56	-0.43	-0.39	-0.14	-0.77	0.21	Soddisf
366	6	0.37	0.61	0.02	0.25	-0.01	0.18	0.10	Soddisf
369	6	-0.21	-0.69	-1.32	-0.30	-0.72	-0.81	0.59	Soddisf
376	6	1.28	0.45	0.92	0.25	0.62	-0.35	0.54	Soddisf
461	4	-0.54			0.04	-0.22	-0.09	0.09	Soddisf
465	5	0.87	1.10		0.89	-0.68	0.14	0.65	Soddisf
485	6	-0.29	-0.31	-0.87	-0.30	-0.20	-0.28	0.19	Soddisf
490	2			3.60	0.55			6.63	Non Soddisf
571	6	-0.54	-0.53	-0.87	-0.42	-0.24	0.48	0.30	Soddisf
583	6	0.55	0.14	4.58	0.10	0.30	1.24	3.83	Non Soddisf
594	0								
598	6	0.21	0.89	-0.20	-0.06	0.09	-0.01	0.15	Soddisf
647	2				0.07	0.47		0.11	Soddisf
655	4	2.27			0.46	0.70	1.17	1.80	Soddisf
663	6	-0.29	-0.20	0.25	-0.06	-0.33	0.18	0.05	Soddisf
673	0								
724	6	0.12	-0.74	-0.20	0.10	-0.41	-0.01	0.13	Soddisf
727	6	-0.21	-0.47	-0.43	-0.21	-0.01	0.14	0.09	Soddisf
728	6	0.04	-0.36	0.29	0.25	0.12	-0.01	0.05	Soddisf
731	6	0.70	1.16	0.92	0.73	0.49	0.52	0.62	Soddisf
755	2				0.70	0.47		0.36	Soddisf
765	6	0.12	-0.31	-0.43	0.04	-0.22	-0.35	0.08	Soddisf
775	6	-0.70	-0.47	5.00	-0.81	-0.75	-1.34	7.68	Non Soddisf
801	6	-0.29	0.61	0.25	-0.18	-0.35	0.90	0.25	Soddisf
828	6	-0.95	-0.20	-0.20	-0.60	-0.26	0.48	0.27	Soddisf
837	6	1.40	2.30	0.94	0.80	0.51	0.94	1.65	Soddisf
867	4	-1.03			-0.48	-0.70	-0.13	0.45	Soddisf
901	6	0.29	-0.20	0.47	0.73	0.58	0.86	0.33	Soddisf
946	6	-0.45	0.07	-0.43	-0.36	-0.22	0.18	0.10	Soddisf
960	6	0.54	-0.69	0.47	0.43	0.47	0.44	0.26	Soddisf

Grafico 22: AZ2



	Elaborato Finale PT	<b>Revisione 1 del 12 luglio 2019</b> Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Fitofarmaci	Pagina 37 di 51	

## 15. Errori Quali-Quantitativi

**Tabella 21: Falsi positivi**

Codice laboratorio	Principio attivo	concentrazione
775	lprovalicarb	0.013 mg/kg

## 16. Confronto con altri test

Le sostanze attive presenti nel test non erano state utilizzate in precedenza.

**Tabella 22: dettaglio risultati SSZ e AZ<sup>2</sup>**

codice test	matrice	Lab. partecipanti	Lab con SSZ o AZ <sup>2</sup> 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

(\*) : 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. teflutrín ed exitiazox

(iv) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per le s.a. azoxistrobin e famoxadone

(v) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per le s.a. clortaloni, fenazaquin, prifenox, triadimenol, triflumuron

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

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

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

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

(x) : con l'esclusione del parametro cipermetrina

(xi) : con l'esclusione del parametro clocfentazina

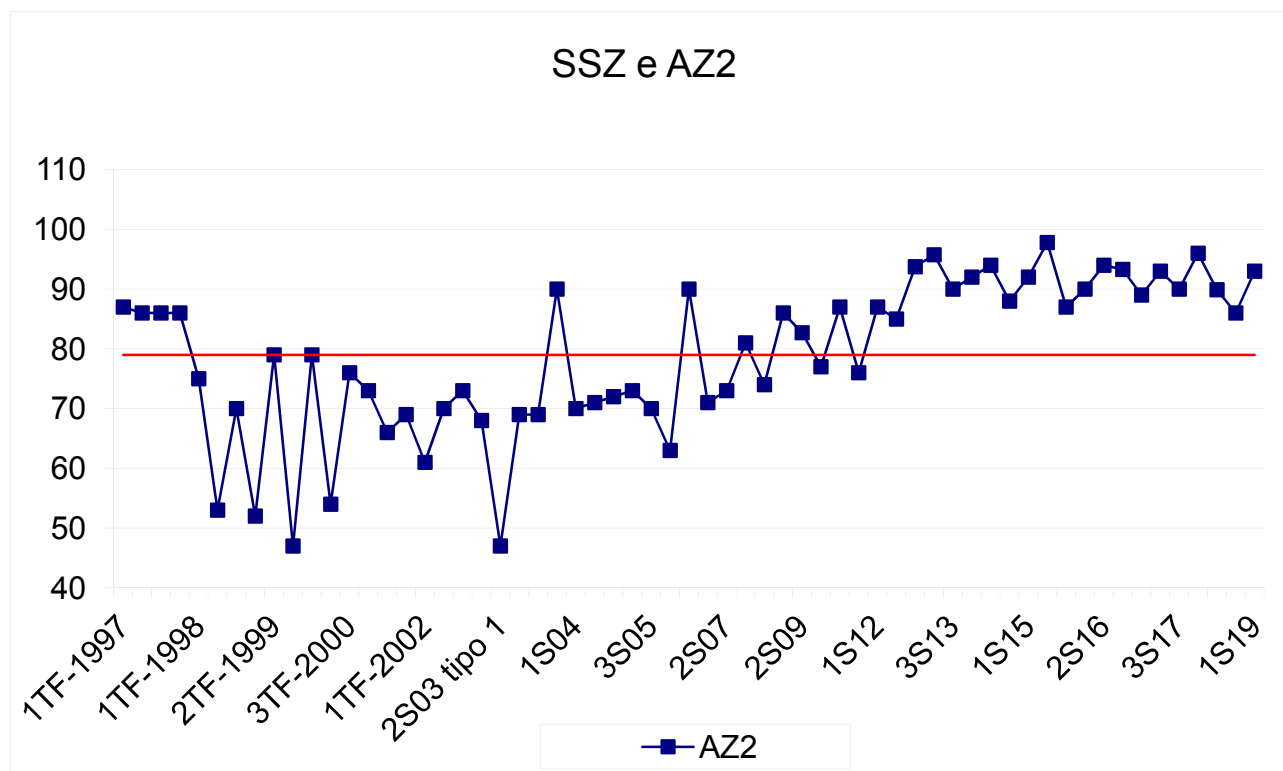
(xii) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. fenitroton

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

(xiv) : con l'esclusione del parametro pimetozina

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

**Grafico 23: risultati nel tempo SSZ e AZ<sup>2</sup>**




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 AZ<sup>2</sup>.

	Elaborato Finale PT	<b>Revisione 1 del 12 luglio 2019</b> Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Fitofarmaci	Pagina 40 di 51	

## 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 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

$\sigma_{om}$  = 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.



	Elaborato Finale PT	<b>Revisione 1 del 12 luglio 2019</b> Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Fitofarmaci	Pagina 41 di 51	

### 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.

$\sigma_{PT}$  = 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

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.

	Elaborato Finale PT	<b>Revisione 1 del 12 luglio 2019</b> Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Fitofarmaci	Pagina 42 di 51	

## 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
- $\delta$  rappresenta la deviazione standard FFP pari al 25% del valore assegnato:

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 ( $M_{ARPAE}$ ):** 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 ( $m_{arpae, mLab}$ ):** 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  $n+1$  della serie se n è dispari,  $n/2$  ed  $n/2+1$  se  $n+1$  è pari.

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

**Valore Massimo ( $VM_{ARPAE, VMLab}$ ):** 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:

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

**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

**$\sigma$ :** 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.

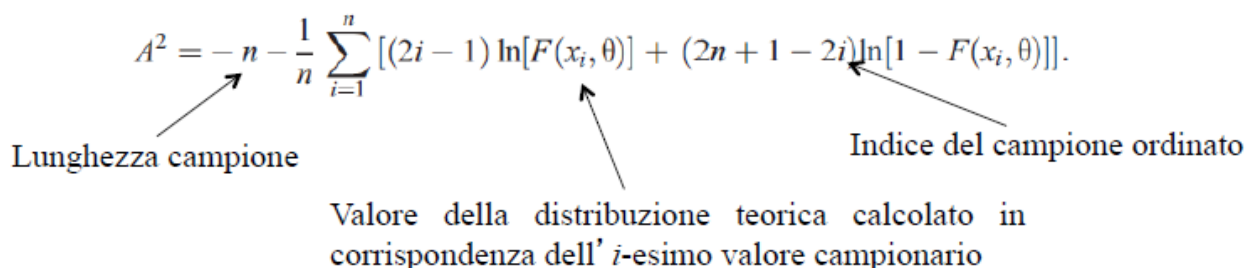
Tabella 3: Valori di riferimento Anderson Darling

$A^2$	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  $A^2$  viene calcolata da

**Definizione operativa della statistica test di Anderson-Darling:**

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



**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

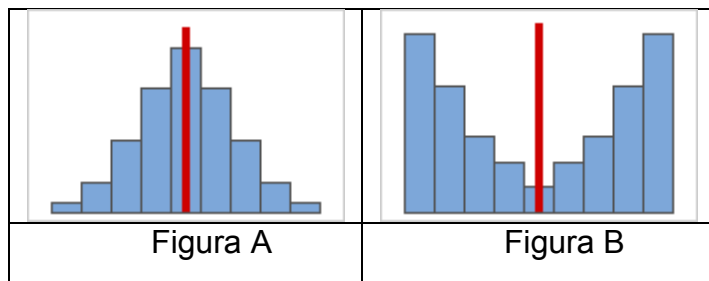
<http://www.statisticshowto.com/anderson-darling-test/>

**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.

	Elaborato Finale PT	<b>Revisione 1 del 12 luglio 2019</b> Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Fitofarmaci	Pagina 44 di 51	

**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.

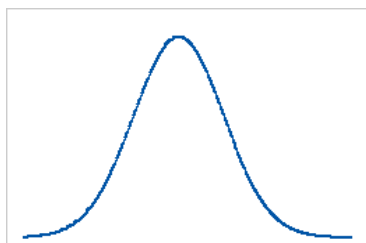


figura A

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.

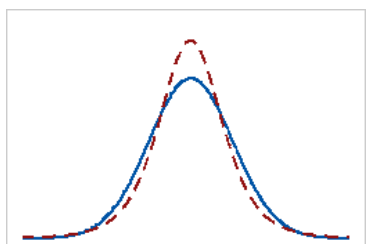


figura B

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.

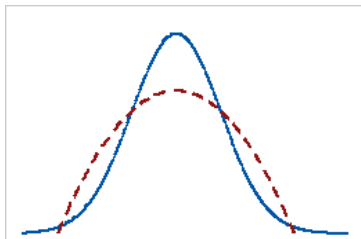


figura C  
Kurtosis negativa (figura C)

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.

### 18. 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](mailto: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.

### 19. 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.

### 20. 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 grassetto rosso.

sostanza attiva	analizzata	LOQ (mg/kg)	risultato (mg/kg)
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"/>		
<b>Ametocradin</b>	<input type="checkbox"/>		
Azoxistrobin	<input type="checkbox"/>		
Benalaxil (somma di isomeri)	<input type="checkbox"/>		
Bifentrin	<input type="checkbox"/>		
Bitertanolo	<input type="checkbox"/>		
Boscalid	<input type="checkbox"/>		
Bromopropilato	<input type="checkbox"/>		
<b>Bromuconazolo</b>	<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"/>		
Ciflutrin isomeri	<input type="checkbox"/>		
Cimoxanil	<input type="checkbox"/>		
Cipermetrina isomeri	<input type="checkbox"/>		
Ciproconazolo	<input type="checkbox"/>		
Ciprodinil	<input type="checkbox"/>		
Clofentezine	<input type="checkbox"/>		
<b>Clomazone</b>	<input type="checkbox"/>		
Clorantraniliprole	<input type="checkbox"/>		
Clorpirifos E	<input type="checkbox"/>		
Clorpirifos M	<input type="checkbox"/>		
Clortalonil	<input type="checkbox"/>		
<b>Clotianidin</b>	<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"/>		
<b>Diniconazolo</b>	<input type="checkbox"/>		
Disulfoton	<input type="checkbox"/>		
DMST	<input type="checkbox"/>		
Endosulfan alfa	<input type="checkbox"/>		
Endosulfan beta	<input type="checkbox"/>		
Endosulfan solfato	<input type="checkbox"/>		
EPN	<input type="checkbox"/>		
Epossiconazolo	<input type="checkbox"/>		
Eptenofos	<input type="checkbox"/>		
Esaconazolo	<input type="checkbox"/>		
Esaflumuron	<input type="checkbox"/>		
Etiofencarb	<input type="checkbox"/>		
Etopenprox	<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"/>		
Fenitroton	<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 sulfone	<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"/>		
<b>Fluquinconazolo</b>	<input type="checkbox"/>		
Flusilazolo	<input type="checkbox"/>		
Flutolanil	<input type="checkbox"/>		
Fluvalinate	<input type="checkbox"/>		
<b>Formetanato</b>	<input type="checkbox"/>		
Fosalone	<input type="checkbox"/>		
Fosfamidone	<input type="checkbox"/>		
Fosmet	<input type="checkbox"/>		
Fosmet oxone	<input type="checkbox"/>		
Fostiazato	<input type="checkbox"/>		
Hexytiazox	<input type="checkbox"/>		
Imazalil	<input type="checkbox"/>		
Imidacloprid	<input type="checkbox"/>		
Indoxacarb	<input type="checkbox"/>		
Iprodione	<input type="checkbox"/>		
Iprovalicarb	<input type="checkbox"/>		
Isofenfos	<input type="checkbox"/>		
<b>Isoprotiolano</b>	<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 e metalaxyl-M	<input type="checkbox"/>		
Metamidofos	<input type="checkbox"/>		
Metidation	<input type="checkbox"/>		
Metolachlor e metolachlor-S	<input type="checkbox"/>		
Metomil	<input type="checkbox"/>		
Metossifenozone	<input type="checkbox"/>		
Miclobutanil	<input type="checkbox"/>		
Nuarimol	<input type="checkbox"/>		
Ometoato	<input type="checkbox"/>		
Oxadixil	<input type="checkbox"/>		
Oxamil	<input type="checkbox"/>		
Paration E	<input type="checkbox"/>		
Paration metile	<input type="checkbox"/>		
Paraoxon metile	<input type="checkbox"/>		
Penconazolo	<input type="checkbox"/>		
<b>Permetrina</b>	<input type="checkbox"/>		
Pimetrozine	<input type="checkbox"/>		
Piraclostrobin	<input type="checkbox"/>		
Pirazofos	<input type="checkbox"/>		
Piridaben	<input type="checkbox"/>		
Piridafention	<input type="checkbox"/>		



Pirimetanil	<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"/>		
<b>Prosulfocarb</b>	<input type="checkbox"/>		
Protioconazolo (Protioconazolo destio(somma di isomeri))	<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"/>		
Tebuconazolo	<input type="checkbox"/>		
Tebufenozide	<input type="checkbox"/>		
Tebufenpirad	<input type="checkbox"/>		
Teflubenzuron	<input type="checkbox"/>		
Teflutrin	<input type="checkbox"/>		
Tetraconazolo	<input type="checkbox"/>		
Tetradifon	<input type="checkbox"/>		
Tetrametrina	<input type="checkbox"/>		
Tiabendazolo	<input type="checkbox"/>		
Tiacloprid	<input type="checkbox"/>		
Tiametoxam	<input type="checkbox"/>		
Tiodicarb	<input type="checkbox"/>		
Tolclofos M	<input type="checkbox"/>		
Tolilfluanide	<input type="checkbox"/>		
Triadimefon	<input type="checkbox"/>		
Triadimenol	<input type="checkbox"/>		
Trifloxistrobin	<input type="checkbox"/>		
Triflumuron	<input type="checkbox"/>		
Vinclozolin	<input type="checkbox"/>		

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

	Elaborato Finale PT	<b>Revisione 1 del 12 luglio 2019</b> Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Fitofarmaci		Pagina 50 di 51

## Allegato 5 – I40901/PT

### 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:

.....

.....

	Elaborato Finale PT	<b>Revisione 1 del 12 luglio 2019</b> Annulla e sostituisce Revisione 0 del 14 giugno 2019
1S19 Fitofarmaci		Pagina 51 di 51

Hanno collaborato alla realizzazione del test:

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

Fine Rapporto

---