

3a sessione test prodotti fitosanitari anno 2017



Organizzato da:
ARPA Emilia Romagna

Ferrara, 15 Dicembre 2017

Indice

Premessa.....	5
1. Riservatezza dei laboratori	7
2. Matrice	7
3. Verifica dell'eventuale presenza di residui di prodotti fitosanitari	7
4. Preparazione della matrice.....	7
5. Preparazione del bianco e relativo codice.....	8
6. Preparazione degli standard	8
7. Preparazione delle soluzioni per incrementare l'omogenato	8
8. Preparazione dei campioni incrementati e relativo codice.....	8
9. Conservazione dei bianchi e dei campioni incrementati.....	8
10. Consegna dei test al corriere	8
11. Elenco delle sostanze attive e valore assegnato della concentrazione	9
12. Ricevimento dei risultati.....	9
13. Verifica dell'omogeneità e della stabilità.....	12
14. Valori errori grossolani	15
15. Errori Quali-Quantitativi	37
16. Confronto con altri test.....	37
17. Statistica	41
18. Riferimenti.....	43

Tabelle

Tabella 1: aspetti generali	6
Tabella 2: elenco dei laboratori.....	7
Tabella 3: valore assegnato della concentrazione	9
Tabella 4: riassunto informazioni dai laboratori	9
Tabella 5: informazione dai laboratori	11
Tabella 6: verifica omogeneità	12
Tabella 7: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità	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 clorpirifos etile.....	16
Tabella 13: risultati etofenprox.....	19
Tabella 14: risultati fenazaquin.....	22
Tabella 15: risultati fenpropidin	25
Tabella 16: risultati fipronil	28
Tabella 17: risultati tiabendazolo	31
Tabella 18: rappresentazione risultati attraverso z-score.....	34
Tabella 19: riassunto giudizi.....	34
Tabella 20: AZ^2	35
Tabella 21: performance per test con uguale matrice	37
Tabella 22: confronto parametri comuni.....	38
Tabella 23: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati.....	38
Tabella 24: dettaglio risultati SSZ e AZ^2	39

Grafici

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

Premessa

Da anni la sede secondaria 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).

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

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

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

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

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

Tabella 1: aspetti generali

<i>Data di preparazione del test</i>	18/08/2017
<i>Data di consegna al corriere per la spedizione ai laboratori</i>	16/10/2017
<i>Corriere utilizzato.</i>	Traser
<i>Campioni (incrementati e bianco) conservati con</i>	ghiaccio secco
<i>Tempo di consegna campioni e risultati</i>	Tabella 5: informazione dai laboratori
<i>Numero campioni incrementati preparati</i>	80
<i>Numero campioni bianchi</i>	80
<i>Numero laboratori cui è stato inviato il test</i>	50
<i>Numero laboratori che hanno fornito risultati</i>	50 (100%)
<i>Elenco dei laboratori che hanno partecipato al test</i>	Tabella 2: elenco dei laboratori
<i>Matrice utilizzata</i>	cocomeri
<i>Numero dei sostanze attive nel test</i>	6
<i>Descrizione sostanze attive</i>	clorpirifos etile, etofenprox, fenazaquin, fenpropidin, fipronil, tiabendazolo
<i>Livello di concentrazione</i>	Tabella 3: valore assegnato della concentrazione

Nel mese di Agosto 2017 è stato preparato il terzo test sui prodotti fitosanitari dell'anno 2017. Il test è stato inviato a 50 laboratori di cui alla Tabella 2: elenco dei laboratori

Tabella 2: elenco dei laboratori

ADESUD	EUROQUALITY LAB
AGRIBIOECO	FLORAMO
AGRIPARADIGMA	FRUTTAGEL
AGROBIOLAB	GE.PRO.TER.
ALMOLAB	GREIT
ALPHA ECOLOGIA	LA LINEA VERDE
ANALISIS	LABCAM
BONASSISA	LABORATORIO BUCCIARELLI
BONDUELLE FRESCO ITALIA	LABORATORIO GIUSTO
CADIR LAB	LEOCHIMICA
CAMPOVERDE	MARINO
CENTRO ANALISI BIOCHIMICHE DR VENTRE	MOFLAB GLOBAL QUALITY
CHELAB PO ex SILLIKER	NUCLEO CHIMICO MEDITERRANEO
CHELAB TV	NUTROPLANT
CHEMISERVICE	ORANFRIZER
CHEMSERVICE	PH
CHI.BI.LAB	R&C SCIENTIFICA
CONSERVE ITALIA	S&P DI A.SCHETTINO
CPG	SAMER c/o C.C.I.A.A. DI BA
D'ANIELLO	SECURITY AND QUALITY
ECOCONTROL SUD	SIALAB
EOS	SICURAL
EPTANORD	SYNLAB
EUROFINS (CHEMICAL CONTROL)	VASSANELLILAB
EUROLAB	WATER & LIFE

1. Riservatezza dei laboratori

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

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

Nel caso in cui i risultati 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 e' tenuto a darne comunicazione scritta al partecipante.

2. Matrice

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

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

Dall'intera quantità della matrice, è stato ricavato un campione rappresentativo, sul quale si è ricercata l'eventuale presenza di residui, con particolare attenzione alle sostanze attive di cui all'elenco della Tabella 3: valore assegnato della concentrazione

4. Preparazione della matrice

Sono stati omogeneizzati finemente circa 20 kg di matrice. Quantità uguali sono state destinate per la preparazione dei campioni incrementati e del campione bianco.

5. Preparazione del bianco e relativo codice

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

Quindi è stata suddivisa in contenitori, su ognuno dei quali è stata posta un'etichetta riportante la dicitura: PT FITOFARMACI- CAMPIONE BIANCO, matrice COCOMERI, codice 3S17.

6. Preparazione degli standard

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

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

La vetreria impiegata è esclusivamente di classe A.

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

7. Preparazione delle soluzioni per incrementare l'omogenato

L'individuazione e la scelta delle sostanze attive da utilizzarsi, nella preparazione del test, è avvenuta sulla base dell'elenco costituito all'inizio di ogni anno di attività di cui all'Allegato 4- 2017.

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

8. Preparazione dei campioni incrementati e relativo codice

La matrice, addizionata di un volume V di miscela degli standard, di cui al punto precedente, è stata dapprima agitata meccanicamente per un tempo sufficiente a renderla omogenea, come confermato dai test riportati nelle Tabelle 7, 8 e, successivamente, suddivisa nei contenitori.

Su ognuno di questi è stata posta un'etichetta riportante la dicitura: PT FITOFARMACI - CAMPIONE INCREMENTATO matrice COCOMERI, codice test 3S17.

9. Conservazione dei bianchi e dei campioni incrementati

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

10. Consegna dei test al corriere

La consegna dei campioni al corriere per la spedizione è avvenuta in data 16/10/2017. Ad ogni laboratorio sono stati consegnati un bianco ed un campione incrementato.

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

11. Elenco delle sostanze attive e valore assegnato della concentrazione

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

Tabella 3: valore assegnato della concentrazione

<i>parametri</i>	<i>media robusta (mg/kg)</i>
clorpirifos etile	0,0233
etofenprox	0,0457
fenazaquin	0,0427
fenpropidin	0,0881
fipronil	0,0871
tiabendazolo	0,132

12. Ricevimento dei risultati

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

Tabella 4: riassunto informazioni dai laboratori

INVIO CAMPIONI E STATO ALL'ARRIVO			ARRIVO RISULTATI DAI LABORATORI		
	<i>n°</i>	<i>%</i>	<i>Giorni</i>	<i>n°</i>	<i>%</i>
Campioni inviati	50				
			1	0	0
ottimo	49	98	2	0	0
buono	1	2	3	5	10
scarso	0		4	9	18
			5	24	48
			> 5	12	24
Moduli ricevuti	50	100	Risultati ricevuti	50	100

Legenda:

- Invio campioni al Laboratorio

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

- Arrivo risultati dal Laboratorio

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

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

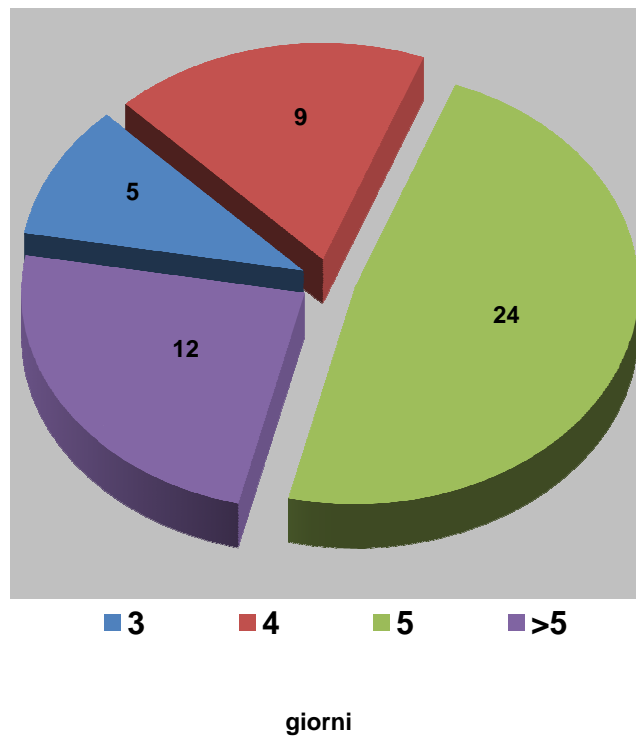


Grafico 2: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni

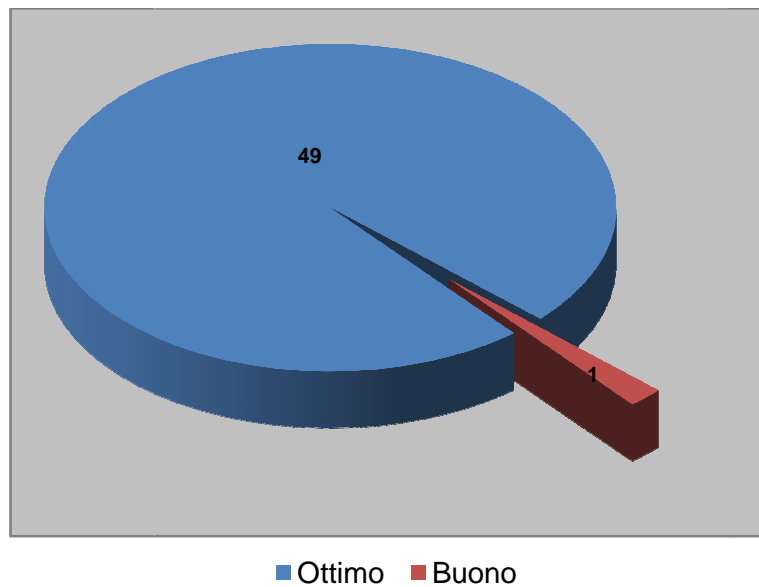


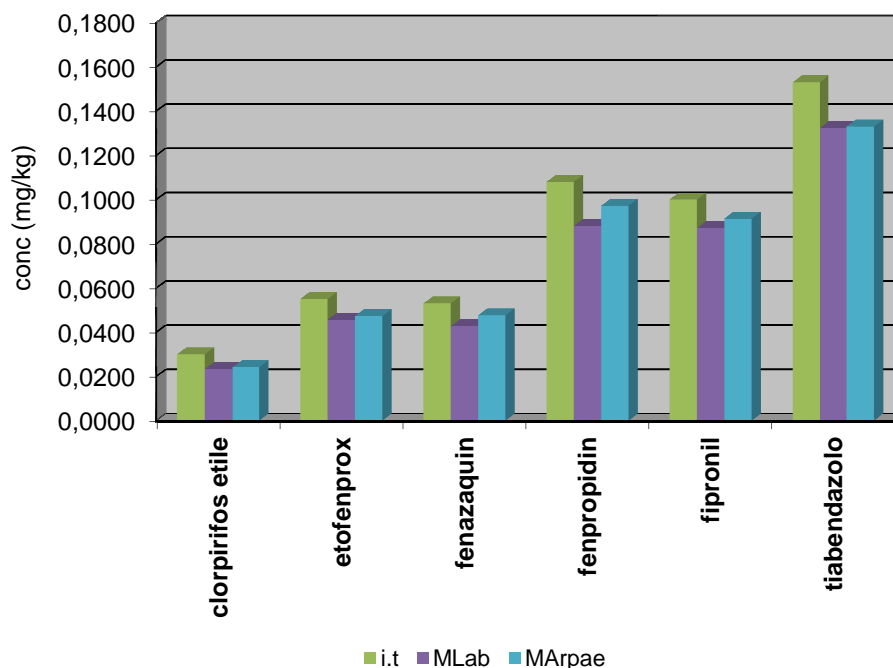
Tabella 5: informazione dai laboratori

Cod lab	Arrivo campione al laboratorio		Arrivo risultati dai laboratori			
	Data	stato	Data	gg	fest	tot
51	17 10 2017	ottimo	23 10 2017	6	2	4
53	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
64	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
76	17 10 2017	ottimo	25 10 2017	8	2	6
90	17 10 2017	ottimo	20 10 2017	3	0	3
93	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
98	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
100	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
103	17 10 2017	ottimo	23 10 2017	6	2	4
108	17 10 2017	ottimo	27 10 2017	10	2	8
125	16 10 2017	ottimo	30 10 2017	14	4	10
127	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
151	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
153	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
158	17 10 2017	ottimo	30 10 2017	13	4	9
162	17 10 2017	ottimo	26 10 2017	9	2	7
164	17 10 2017	ottimo	26 10 2017	9	2	7
201	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
205	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
207	17 10 2017	ottimo	23 10 2017	6	2	4
253	18 10 2017	ottimo	25 10 2017	7	2	5
275	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
277	16 10 2017	ottimo	24 10 2017	8	2	6
299	17 10 2017	ottimo	23 10 2017	6	2	4
306	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5

Cod lab	Arrivo campione al laboratorio		Arrivo risultati dai laboratori			
	Data	stato	Data	gg	fest	tot
313	18 10 2017	ottimo	23 10 2017	5	2	3
395	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
415	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
455	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
462	17 10 2017	buono	20 10 2017	3	0	3
501	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
513	16 10 2017	ottimo	20 10 2017	4	0	4
528	17 10 2017	ottimo	23 10 2017	6	2	4
531	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
577	17 10 2017	ottimo	20 10 2017	3	0	3
585	17 10 2017	ottimo	23 10 2017	6	2	4
587	16 10 2017	ottimo	19 10 2017	3	0	3
593	16 10 2017	ottimo	20 10 2017	4	0	4
603	16 10 2017	ottimo	24 10 2017	8	2	6
626	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
640	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
654	16 10 2017	ottimo	30 10 2017	14	4	10
658	16 10 2017	ottimo	24 10 2017	8	2	6
661	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
695	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
721	17 10 2017	ottimo	13 11 2017	27	9	18
731	17 10 2017	ottimo	26 10 2017	9	2	7
758	16 10 2017	ottimo	23 10 2017	7	2	5
796	17 10 2017	ottimo	24 10 2017	7	2	5
797	16 10 2017	ottimo	20 10 2017	4	0	4

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

Grafico 3: confronto medie e incremento teorico



13. Verifica dell'omogeneità e della stabilità

Prima della spedizione ai laboratori, ARPAE ha verificata l'omogeneità dei campioni. Su 10 campioni, scelti a caso sulla globalità, sono state eseguite, in doppio, le analisi delle sostanze attive oggetto del test.

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

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

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

Tabella 6: verifica omogeneità

Descrizione s.a.	clorpirifos etile	etofenprox	fenazaquin	fenpropidin	fipronil	tiabendazolo
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	0,030	0,055	0,053	0,108	0,100	0,153
Media ARPAE (M_{arpae})	0,0241	0,0473	0,0476	0,0972	0,0914	0,133
Mediana (m_{arpae})	0,0242	0,0473	0,0479	0,0971	0,0911	0,133
num. misure (n)	20	20	20	20	20	20
gradi di libertà (gdl)	19	19	19	19	19	19
valore minimo (vm_{arpae})	0,023	0,044	0,0436	0,0929	0,0857	0,128
valore massimo (VM_{arpae})	0,025	0,051	0,0503	0,1012	0,0985	0,140
ds_{arpae}	0,0005	0,0019	0,00170	0,0020	0,004	0,003
dev. std. media (Sm_{arpae})	0,0001	0,0004	0,00038	0,00044	0,0008	0,0007
Varianza	0,0000002	0,000004	0,0000029	0,000004	0,000013	0,000009
CV_{arpae}	2,0	4,0	3,6	2,0	4,0	2,3
Accuratezza (Acc_{arpae})	-0,006	-0,008	-0,005	-0,011	-0,009	-0,020
Precisione (P_{arpae})	0,0005	0,0019	0,0017	0,002	0,004	0,003
$L.F_{arpae}$	0,0002	0,0008	0,0007	0,001	0,002	0,001
err. Ass. it	-0,006	-0,008	-0,005	-0,011	-0,009	-0,020
err. % it	-19,5	-14,0	-10,1	-10,0	-8,6	-13,1

Tabella 7: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Test /sostanza attiva	Secondo lo schema del FAPAS	Secondo "Il Controllo di qualità" di G.Calaresu - B.C.I. n° 43/1996 S6
clorpirifos etile	0,0068	suff. omog.
etofenprox	0,0120	suff. omog.
fenazaquin	0,0121	suff. omog.
fenpropidin	0,0221	suff. omog.
fipronil	0,0210	suff. omog.
tiabendazolo	0,0288	suff. omog.

Tabella 8: verifica stabilità A

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 2 1a analisi campione 3	giorno 2 2a analisi campione 4	MEDIA 2	(M2-M1)	σ	giudizio
clorpirifos etile	0,0204	0,0202	0,0203	0,0190	0,0187	0,0189	0,0015	0,0058	Pass
etofenprox	0,0491	0,0458	0,0475	0,0503	0,0513	0,0508	0,0034	0,0114	Pass
fenazaquin	0,0384	0,0397	0,0391	0,0397	0,0385	0,0391	0,0000	0,0107	Pass
fenpropidin	0,0852	0,0867	0,0860	0,0895	0,0887	0,0891	0,0032	0,0220	Pass
fipronil	0,0787	0,0731	0,0759	0,0709	0,0698	0,0704	0,0056	0,0218	Pass
tiabendazolo	0,116	0,118	0,117	0,124	0,120	0,122	0,0050	0,0331	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

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

Tabella 9: verifica stabilità B

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 2 1a analisi campione 5	giorno 2 2a analisi campione 6	MEDIA 2	(M2-M1)	σ	giudizio
clorpirifos etile	0,0204	0,0202	0,0203	0,0179	0,0197	0,0188	0,0015	0,0058	Pass
etofenprox	0,0491	0,0458	0,0475	0,0506	0,0498	0,0502	0,0028	0,0114	Pass
fenazaquin	0,0384	0,0397	0,0391	0,0389	0,0367	0,0378	0,0013	0,0107	Pass
fenpropidin	0,0852	0,0867	0,0860	0,0852	0,0851	0,0852	0,0008	0,0220	Pass
fipronil	0,0787	0,0731	0,0759	0,0812	0,0835	0,0824	0,0065	0,0218	Pass
tiabendazolo	0,116	0,118	0,117	0,111	0,104	0,108	0,0095	0,0331	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.	clorpirifos etile	etofenprox	fenazaquin	fenpropidin	fipronil	tiabendazolo
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	<i>0,030</i>	<i>0,055</i>	<i>0,053</i>	<i>0,108</i>	<i>0,100</i>	<i>0,153</i>
51	0,020	0,039	0,037	0,085	0,083	0,152
53	0,023	0,049	0,040	0,082	0,092	0,126
64	0,023	0,042	0,042	0,096	0,104	0,143
76	0,0264	0,0511	0,0434	0,130	0,100	0,119
90	0,025	0,045	0,040	0,092	0,086	0,135
93	0,030	0,047	0,046	0,094	0,098	0,140
98	0,022	0,044	0,044	0,083	0,080	0,148
100	0,025	0,042	0,042	0,085	0,083	0,153
103	0,020	0,045	0,035	0,080	ND	0,097
108	0,013	0,059	0,044	NR	0,097	NR
125	0,019	0,077	0,026	0,059	ND	0,126
127	0,020	0,038	0,038	0,086	0,077	0,123
151	0,027	0,043	0,038	0,082	0,088	0,120
153	0,025	0,044	0,042	0,085	0,095	0,152
158	0,024	0,030	0,034	0,088	0,087	0,124
162	0,023	0,045	0,037	NR	0,060	0,096
164	0,023	0,046	0,046	0,109	0,083	0,159
201	0,023	0,050	0,045	0,085	0,080	0,13
205	0,022	0,045	0,043	0,088	0,082	0,129
207	0,0273	0,0438	0,0478	0,0962	0,111	0,155
253	0,020	0,055	0,040	0,097	0,090	0,095
275	0,024	0,046	0,046	0,092	0,089	0,139
277	0,026	0,049	0,049	0,094	0,093	0,136
299	0,025	0,051	0,047	ND	0,100	ND
306	0,026	0,049	0,049	0,101	0,107	0,147
313	0,023	0,042	0,044	0,083	0,081	0,160
395	0,025	0,050	0,045	0,080	0,081	0,105
415	0,026	0,044	0,044	0,089	0,091	0,135
455	0,0240	0,0501	0,0499	0,103	0,108	0,0780
462	0,0238	0,0421	0,0482	0,0821	0,0882	0,139
501	0,02	0,04	0,05	0,09	0,1	ND
513	0,030	0,055	0,041	0,084	0,084	0,135
528	0,019	0,047	0,040	0,087	0,080	0,119
531	0,023	0,048	0,047	0,094	0,077	0,130
577	ND	ND	0,032	ND	ND	ND
585	0,023	0,045	0,041	0,089	0,085	0,135
587	0,025	0,051	0,039	0,070	0,084	0,110
593	0,030	0,043	0,045	ND	0,119	0,092
603	0,0220	0,0439	0,0405	0,0816	0,0826	0,129
626	0,025	0,04	0,053	0,086	0,09	0,13
640	0,018	0,042	0,045	0,088	0,074	0,130
654	0,03	0,05	0,04	0,09	0,08	0,22
658	0,0272	0,0485	0,0493	0,0856	0,0784	0,119
661	0,023	0,042	0,036	0,092	0,087	0,162
695	0,020	0,040	0,040	ND	NR	0,130
721	0,018	0,041	ND	ND	0,080	0,134
731	0,0221	0,0505	0,0409	0,0949	0,0758	0,115
758	0,021	0,043	0,042	0,085	0,085	0,140
796	0,024	0,045	NR	0,084	0,080	0,155
797	0,020	0,045	0,043	0,083	0,078	0,139

14. Valori errori grossolani

Non sono presenti valori corrispondenti ad errori grossolani

Tabella 11: statistica risultati ricevuti dai laboratori

<i>Statistica</i>	clorpirifos etile	etofenprox	fenazaquin	fenpropidin	fipronil	tiabendazolo
<i>i.t. (mg/kg)</i>	0,030	0,0550	0,0530	0,108	0,100	0,153
Media Robusta	0,0233	0,0457	0,0427	0,0881	0,0871	0,132
Mediana (m_{Lab})	0,0230	0,0450	0,0425	0,0870	0,0850	0,132
num. misure (n)	49	49	48	43	46	46
gradi di libertà (gdl)	48	48	47	42	45	45
n° lab. con nr	0	0	1	2	1	1
n° lab. con nd	1	1	1	5	3	3
n° lab. con np	0	0	0	0	0	0
valore minimo (vm_{Lab})	0,013	0,030	0,026	0,059	0,060	0,078
valore massimo (VM_{Lab})	0,030	0,077	0,053	0,130	0,119	0,220
ds robusta	0,0032	0,0047	0,0049	0,0067	0,0097	0,0192
std dev 25%	0,0058	0,0114	0,0107	0,0220	0,0218	0,0331
ds $_{Lab}$	0,003	0,007	0,005	0,010	0,011	0,023
dev. std. media (Sm_{Lab})	0,0005	0,0010	0,0007	0,0016	0,0016	0,0034
Varianza	0,00001	0,00004	0,00003	0,0001	0,0001	0,001
CV $_{Lab}$	14,7	14,6	12,0	11,9	12,7	17,5
Accuratezza (Acc_{Lab})	-0,007	-0,009	-0,010	-0,020	-0,013	-0,021
Precisione (P_{Lab})	0,003	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
err. ass. ($M_{Lab}-it$)	-0,007	-0,009	-0,010	-0,020	-0,013	-0,021
err. % it	-22,3	-17,0	-19,5	-18,5	-12,9	-13,5

Analisi statistica dei dati per parametro

Tabella 12: risultati clorpirifos etile

codice laboratorio	Clorpirifos etile
51	0,020
53	0,023
64	0,023
76	0,0264
90	0,025
93	0,030
98	0,022
100	0,025
103	0,020
108	0,013
125	0,019
127	0,020
151	0,027
153	0,025
158	0,024
162	0,023
164	0,023
201	0,023
205	0,022
207	0,0273
253	0,020
275	0,024
277	0,026
299	0,025
306	0,026
313	0,023
395	0,025
415	0,026
455	0,0240
462	0,0238
501	0,02
513	0,030
528	0,019
531	0,023
577	ND
585	0,023
587	0,025
593	0,030
603	0,0220
626	0,025
640	0,018
654	0,03
658	0,0272
661	0,023
695	0,020
721	0,018
731	0,0221
758	0,021
796	0,024
797	0,020

Grafico 4: clorpirifos etile

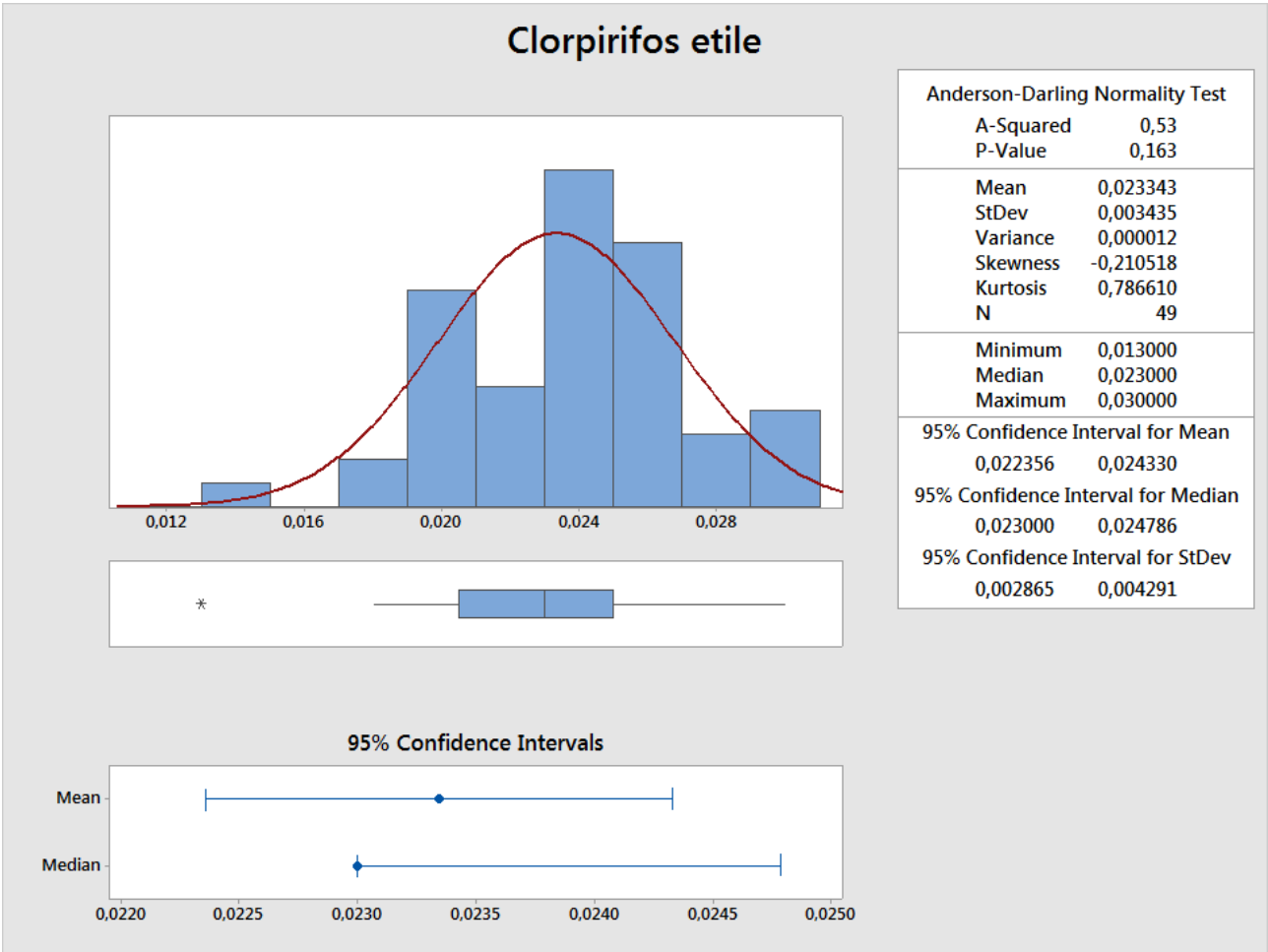


Grafico 5: clorpirifos etile - z-score

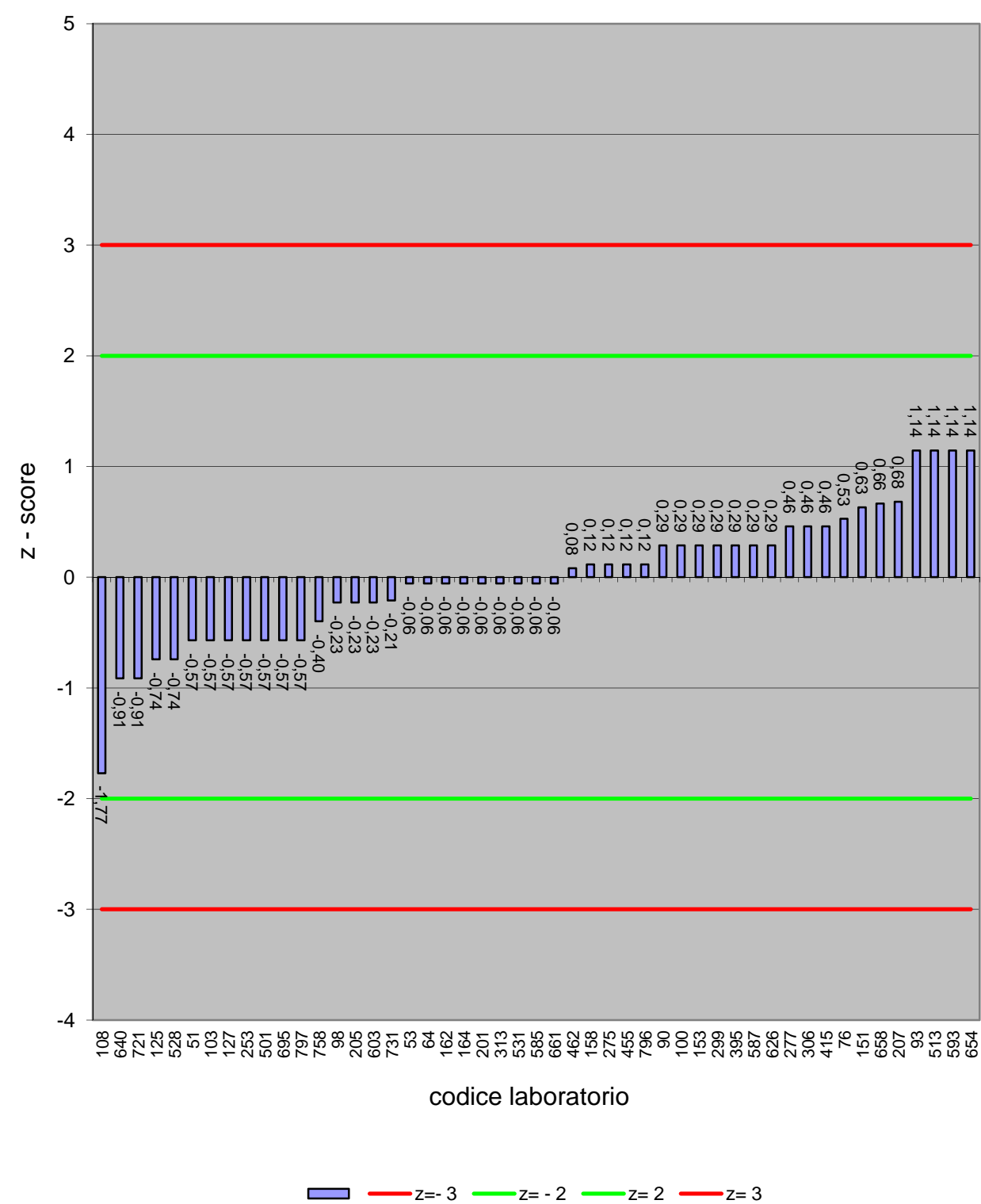


Tabella 13: risultati etofenprox

codice laboratorio	Etofentrox
51	0,039
53	0,049
64	0,042
76	0,0511
90	0,045
93	0,047
98	0,044
100	0,042
103	0,045
108	0,059
125	0,077
127	0,038
151	0,043
153	0,044
158	0,030
162	0,045
164	0,046
201	0,050
205	0,045
207	0,0438
253	0,055
275	0,046
277	0,049
299	0,051
306	0,049
313	0,042
395	0,050
415	0,044
455	0,0501
462	0,0421
501	0,04
513	0,055
528	0,047
531	0,048
577	ND
585	0,045
587	0,051
593	0,043
603	0,0439
626	0,04
640	0,042
654	0,05
658	0,0485
661	0,042
695	0,040
721	0,041
731	0,0505
758	0,043
796	0,045
797	0,045

Grafico 6: etofenprox

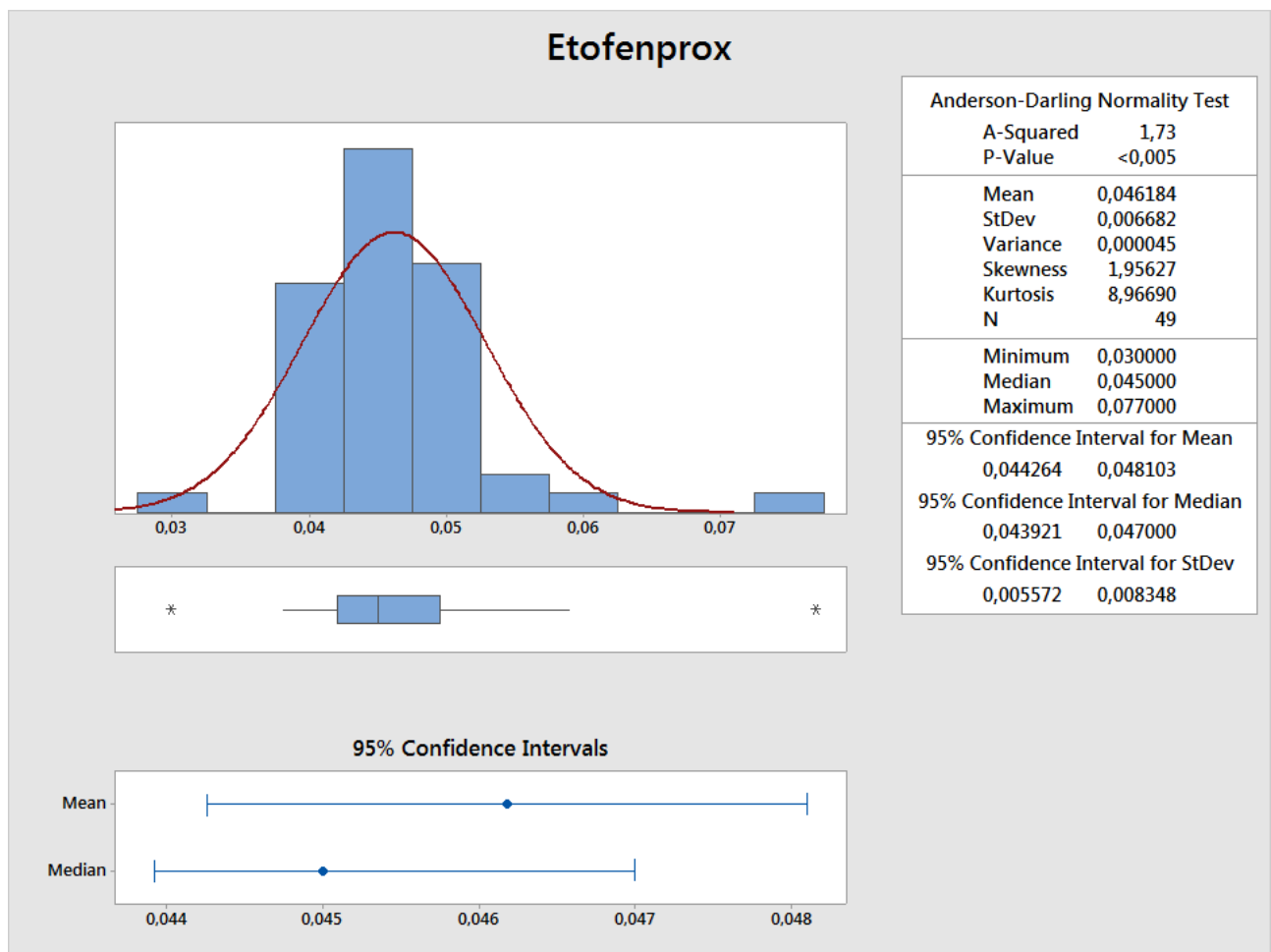


Grafico 7: etofenprox - z-score

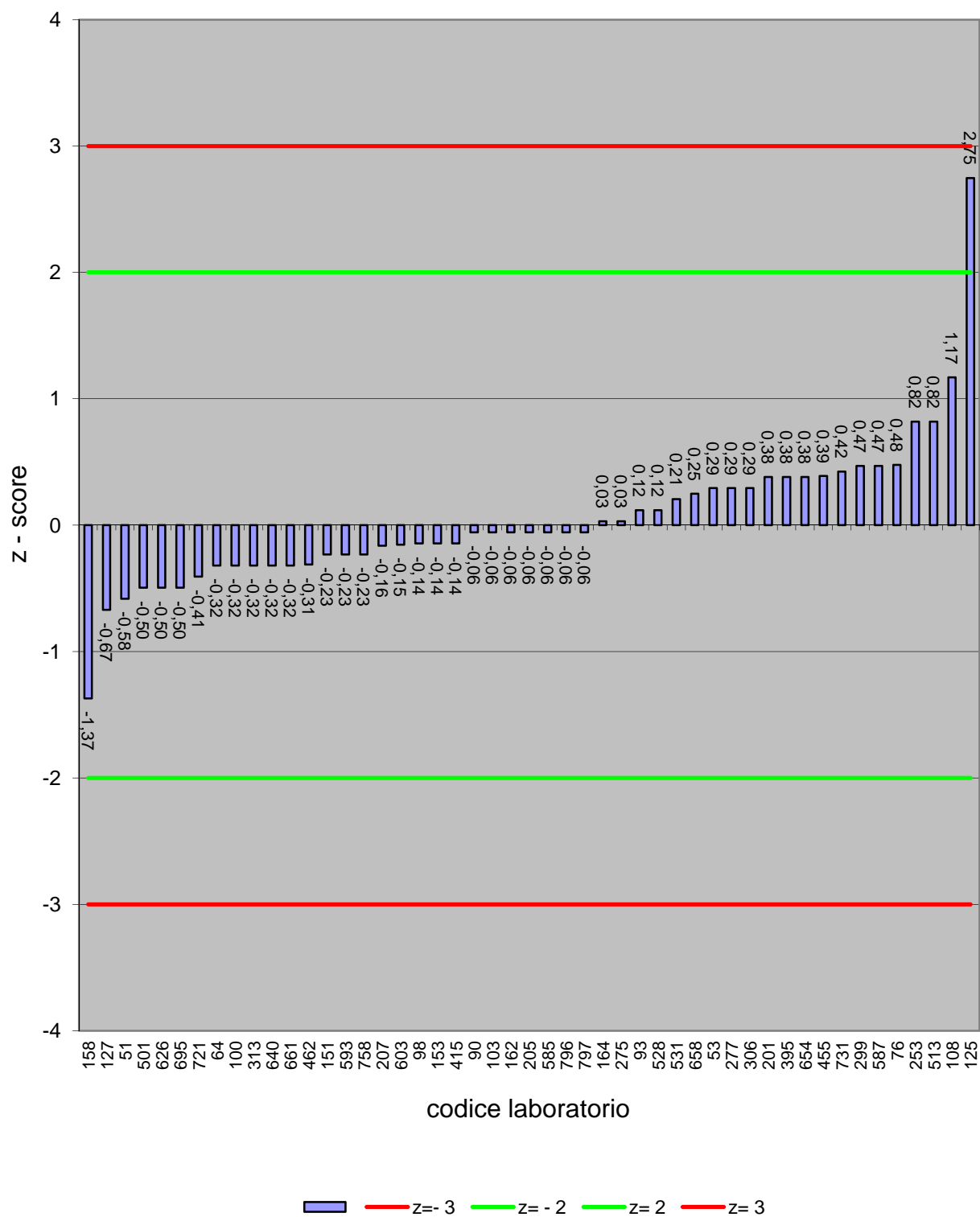


Tabella 14: risultati fenazaquin

codice laboratorio	Fenazaquin
51	0,037
53	0,040
64	0,042
76	0,0434
90	0,040
93	0,046
98	0,044
100	0,042
103	0,035
108	0,044
125	0,026
127	0,038
151	0,038
153	0,042
158	0,034
162	0,037
164	0,046
201	0,045
205	0,043
207	0,0478
253	0,040
275	0,046
277	0,049
299	0,047
306	0,049
313	0,044
395	0,045
415	0,044
455	0,0499
462	0,0482
501	0,05
513	0,041
528	0,040
531	0,047
577	0,032
585	0,041
587	0,039
593	0,045
603	0,0405
626	0,053
640	0,045
654	0,04
658	0,0493
661	0,036
695	0,040
721	ND
731	0,0409
758	0,042
796	NR
797	0,043

Grafico 8: fenazaquin

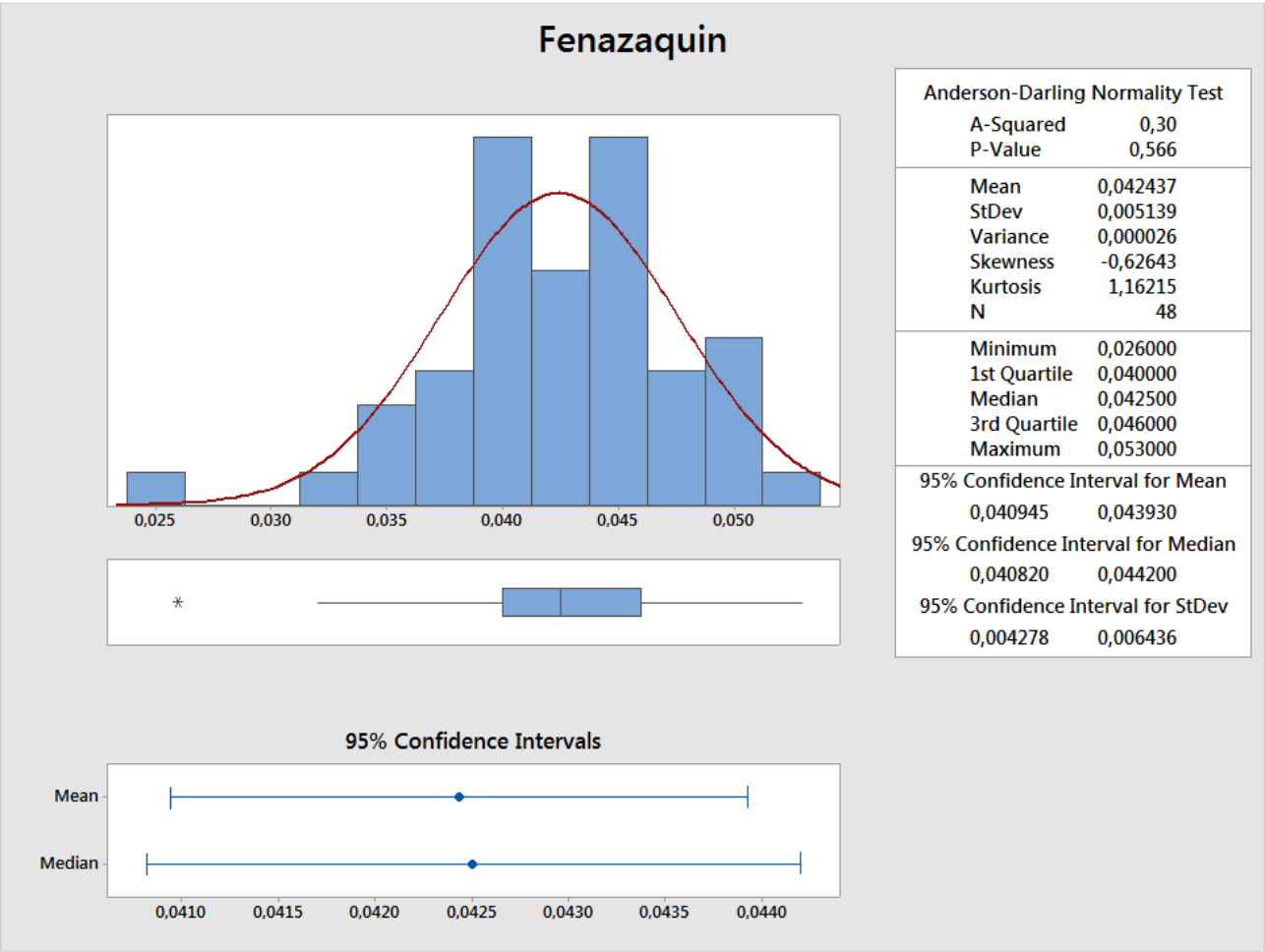


Grafico 9: fenazaquin - z-score

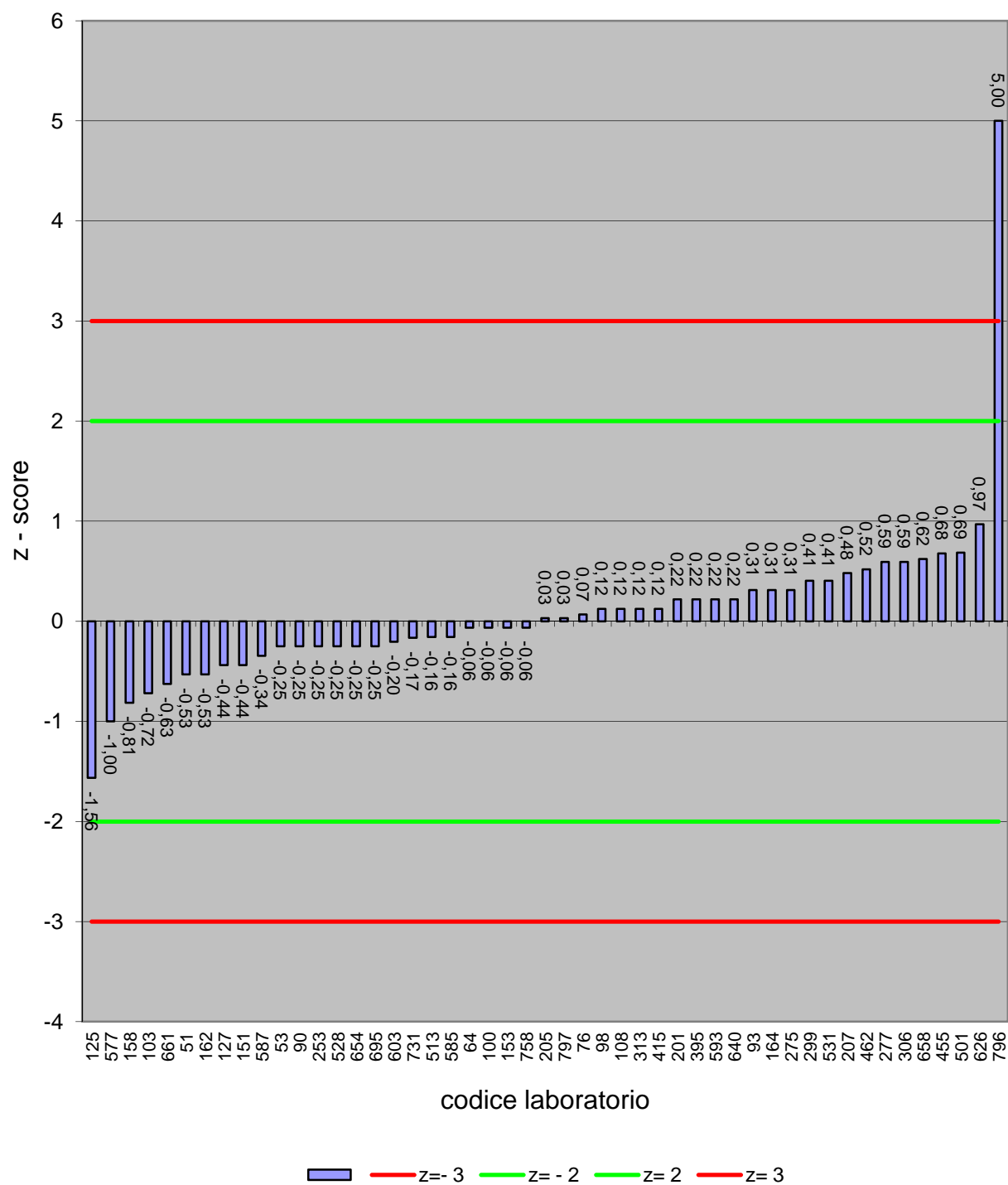


Tabella 15: risultati fenpropidin

codice laboratorio	Fenpropidin
51	0,085
53	0,082
64	0,096
76	0,130
90	0,092
93	0,094
98	0,083
100	0,085
103	0,080
108	NR
125	0,059
127	0,086
151	0,082
153	0,085
158	0,088
162	NR
164	0,109
201	0,085
205	0,088
207	0,0962
253	0,097
275	0,092
277	0,094
299	ND
306	0,101
313	0,083
395	0,080
415	0,089
455	0,103
462	0,0821
501	0,09
513	0,084
528	0,087
531	0,094
577	ND
585	0,089
587	0,070
593	ND
603	0,0816
626	0,086
640	0,088
654	0,09
658	0,0856
661	0,092
695	ND
721	ND
731	0,0949
758	0,085
796	0,084
797	0,083

Grafico 10: fenpropidin

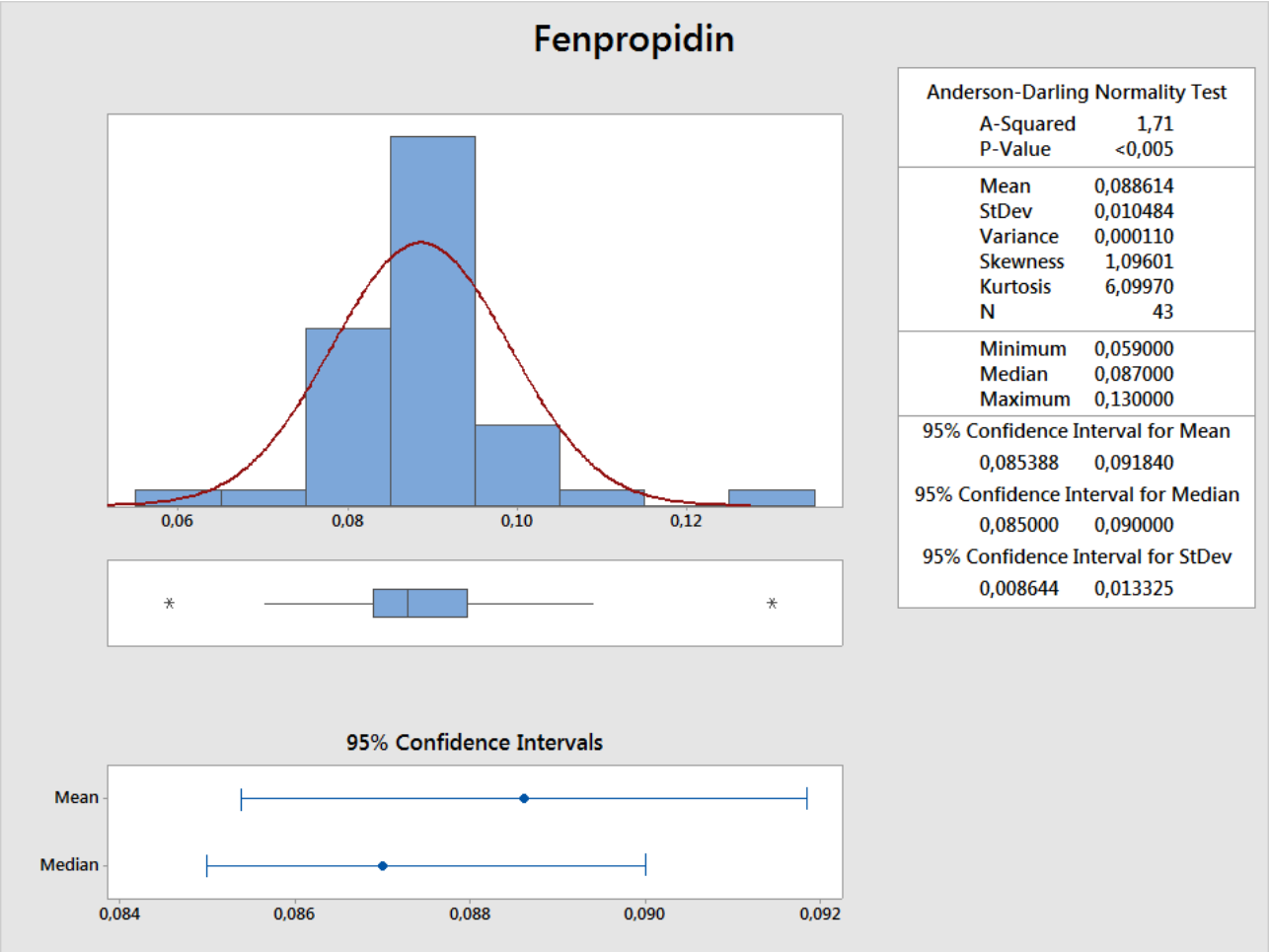


Grafico 11: fenpropidin - z-score

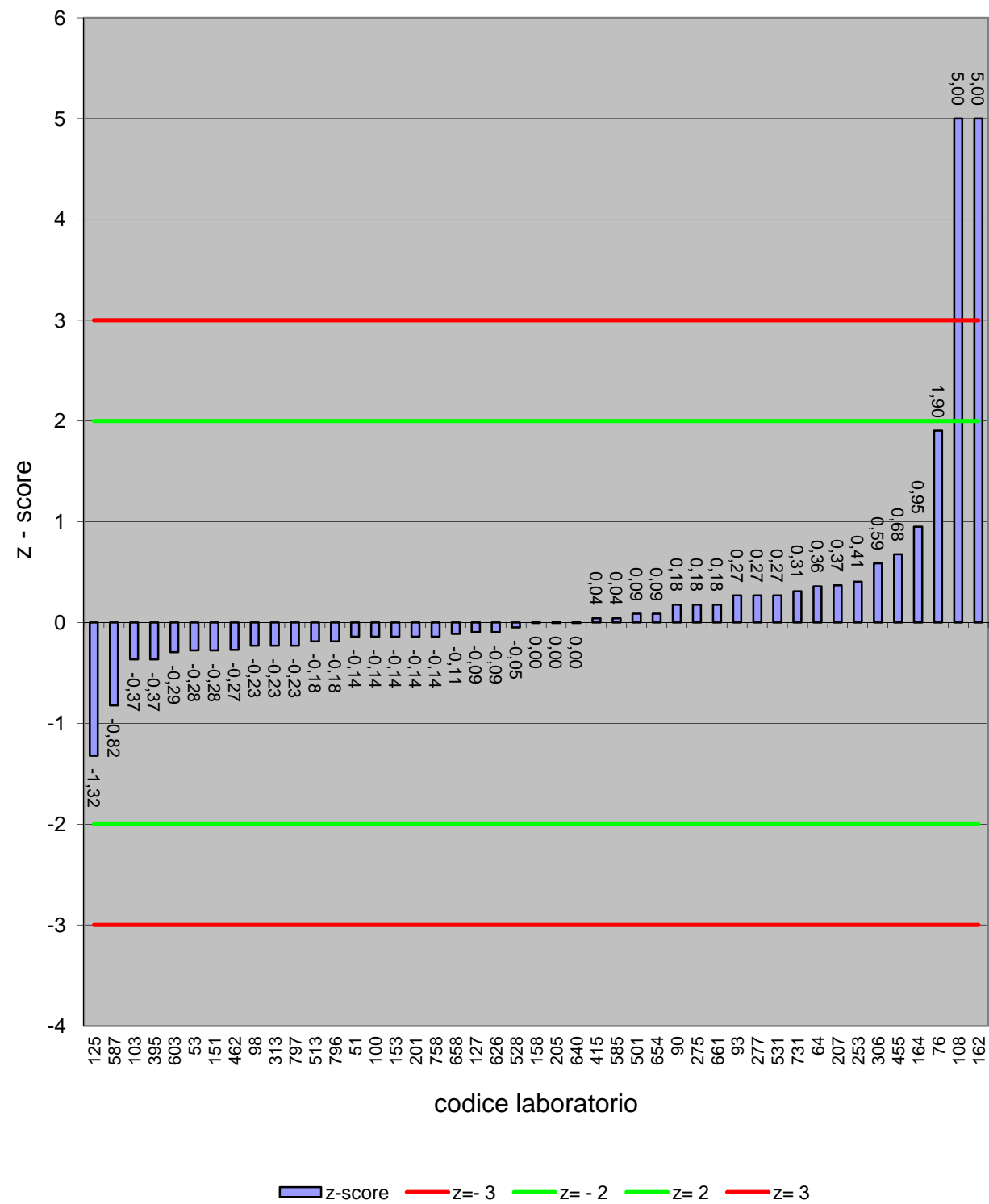


Tabella 16: risultati fipronil

codice laboratorio	Fipronil
51	0,083
53	0,092
64	0,104
76	0,100
90	0,086
93	0,098
98	0,080
100	0,083
103	ND
108	0,097
125	ND
127	0,077
151	0,088
153	0,095
158	0,087
162	0,060
164	0,083
201	0,080
205	0,082
207	0,111
253	0,090
275	0,089
277	0,093
299	0,100
306	0,107
313	0,081
395	0,081
415	0,091
455	0,108
462	0,0882
501	0,1
513	0,084
528	0,080
531	0,077
577	ND
585	0,085
587	0,084
593	0,119
603	0,0826
626	0,09
640	0,074
654	0,08
658	0,0784
661	0,087
695	NR
721	0,080
731	0,0758
758	0,085
796	0,080
797	0,078

Grafico 12: fipronil

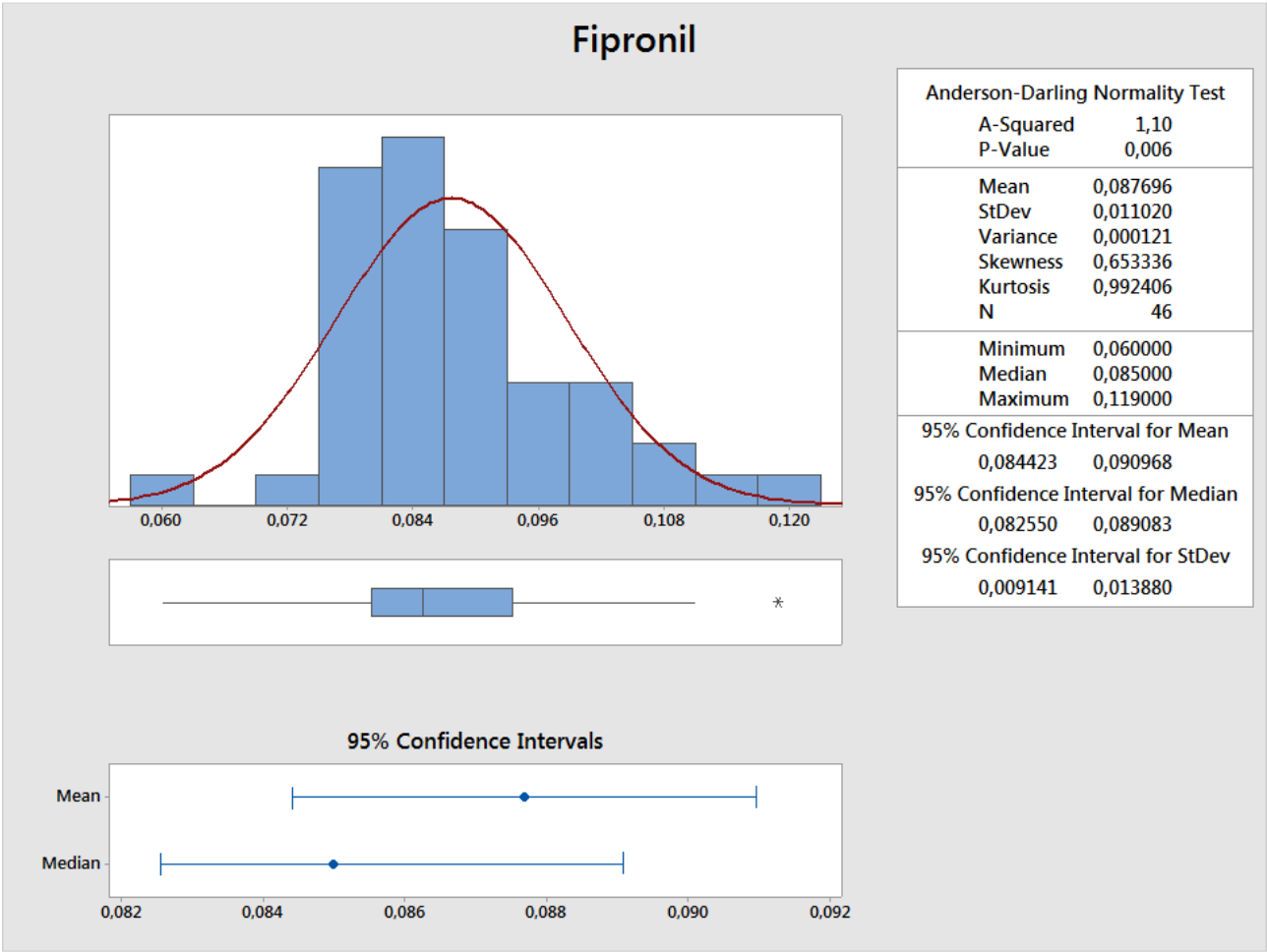


Grafico 13: fipronil - z-score

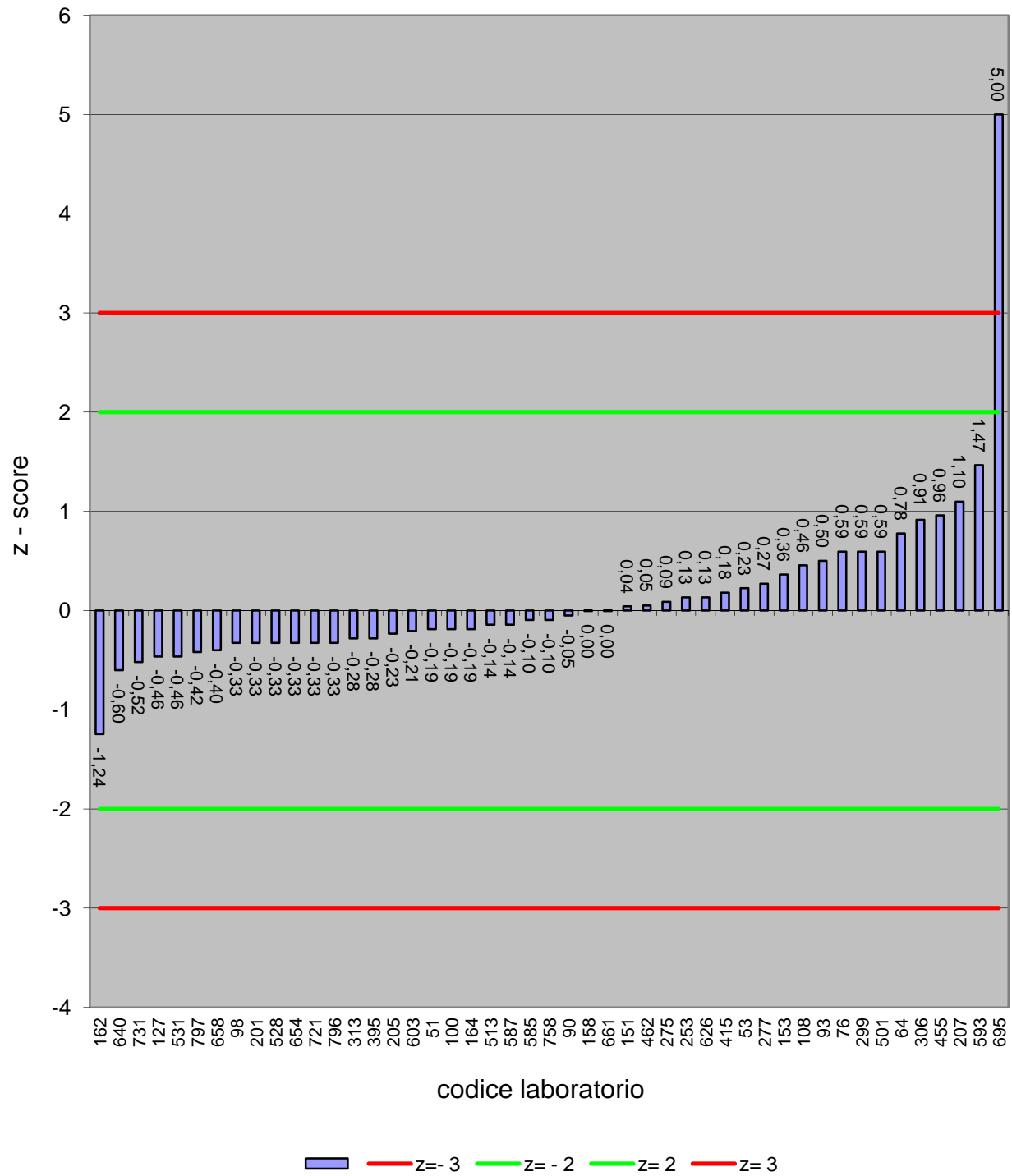


Tabella 17: risultati tiabendazolo

codice laboratorio	Tiabendazolo
51	0,152
53	0,126
64	0,143
76	0,119
90	0,135
93	0,140
98	0,148
100	0,153
103	0,097
108	NR
125	0,126
127	0,123
151	0,120
153	0,152
158	0,124
162	0,096
164	0,159
201	0,13
205	0,129
207	0,155
253	0,095
275	0,139
277	0,136
299	ND
306	0,147
313	0,160
395	0,105
415	0,135
455	0,0780
462	0,139
501	ND
513	0,135
528	0,119
531	0,130
577	ND
585	0,135
587	0,110
593	0,092
603	0,129
626	0,13
640	0,130
654	0,22
658	0,119
661	0,162
695	0,130
721	0,134
731	0,115
758	0,140
796	0,155
797	0,139

Grafico 14: tiabendazolo

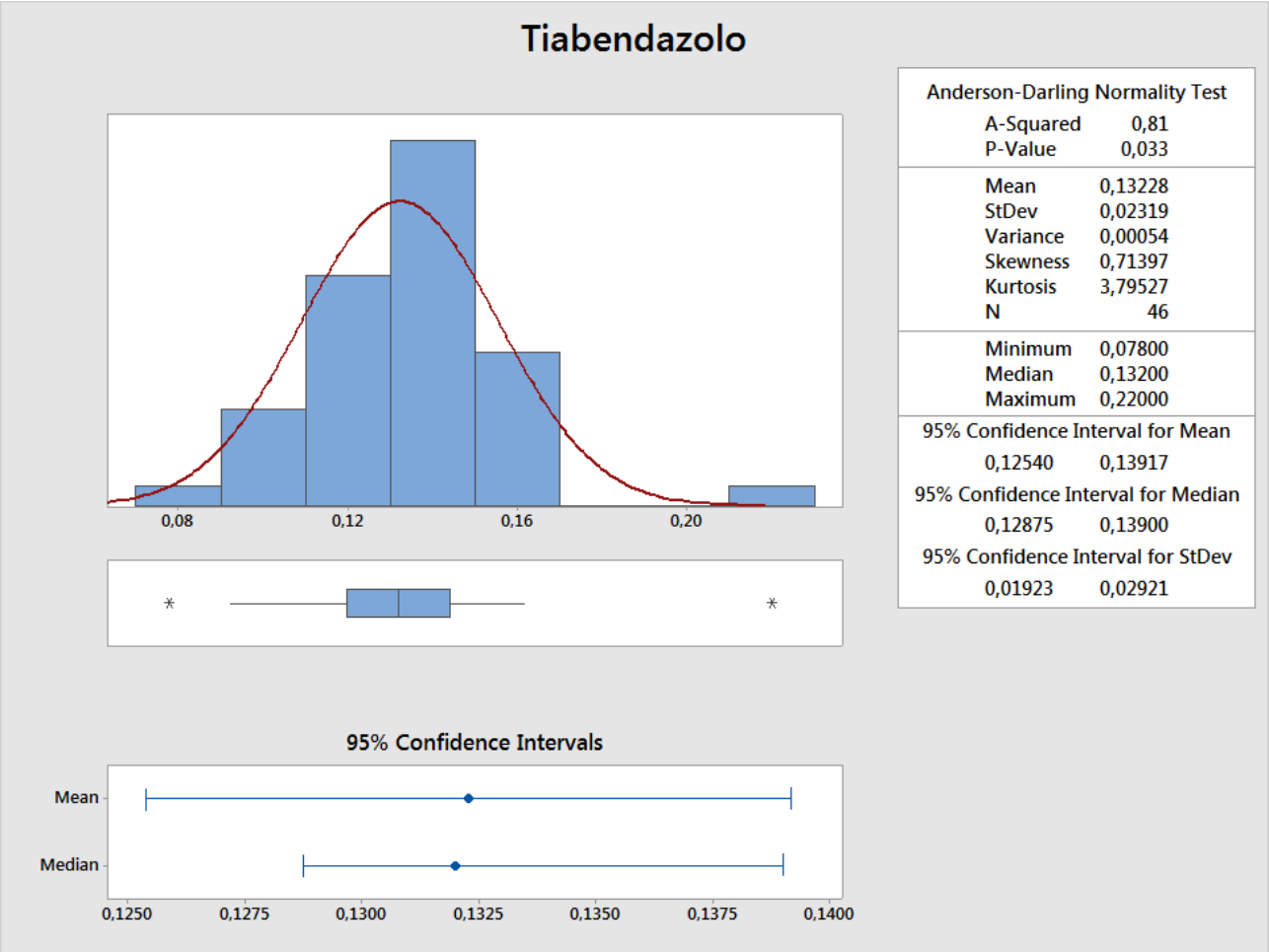
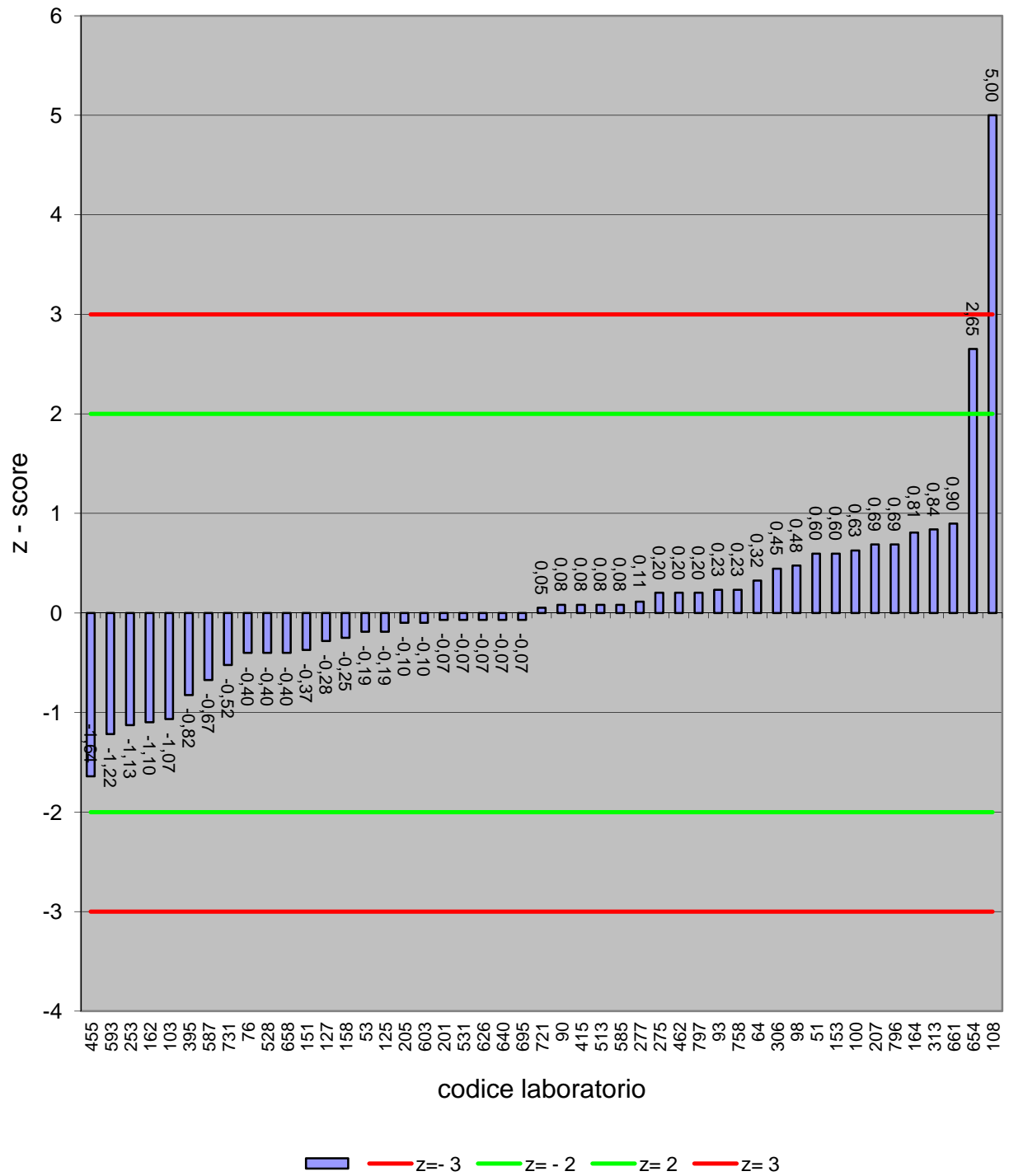


Grafico 15: tiabendazolo - z-score



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

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°	%
clorpirifos etile	49	49	100	0	0	0	0
etofenprox	49	48	98	1	2	0	0
fenazaquin	49	48	98	0	0	1	2
fenpropidin	45	43	96	0	0	2	4
fipronil	47	46	98	0	0	1	2
tiabendazolo	47	45	96	0	0	0	0

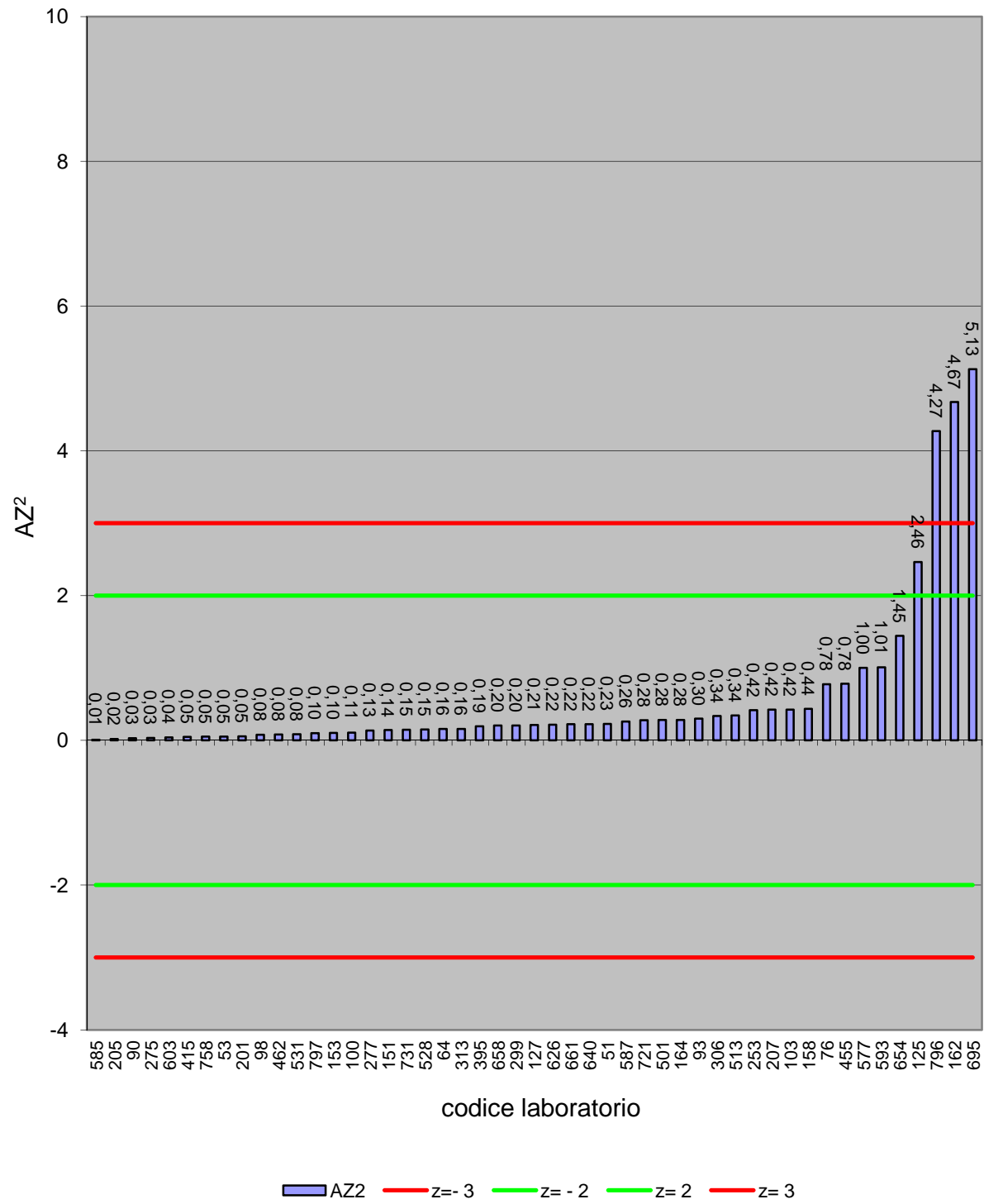
Tabella 19: riassunto giudizi

<i>Riassunto dei giudizi</i>	<i>AZ²</i>	
	n° lab	% lab
Soddisfacente	45	90
Discutibile	1	2
Non soddisfacente	4	8
<i>Totale laboratori</i>	<i>50</i>	<i>100</i>

Tabella 20: AZ²

Laboratorio	m	clorpirifos etile	etofenprox	fenazaquin	fenpropidin	fipronil	tiabendazolo	AZ ²	Giudizio
51	6	-0,57	-0,58	-0,53	-0,14	-0,19	0,60	0,23	Soddisf
53	6	-0,06	0,29	-0,25	-0,28	0,23	-0,19	0,05	Soddisf
64	6	-0,06	-0,32	-0,06	0,36	0,78	0,32	0,16	Soddisf
76	6	0,53	0,48	0,07	1,90	0,59	-0,40	0,78	Soddisf
90	6	0,29	-0,06	-0,25	0,18	-0,05	0,08	0,03	Soddisf
93	6	1,14	0,12	0,31	0,27	0,50	0,23	0,30	Soddisf
98	6	-0,23	-0,14	0,12	-0,23	-0,33	0,48	0,08	Soddisf
100	6	0,29	-0,32	-0,06	-0,14	-0,19	0,63	0,11	Soddisf
103	5	-0,57	-0,06	-0,72	-0,37		-1,07	0,42	Soddisf
108	6	-1,77	1,17	0,12	5,00	0,46	5,00	9,12	Non Soddisf
125	5	-0,74	2,75	-1,56	-1,32		-0,19	2,46	Discut
127	6	-0,57	-0,67	-0,44	-0,09	-0,46	-0,28	0,21	Soddisf
151	6	0,63	-0,23	-0,44	-0,28	0,04	-0,37	0,14	Soddisf
153	6	0,29	-0,14	-0,06	-0,14	0,36	0,60	0,10	Soddisf
158	6	0,12	-1,37	-0,81	0,00	0,00	-0,25	0,44	Soddisf
162	6	-0,06	-0,06	-0,53	5,00	-1,24	-1,10	4,67	Non Soddisf
164	6	-0,06	0,03	0,31	0,95	-0,19	0,81	0,28	Soddisf
201	6	-0,06	0,38	0,22	-0,14	-0,33	-0,07	0,05	Soddisf
205	6	-0,23	-0,06	0,03	0,00	-0,23	-0,10	0,02	Soddisf
207	6	0,68	-0,16	0,48	0,37	1,10	0,69	0,42	Soddisf
253	6	-0,57	0,82	-0,25	0,41	0,13	-1,13	0,42	Soddisf
275	6	0,12	0,03	0,31	0,18	0,09	0,20	0,03	Soddisf
277	6	0,46	0,29	0,59	0,27	0,27	0,11	0,13	Soddisf
299	4	0,29	0,47	0,41		0,59		0,20	Soddisf
306	6	0,46	0,29	0,59	0,59	0,91	0,45	0,34	Soddisf
313	6	-0,06	-0,32	0,12	-0,23	-0,28	0,84	0,16	Soddisf
395	6	0,29	0,38	0,22	-0,37	-0,28	-0,82	0,19	Soddisf
415	6	0,46	-0,14	0,12	0,04	0,18	0,08	0,05	Soddisf
455	6	0,12	0,39	0,68	0,68	0,96	-1,64	0,78	Soddisf
462	6	0,08	-0,31	0,52	-0,27	0,05	0,20	0,08	Soddisf
501	5	-0,57	-0,50	0,69	0,09	0,59		0,28	Soddisf
513	6	1,14	0,82	-0,16	-0,18	-0,14	0,08	0,34	Soddisf
528	6	-0,74	0,12	-0,25	-0,05	-0,33	-0,40	0,15	Soddisf
531	6	-0,06	0,21	0,41	0,27	-0,46	-0,07	0,08	Soddisf
577	1			-1,00				1,00	Soddisf
585	6	-0,06	-0,06	-0,16	0,04	-0,10	0,08	0,01	Soddisf
587	6	0,29	0,47	-0,34	-0,82	-0,14	-0,67	0,26	Soddisf
593	5	1,14	-0,23	0,22		1,47	-1,22	1,01	Soddisf
603	6	-0,23	-0,15	-0,20	-0,29	-0,21	-0,10	0,04	Soddisf
626	6	0,29	-0,50	0,97	-0,09	0,13	-0,07	0,22	Soddisf
640	6	-0,91	-0,32	0,22	0,00	-0,60	-0,07	0,22	Soddisf
654	6	1,14	0,38	-0,25	0,09	-0,33	2,65	1,45	Soddisf
658	6	0,66	0,25	0,62	-0,11	-0,40	-0,40	0,20	Soddisf
661	6	-0,06	-0,32	-0,63	0,18	0,00	0,90	0,22	Soddisf
695	5	-0,57	-0,50	-0,25		5,00	-0,07	5,13	Non Soddisf
721	4	-0,91	-0,41			-0,33	0,05	0,28	Soddisf
731	6	-0,21	0,42	-0,17	0,31	-0,52	-0,52	0,15	Soddisf
758	6	-0,40	-0,23	-0,06	-0,14	-0,10	0,23	0,05	Soddisf
796	6	0,12	-0,06	5,00	-0,18	-0,33	0,69	4,27	Non Soddisf
797	6	-0,57	-0,06	0,03	-0,23	-0,42	0,20	0,10	Soddisf

Grafico 16: AZ2



15. Errori Quali-Quantitativi

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

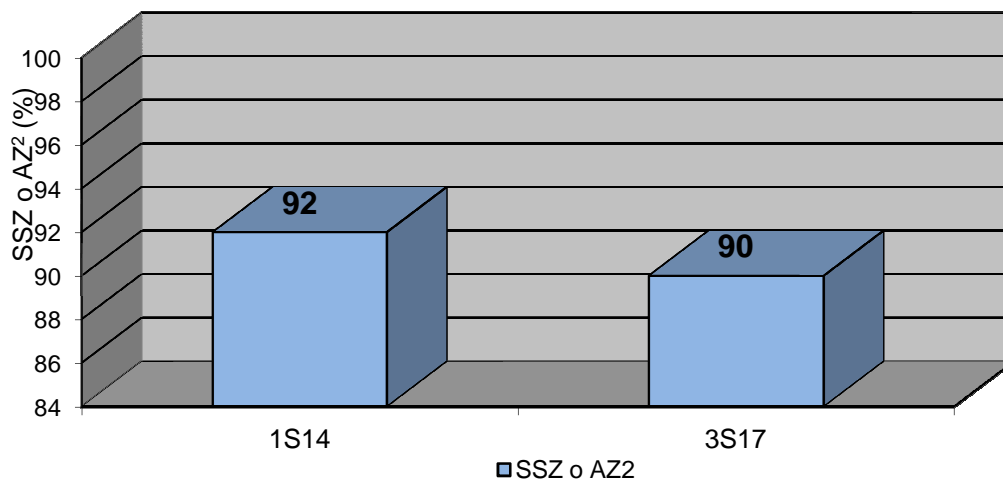
16. Confronto con altri test

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

Tabella 21: performance per test con uguale matrice

codice test	matrice	lab. partecipanti	Lab con SSZ o AZ ² soddisf.	
		n°	n°	%
1S14	cocomeri	48	43	92
3S17	cocomeri	50	45	90

Grafico 17: confronto SSZ o AZ² per matrici uguali



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

Tabella 22: confronto parametri comuni

Codice Test	Matrice	Parametri					
1S01	actinidie	clorpirifos etile					
3S02	albicocche	clorpirifos etile					
2S09	prugne	clorpirifos etile					
3S00	mele		etofenprox				
2S08	pomodori		etofenprox				
1S13	actinidie		etofenprox				
3S14	prugne		etofenprox				
2S05	fragole			fenazaquin			
2S06	pesche			fenazaquin			
2S15	actinidie			fenazaquin			
2S04	pere				fenpropidin		
1S05	actinidie					fipronil	
1S11	pere					fipronil	
2S00	fragole						tiabendazolo
2S14	actinidie						tiabendazolo
3S17	cocomeri	clorpirifos etile	etofenprox	fenazaquin	fenpropidin	fipronil	tiabendazolo

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 23: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati

Parametri	1S01	3S02	2S09	3S17
clorpirifos etile	88	86	94	100
	3S00	2S08	1S13	3S14
etofenprox	93	92	98	94
	2S05	2S06	2S15	3S17
fenazaquin	100	97	100	
	2S04			3S17
fenpropidin	80			
	1S05	1S11		3S17
fipronil	88	94		
	2S00	2S14		3S17
tiabendazolo	78	91		

Tabella 24: dettaglio risultati SSZ e AZ²

codice test	matrice	Lab. partecipanti	Lab con SSZ o AZ ² soddisf.	
	tipo	n°	n°	%
1TF-1997	mela	15	13	87
2TF-1997	fragola	21	18	86
3TF-1997	pesca	21	18	86
4TF-1997	arancia	22	19	86
1TF-1998	actinidia	28	21	75
2TF-1998	pomodoro	32	17	53
3TF-1998	pere	30	21	70
1TF-1999	actinidia	31	16	52
2TF-1999	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

(*) : con l'esclusione dei parametri deltametrina e dimetomorf

(**): con l'esclusione del parametro indoxacarb

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

(i): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per le s.a. propargite e fenpropidin

(ii): con l'esclusione degli z-score superiori a 2 per le s.a. bromopropilato e fenazaquin

(iii): con l'esclusione del parametro folpet e dei laboratori con z-score superiore a 2 per le s.a. teflutrin ed exitiazox

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

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

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

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

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

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

(x): con l'esclusione del parametro cipermetrina

(xi): con l'esclusione del parametro clofentezina

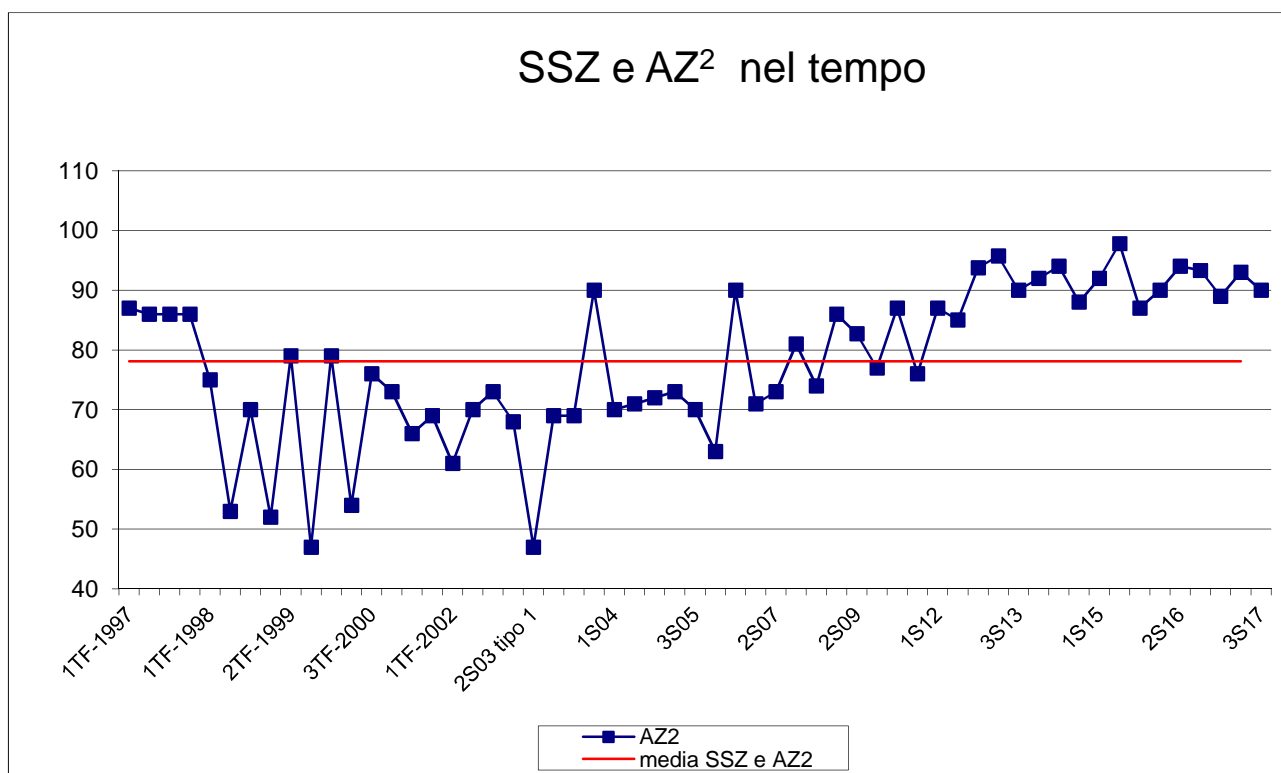
(xii): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. fenitroton

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

(xiv): con l'esclusione del parametro pimetrozina

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

Grafico 18: risultati nel tempo SSZ e AZ^2



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^2 .

17. Statistica

Errori qualitativi - falsi negativi-falsi positivi

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

Si definisce falso positivo una sostanza attiva non presente nel test, ma rilevata; corrisponde ad uno z-score pari a 5.

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

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

Valore assegnato

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

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

- eliminazione dei valori anomali grossolani ovvi, come: unità di misura scorrette o utilizzo errato dei decimali;
- valutazione della distribuzione simmetrica con MINITAB 17;
- calcolo del valore assegnato utilizzando la statistica robusta, come descritto nell'Annex C della ISO13528:2005, attraverso l'algoritmo A, corrispondente alla media robusta;
- calcolo della deviazione standard “fit for purpose” corrispondente al 25% della media robusta, così come riportato nell'articolo del “*Journal of Agricultural and Food Chemistry*”, 2011, 59(14), 7609-7619.

z-score

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

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

dove:

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

Lo z-score viene interpretato come segue:

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

Combinazione z-score

Avviene con AZ^2

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

AZ^2 viene interpretato come segue:

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

Definizioni

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

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

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

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

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

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

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

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

Varianza (V): quadrato dello scarto quadratico medio.

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

Accuratezza (Acc.): grado di concordanza fra il valore medio e il valore vero.

Precisione (P): rappresenta l'accordo di una serie di risultati fra loro; solitamente viene espressa in termini di deviazione dei risultati dalla loro media aritmetica.

Anderson Darling A^2 : Il test di Anderson-Darling può essere applicato a qualsiasi distribuzione. Di seguito sono riportate tabelle utili alla valutazione della distribuzione normale e lognormale.

A^2_{crit}	0.631	0.752	0.873	1.035
p-Value	0.1	0.05	0.025	0.01

Per le distribuzioni normali e lognormali, la statistica di prova A^2 viene calcolata da

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

dove:

n rappresenta la dimensione del campione;

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

i rappresenta l'iesimo campione

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

P-Value: il p-value è un parametro in grado di discriminare 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: è un indice di asimmetria. L'indice di asimmetria di una distribuzione è un valore che fornisce una misura della sua mancanza di asimmetria.

Curtosi: 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.

18. Riferimenti

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

Allegato 4 - 2017

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

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

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

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

Pirimifos M	<input type="checkbox"/>		
Piriproxifen	<input type="checkbox"/>		
Procimidone	<input type="checkbox"/>		
Procloraz (solo Procloraz tal quale)	<input type="checkbox"/>		
Propargite	<input type="checkbox"/>		
Propiconazolo	<input type="checkbox"/>		
Propoxur	<input type="checkbox"/>		
Protioconazolo (Protioconazolo destio)	<input type="checkbox"/>		
Quinoxifen	<input type="checkbox"/>		
Rotenone	<input type="checkbox"/>		
Spinosad (somma di spinosyn A e spinosyn D, espressa in spinosad)	<input type="checkbox"/>		
Spiroclorfen	<input type="checkbox"/>		
Tebuconazolo	<input type="checkbox"/>		
Tebufenozide	<input type="checkbox"/>		
Tebufenpirad	<input type="checkbox"/>		
Teflubenzuron	<input type="checkbox"/>		
Teflutrin	<input type="checkbox"/>		
Tetraconazolo	<input type="checkbox"/>		
Tetradifon	<input type="checkbox"/>		
Tetrametrina	<input type="checkbox"/>		
Tiabendazolo	<input type="checkbox"/>		
Tiacloprid	<input type="checkbox"/>		
Tiametoxam	<input type="checkbox"/>		
Tiodicarb	<input type="checkbox"/>		
Tolclofos M	<input type="checkbox"/>		
Tolilfluanide	<input type="checkbox"/>		
Triadimefon	<input type="checkbox"/>		
Triadimenol	<input type="checkbox"/>		
Trifloxistobin	<input type="checkbox"/>		
Triflumuron	<input type="checkbox"/>		
Vinclozolin	<input type="checkbox"/>		

Hanno collaborato alla realizzazione del test:

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