



3a sessione test prodotti fitosanitari anno 2018

Organizzato da:
ARPAE Emilia Romagna

*Autorizzato da: Dott.ssa Leonella Rossi
Direttore Laboratorio Multisito Arpae Emilia Romagna*

Indice

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

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: verifica omogeneità	11
Tabella 6: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità.....	12
Tabella 7: verifica stabilità A.....	12
Tabella 8: verifica stabilità B.....	12
Tabella 9: risultati dai laboratori.....	13
Tabella 10: valori errori grossolani.....	14
Tabella 11: statistica risultati ricevuti dai laboratori.....	14
Tabella 12: statistica risultati dopo l'eliminazione dei dati grossolani	15
Tabella 13: risultati acefate.....	16
Tabella 14: risultati cipermetrina.....	19
Tabella 15: risultati difenoconazolo.....	22
Tabella 16: risultati formetanato.....	25
Tabella 17: risultati metaflumizone	28
Tabella 18: risultati piraclostrobin.....	31
Tabella 19: rappresentazione risultati attraverso z-score	34
Tabella 20: riassunto giudizi.....	34
Tabella 21: AZ^2	35
Tabella 22: confronto parametri comuni.....	37
Tabella 23: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati	37
Tabella 24: dettaglio risultati SSZ e AZ^2	38

Grafici

Grafico 1: tempo, in ore per ricevere il test	10
Grafico 2: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni	10
Grafico 3: confronto medie e incremento teorico	11
Grafico 4: acefate.....	17
Grafico 5: acefate.....	17
Grafico 6: acefate - z-score	18
Grafico 7: cipermetrina	20
Grafico 8: cipermetrina	20
Grafico 9: cipermetrina - z-score	21
Grafico 10: difenoconazolo	23
Grafico 11: difenoconazolo	23
Grafico 12: difenoconazolo – z-score	24
Grafico 13: formetanato.....	26
Grafico 14: formetanato.....	26
Grafico 15: formetanato - z-score	27
Grafico 16: metaflumizone	29
Grafico 17: metaflumizone	29
Grafico 18: metaflumizone - z-score	30
Grafico 19: piraclostrobin.....	32
Grafico 20: piraclostrobin.....	32
Grafico 21: piraclostrobin - z-score	33
Grafico 22: AZ2.....	36
Grafico 23: risultati nel tempo SSZ e AZ ²	39

Premessa

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

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 17043:2010, 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.

Tabella 1: aspetti generali

<i>Data di preparazione del test</i>	28/08/2018
<i>Data di consegna al corriere per la spedizione ai laboratori</i>	15/10/2018
<i>Corriere utilizzato.</i>	Traser
<i>Campioni (incrementati e bianco) conservati con</i>	ghiaccio secco
<i>Numero campioni incrementati preparati</i>	75
<i>Numero campioni bianchi</i>	76
<i>Numero laboratori cui è stato inviato il test</i>	49
<i>Numero laboratori che hanno fornito risultati</i>	49 pari al 100%
<i>Elenco dei laboratori che hanno partecipato al test</i>	Tabella 2: elenco dei laboratori
<i>Matrice utilizzata</i>	piselli senza baccello
<i>Numero dei sostanze attive nel test</i>	6
<i>Descrizione sostanze attive</i>	acefate, cipermetrina, difenoconazolo, formetanato, metaflumizone, piraclostrobin
<i>Livello di concentrazione</i>	Tabella 3: valore assegnato della concentrazione

Nel mese di Agosto 2018 è stato preparato il terzo test sui prodotti fitosanitari dell'anno 2018. Il test è stato inviato a 49 laboratori di cui alla Tabella 2: elenco dei laboratori

Tabella 2: elenco dei laboratori

ADESUD	EPTANORD
AGRIBIOECO	EUROFINS CHEMICAL CONTROL
AGRIPARADIGMA RA	EUROLAB
AGRIPARADIGMA SR	EUROQUALITYLAB
AGROBIOLAB	FLORAMO
AGROLAB ITALIA	FRUTTAGEL
ALPHAECOLOGIA	GE.PRO.TER.
ANALISIS SRL	GREIT
ARACE LABORATORI	LA LINEA VERDE
BONASSISA	LABCAM
BONDUELLE	LABORATORI DR GIUSTO
BUCCIARELLI LABORATORIO	LABORATORIO NIRO
CADIRLAB	LEOCHIMICA
CAMPOVERDE	MARINO
CENTRO ANALISI BIOCHIMICHE dr Ventre	NUCLEO CHIMICO MEDITERRANEO
CHELAB PT	PH
CHELAB TV	S&P di A. Schettino
CHEMISERVICE	SAMER
CHEMSERVICE	Security and Quality
CHIBILAB	SIALAB
CONSERVE ITALIA	SICURAL
CONSORZIO GLOBAL QUALITY MOF-LAB	SYNLAB
D'ANIELLO	VASSANELLI LAB
ECOCONTROLSUD	WATER & LIFE
EOS	

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: piselli senza baccello. 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, pari a 20 kg di matrice. Quantità uguali sono poi state destinate per la preparazione dei campioni incrementati e del campione bianco.

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 il 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 PISELLI SENZA BACCELLO, codice 3S18.

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 i volumi di soluzione primaria per preparare la soluzione di incremento. La soluzione di incremento è stata aggiunta alla matrice che in seguito è stata agitata meccanicamente per un tempo sufficiente a renderla omogenea, come confermato dai test riportati nelle Tabella 5: verifica omogeneità, Tabella 6: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità, e successivamente suddivisa nei contenitori.

Su ognuno di questi è stata posta un'etichetta riportante la dicitura: PT FITOFARMACI - CAMPIONE INCREMENTATO matrice PISELLI SENZA BACCELLO, codice test 3S18.

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: scarico dei dati".

10. Consegna dei test al corriere

La consegna dei campioni al corriere per la spedizione è avvenuta in data 15/10/2018. Ad ogni laboratorio sono stati consegnati un bianco ed un campione incrementato.

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

11. Elenco delle sostanze attive e valore assegnato della concentrazione

La seguente tabella riassume l'elenco dei parametri oggetto del test ed il valore vero assegnato ottenuto dalla media robusta, calcolata con l'Algoritmo A, 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>
acefate	0.127
cipermetrina	0.414
difenoconazolo	0.347
formetanato	0.0370
metaflumizone	0.0913
piraclostrobin	0.0399

12. Ricevimento dei risultati

In conformità al punto 4.6.1.2 della norma UNI CEI ISO/IEC 17043:2010 è stata individuata una data univoca per la consegna dei risultati. Per il 3S18 Fitofarmaci è stata individuata come dead line il 12/11/2018 ore 14.00.

In data 06/12/2018 è stato inviato ai partecipanti il riassunto dei risultati preliminari così come raccolti in tabella 9, per valutare il corretto flusso delle informazioni dai partecipanti all'ente organizzatore.

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: tempo, in ore per ricevere 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			TEMPO PER IL TRASPORTO (IN ORE)		
	<i>n°</i>	<i>%</i>	<i>ore</i>	<i>n°</i>	<i>%</i>
Campioni inviati	49				
			< 24	16	33
ottimo	45	92	24	24	49
buono	3	6	48	7	14
scarso	0		72	1	2
Dato non fornito	1	2	> 72	0	0
			Dato non fornito	1	2
Moduli	49	100	Risultati	49	100

Legenda:

- *Invio campioni al Laboratorio*

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

- *Tempo per il trasporto*

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

Grafico 1: tempo, in ore per ricevere il test

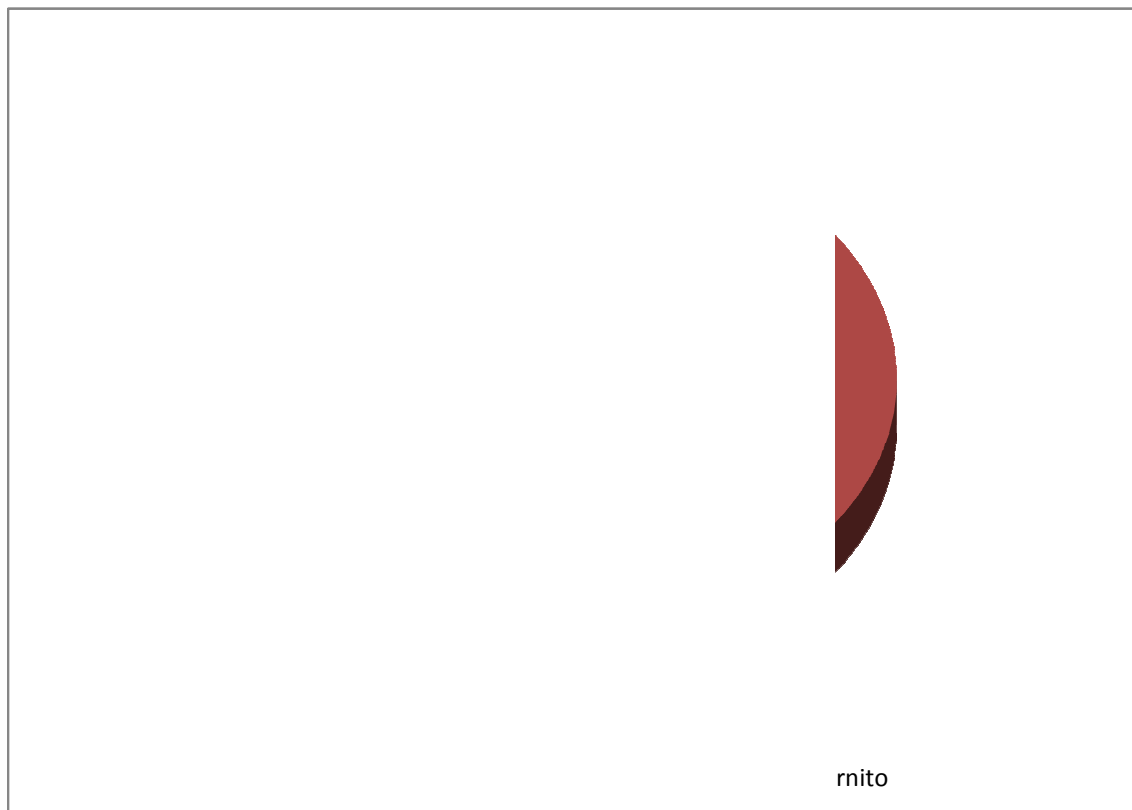


Grafico 2: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni

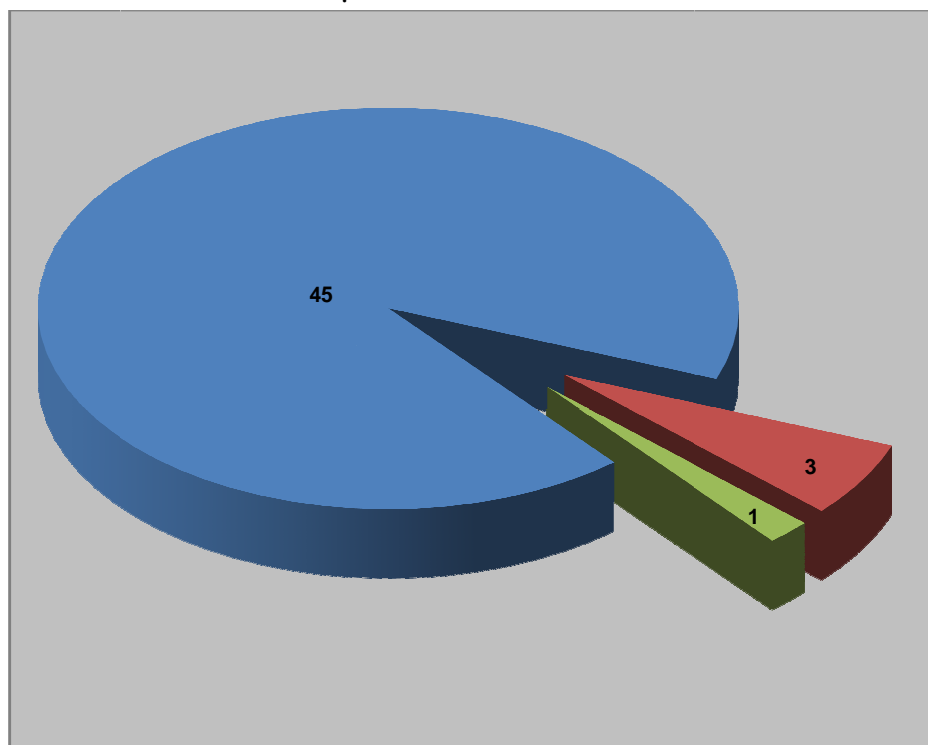
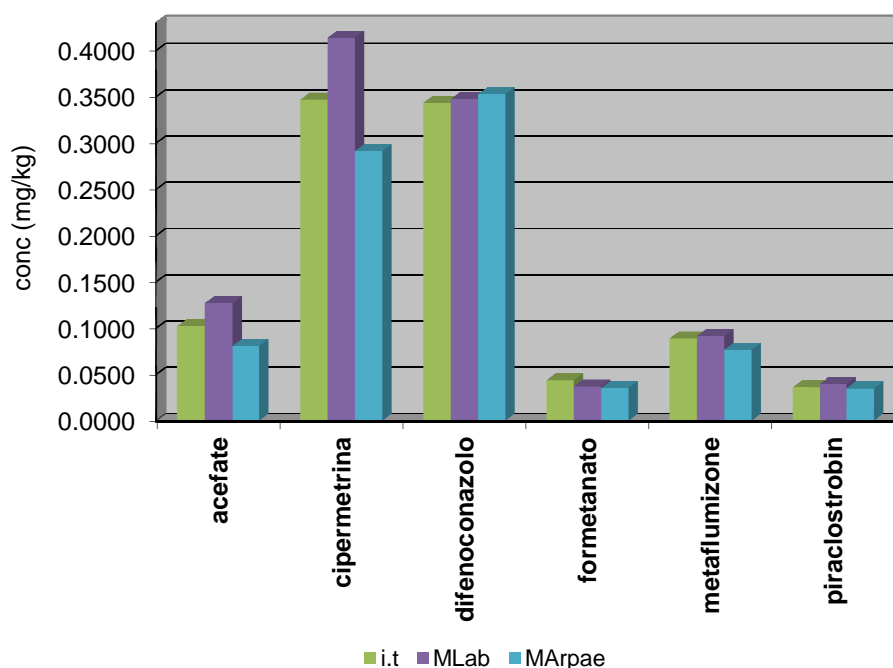


Grafico 3: confronto medie e incremento teorico



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 17025:2008, 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: verifica omogeneità

Descrizione s.a.	acefate	cipermetrina	difenoconazolo	formetanato	metaflumizone	piraclostrobin
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	0.102	0.347	0.343	0.0436	0.0888	0.0361
Media ARPAE (M_{arpae})	0,0808	0,291	0,353	0,0353	0,0766	0,0348
Mediana (m_{arpae})	0,0808	0,288	0,354	0,0352	0,0770	0,0348
num. misure (n)	20	20	20	20	20	20
gradi di libertà (gdl)	19	19	19	19	19	19
valore minimo (vm_{arpae})	0,079	0,208	0,3353	0,0333	0,0672	0,034
valore massimo (VM_{arpae})	0,083	0,412	0,3617	0,0376	0,0837	0,036
ds_{arpae}	0,0014	0,039	0,0064	0,0014	0,0039	0,00050
dev. std. media (Sm_{arpae})	0,0003	0,0086	0,00143	0,00031	0,0009	0,0001
Varianza	1,85E-06	1,48E-03	4,08E-05	1,91E-06	1,54E-05	2,46E-07
Accuratezza (Acc_{arpae})	-0,021	-0,056	0,009	-0,008	-0,012	-0,001
Precisione (P_{arpae})	0,0014	0,0385	0,0064	0,001	0,004	0,000
L.F. $arpae$	0,0006	0,0169	0,0028	0,001	0,002	0,000
err. Ass. it	-0,021	-0,056	0,009	-0,008	-0,012	-0,001
err. % it	-20,8	-16,0	2,7	-19,1	-13,8	-3,4

Tabella 6: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Descrizione s.a.	acefate	cipermetrina	difenoconazolo	formetanato	metaflumizone	piraclostrobin
C	7,14E-05	2,80E-03	1,35E-03	1,61E-05	6,78E-05	1,31E-05
Ss ²	0,00E+00	0,00E+00	8,55E-06	0,00E+00	1,02E-05	0,00E+00
Ss ² <C	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass

Tabella 7: verifica stabilità A

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 2 1a analisi campione 3	giorno 2 2a analisi campione 4	MEDIA 2	(M2-M1)	σ	giudizio
acefate	0,0442	0,0444	0,0443	0,0416	0,0404	0,0410	0,0033	0,0318	Pass
cipermetrina	0,359	0,250	0,305	0,330	0,218	0,274	0,031	0,103	Pass
difenoconazolo	0,364	0,347	0,356	0,361	0,369	0,365	0,010	0,087	Pass
formetanato	0,0248	0,0244	0,0246	0,0212	0,0237	0,0225	0,0022	0,0092	Pass
metaflumizone	0,0789	0,0768	0,0779	0,0801	0,0773	0,0787	0,0008	0,0228	Pass
tolclofos m	0,0383	0,0347	0,0365	0,0339	0,0332	0,0336	0,0030	0,0100	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

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

Tabella 8: verifica stabilità B

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 2 1a analisi campione 5	giorno 2 2a analisi campione 6	MEDIA 2	(M2-M1)	σ	giudizio
acefate	0,0442	0,0444	0,0443	0,0360	0,0343	0,0352	0,0092	0,0318	Pass
cipermetrina	0,359	0,250	0,305	0,264	0,283	0,274	0,031	0,103	Pass
difenoconazolo	0,364	0,347	0,356	0,273	0,394	0,334	0,022	0,087	Pass
formetanato	0,0248	0,0244	0,0246	0,0203	0,0235	0,0219	0,0027	0,0092	Pass
metaflumizone	0,0789	0,0768	0,0779	0,0696	0,0726	0,0711	0,0068	0,0228	Pass
tolclofos metile	0,0383	0,0347	0,0365	0,0311	0,0360	0,0336	0,0030	0,0100	Pass

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

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

Tabella 9: risultati dai laboratori

Descrizione p.a. <i>incremento teorico (mg/kg)</i>	acefate <i>0,1020</i>	cipermetrina <i>0,3467</i>	difenoconazolo <i>0,3433</i>	formetanato <i>0,0436</i>	metaflumizone <i>0,0888</i>	tolclofos met. <i>0,0361</i>
51	0,164	0,44	0,222	0,062	0,098	0,047
53	0,13	0,34	0,350	0,045	0,1	0,04
64	0,134	0,473	0,393	NR	0,081	0,04
76	0,11	0,4	0,35	0,028	ND	0,037
90	0,130	0,340	0,280	0,060	0,086	0,033
93	0,120	0,45	0,334	0,032	0,074	0,037
98	0,16	0,32	0,29	0,04	0,110	0,06
100	0,145	0,375	0,33	0,03	0,082	0,04
115	ND	0,501	0,335	ND	NR	ND
125	0,143	0,341	0,486	ND	ND	0,036
127	0,13	0,406	0,31	0,031	0,108	0,035
151	0,129	0,364	0,332	0,048	0,096	0,041
153	0,125	0,360	0,32	0,035	0,085	0,038
158	0,144	0,352	0,333	0,056	0,107	0,041
162	0,133	0,346	0,345	ND	0,102	0,037
164	1,255	0,521	0,388	0,043	0,092	0,039
201	0,12	0,45	0,33	0,035	0,09	0,042
205	0,13	0,330	0,3	0,03	0,100	0,037
207	0,104	0,521	0,373	0,0382	0,0978	0,0416
253	0,12	0,45	0,42	0,034	0,095	0,046
275	0,116	0,454	0,351	0,0331	0,085	0,0411
277	0,16	0,475	0,376	ND	0,09	0,039
299	ND	0,47	0,39	ND	0,096	0,042
306	0,121	0,472	0,369	0,034	0,093	0,039
313	0,095	0,360	0,310	0,035	0,050	0,040
395	0,098	0,23	0,390	ND	0,2	0,060
415	0,12	0,450	0,35	0,030	0,09	0,04
420	0,118	0,43	0,33	0,036	0,095	0,045
455	ND	0,52	0,41	ND	0,077	0,0380
462	0,121	0,489	0,339	0,527	0,0882	0,0361
513	0,12	0,305	0,252	0,055	0,071	0,037
528	0,118	0,467	0,442	0,035	ND	0,053
531	0,115	0,39	0,350	0,03	0,080	0,04
577	ND	ND	0,400	ND	ND	0,030
585	0,13	0,43	0,34	0,035	0,1	0,035
587	0,126	0,52	0,38	ND	0,09	0,041
593	ND	0,482	0,315	NR	0,054	0,035
603	0,086	0,34	0,31	0,032	0,075	0,0363
626	0,1800	0,303	0,33	0,043	0,091	0,045
640	0,16	0,45	0,38	0,030	0,1	0,038
654	0,133	0,400	0,291	ND	0,096	0,044
658	0,138	0,417	0,365	ND	0,102	0,041
661	0,1	0,386	0,347	0,034	0,08	0,039
695	0,183	0,35	0,325	ND	0,102	0,042
721	ND	0,519	NR	ND	ND	0,044
731	0,121	0,4198	0,4046	0,031	0,0874	0,0381
758	0,14	0,49	0,39	0,048	0,10	0,044
796	0,120	0,330	0,320	ND	ND	0,040
797	0,080	0,358	0,317	0,034	0,086	0,035

14. Valori errori grossolani

Tabella 10: valori errori grossolani

<i>parametri</i>	<i>concentrazione (mg/kg)</i>	<i>codice lab</i>
acefate	1,255	164
formetanato	0,527	462

Tabella 11: statistica risultati ricevuti dai laboratori

<i>Statistica</i>	<i>acefate</i>	<i>cipermetrina</i>	<i>difenoconazolo</i>	<i>formetanato</i>	<i>metaflumizone</i>	<i>piraclostrobin</i>
<i>i.t. (mg/kg)</i>	0,102	0,347	0,343	0,0436	0,0888	0,0361
Media Robusta	0,127	0,414	0,347	0,0370	0,0913	0,0399
Mediana (m _{Lab})	0,126	0,418	0,343	0,0350	0,0915	0,0400
num. misure (n)	43	48	48	33	42	48
gradi di libertà (gdl)	42	47	47	32	41	47
n° lab. con nr	0	0	1	2	1	0
n° lab. con nd	0	0	0	0	0	0
valore minimo (vm _{Lab})	0,080	0,230	0,222	0,028	0,050	0,030
valore massimo (VM _{Lab})	1,255	0,521	0,486	0,527	0,200	0,060
ds robusta	0,0198	0,0768	0,0430	0,0078	0,0117	0,0039
std dev 25%	0,0318	0,1034	0,0869	0,0092	0,0228	0,0100
ds _{Lab}	0,173	0,071	0,047	0,086	0,021	0,006
dev. std. media (Sm _{Lab})	0,0264	0,0102	0,0068	0,0149	0,0033	0,0008
Varianza	3,00E-02	5,02E-03	2,24E-03	7,32E-03	4,50E-04	3,23E-05
Accuratezza (Acc _{Lab})	136,4	17,1	13,6	231,3	23,2	14,3
Precisione (P _{Lab})	0,0250	0,0670	4,11E-03	-6,63E-03	2,50E-03	3,77E-03
err. ass. (M _{Lab} -it)	0,173	0,0708	0,0473	0,0856	0,0212	5,68E-03
err. % it	0,0250	0,0670	4,11E-03	-6,63E-03	2,50E-03	3,77E-03

Tabella 12: statistica risultati dopo l'eliminazione dei dati grossolani

<i>Statistica</i> <i>i.t. (mg/kg)</i>	acefate	cipermetrina	difenoconazolo	formetanato	metaflumizone	piraclostrobin
	0,102	0,347	0,343	0,0436	0,0888	0,0361
Media Robusta	0,127	0,414	0,347	0,0370	0,0913	0,0399
Mediana (m_{Lab})	0,126	0,418	0,343	0,0350	0,0915	0,0400
num. misure (n)	42	48	48	32	42	48
gradi di libertà (gdl)	41	47	47	31	41	47
n° lab. con nr	0	0	1	2	1	0
n° lab. con nd	0	0	0	0	0	0
valore minimo (vm_{Lab})	0,080	0,230	0,222	0,028	0,050	0,030
valore massimo (VM_{Lab})	0,183	0,521	0,486	0,062	0,200	0,060
ds robusta	0,0198	0,0768	0,0430	7,75E-03	0,0117	3,93E-03
std dev 25%	0,0318	0,1034	0,0869	9,25E-03	0,0228	0,0100
ds _{Lab}	0,022	0,071	0,047	9,34E-03	0,0212	5,68E-03
dev. std. media (Sm_{Lab})	3,41E-03	1,02E-02	6,83E-03	1,65E-03	3,27E-03	8,20E-04
Varianza	4,89E-04	5,02E-03	2,24E-03	8,72E-05	4,50E-04	3,23E-05
Accuratezza (Acc_{Lab})	17,4	17,1	13,6	25,2	23,2	14,3
Precisione (P_{Lab})	0,0250	0,0670	4,11E-03	-6,63E-03	2,50E-03	3,77E-03
err. ass. (M_{Lab-it})	0,0221	0,0708	0,0473	9,34E-03	0,0212	5,68E-03
err. % it	0,0250	0,0670	4,11E-03	-6,63E-03	2,50E-03	3,77E-03

Analisi statistica dei dati per parametro
Tabella 13: risultati acefate

codice laboratorio	Acefate
51	0,164
53	0,13
64	0,134
76	0,11
90	0,130
93	0,120
98	0,16
100	0,145
115	ND
125	0,143
127	0,13
151	0,129
153	0,125
158	0,144
162	0,133
164	1,255
201	0,12
205	0,13
207	0,104
253	0,12
275	0,116
277	0,16
299	ND
306	0,121
313	0,095
395	0,098
415	0,12
420	0,118
455	ND
462	0,121
513	0,12
528	0,118
531	0,115
577	ND
585	0,13
587	0,126
593	ND
603	0,086
626	0,1800
640	0,16
654	0,133
658	0,138
661	0,1
695	0,183
721	ND
731	0,121
758	0,14
796	0,120
797	0,080

Grafico 4: acefate

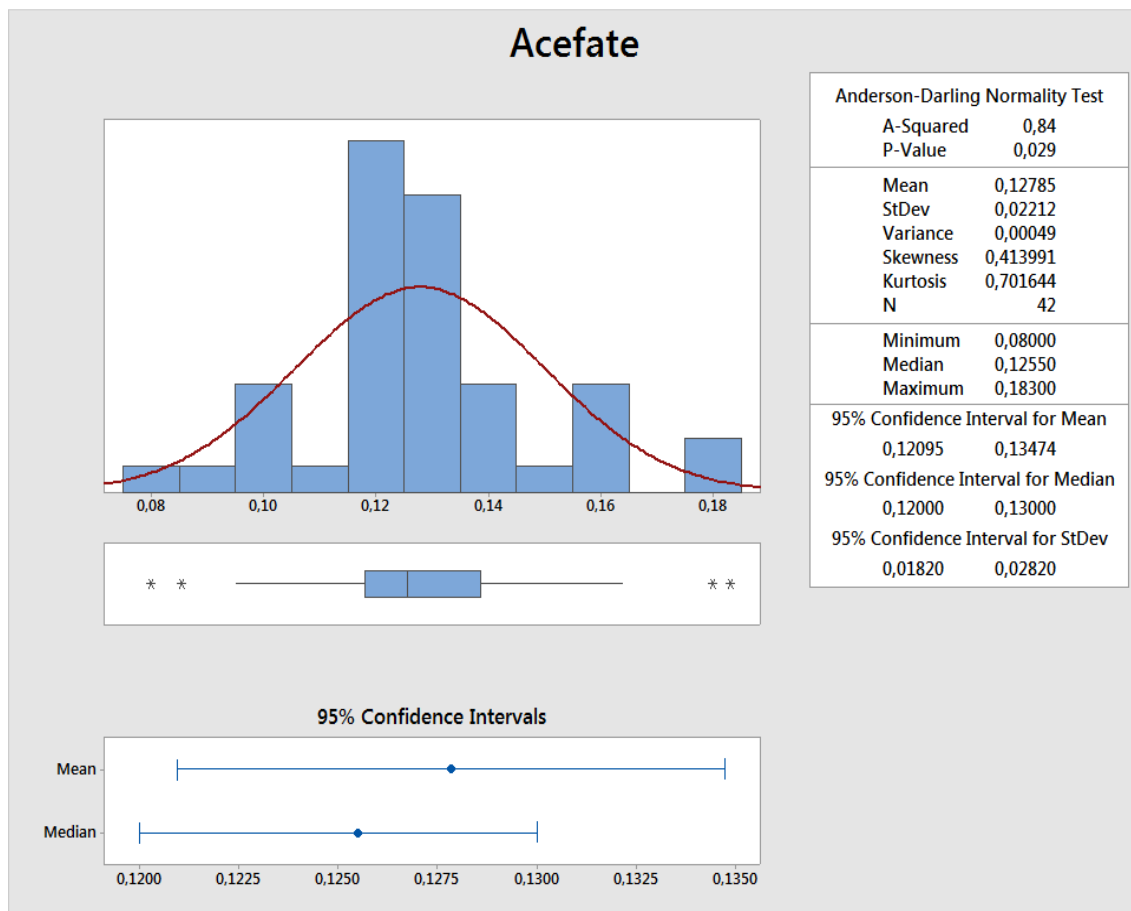


Grafico 5: acefate

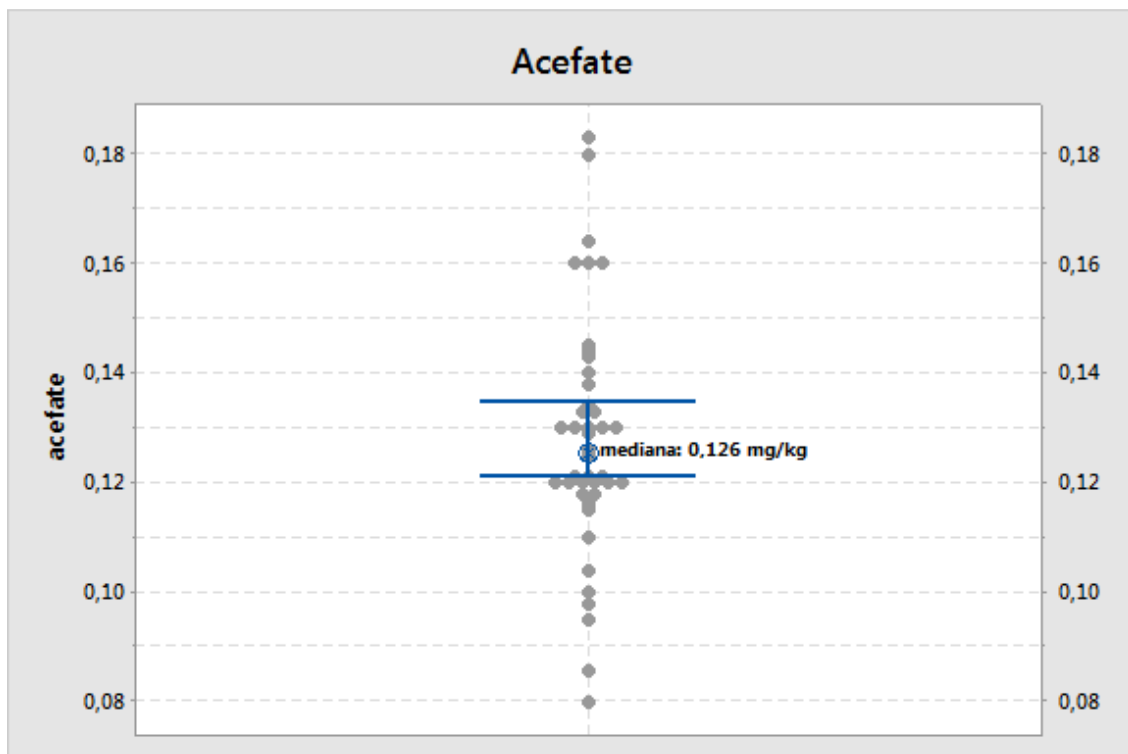


Grafico 6: acefate - z-score

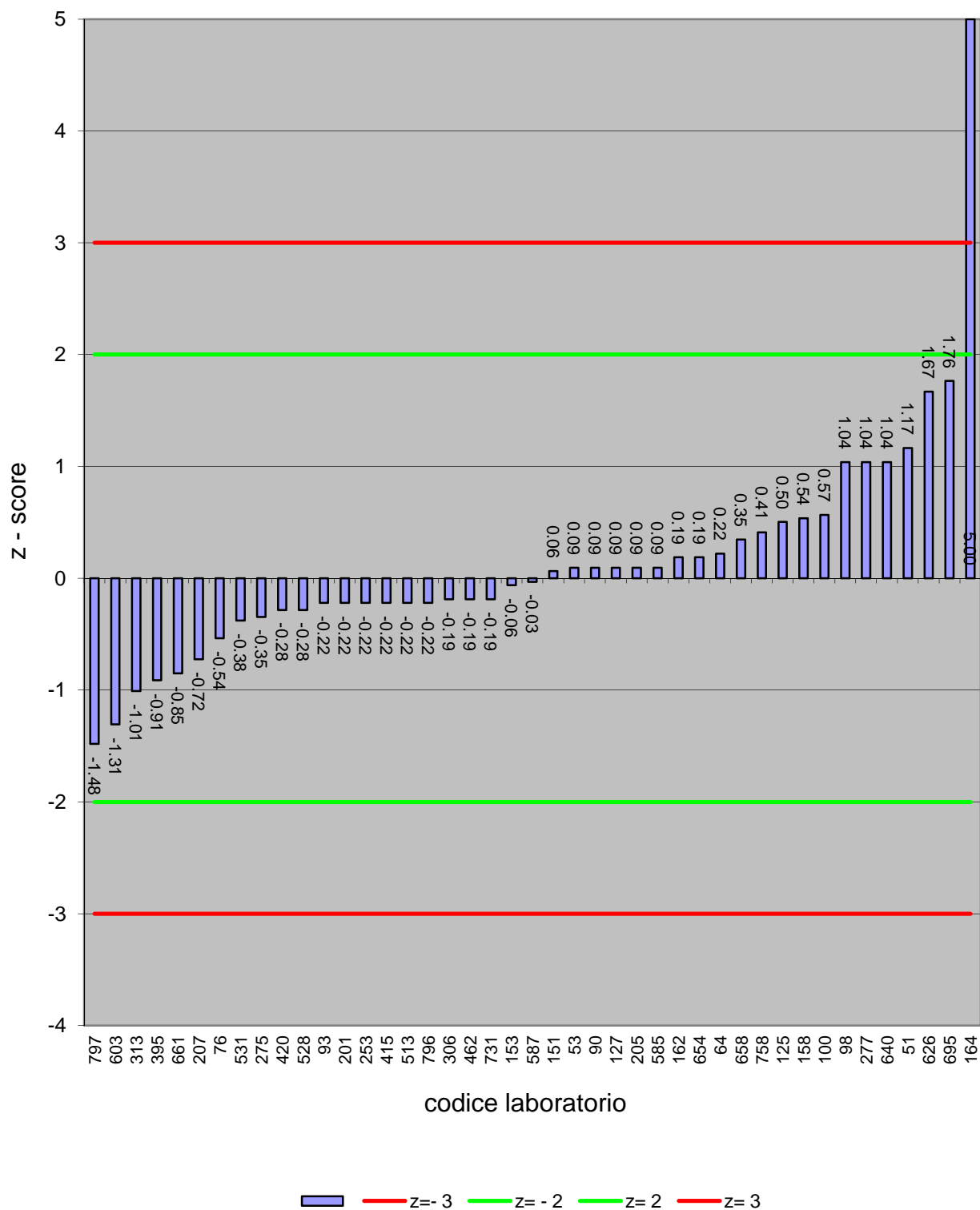


Tabella 14: risultati cipermetrina

codice laboratorio	Cipermetrina
51	0,44
53	0,34
64	0,473
76	0,4
90	0,340
93	0,45
98	0,32
100	0,375
115	0,501
125	0,341
127	0,406
151	0,364
153	0,360
158	0,352
162	0,346
164	0,521
201	0,45
205	0,330
207	0,521
253	0,45
275	0,454
277	0,475
299	0,47
306	0,472
313	0,360
395	0,23
415	0,450
420	0,43
455	0,52
462	0,489
513	0,305
528	0,467
531	0,39
577	ND
585	0,43
587	0,52
593	0,482
603	0,34
626	0,303
640	0,45
654	0,400
658	0,417
661	0,386
695	0,35
721	0,519
731	0,4198
758	0,41
796	0,330
797	0,358

Grafico 7: cipermetrina

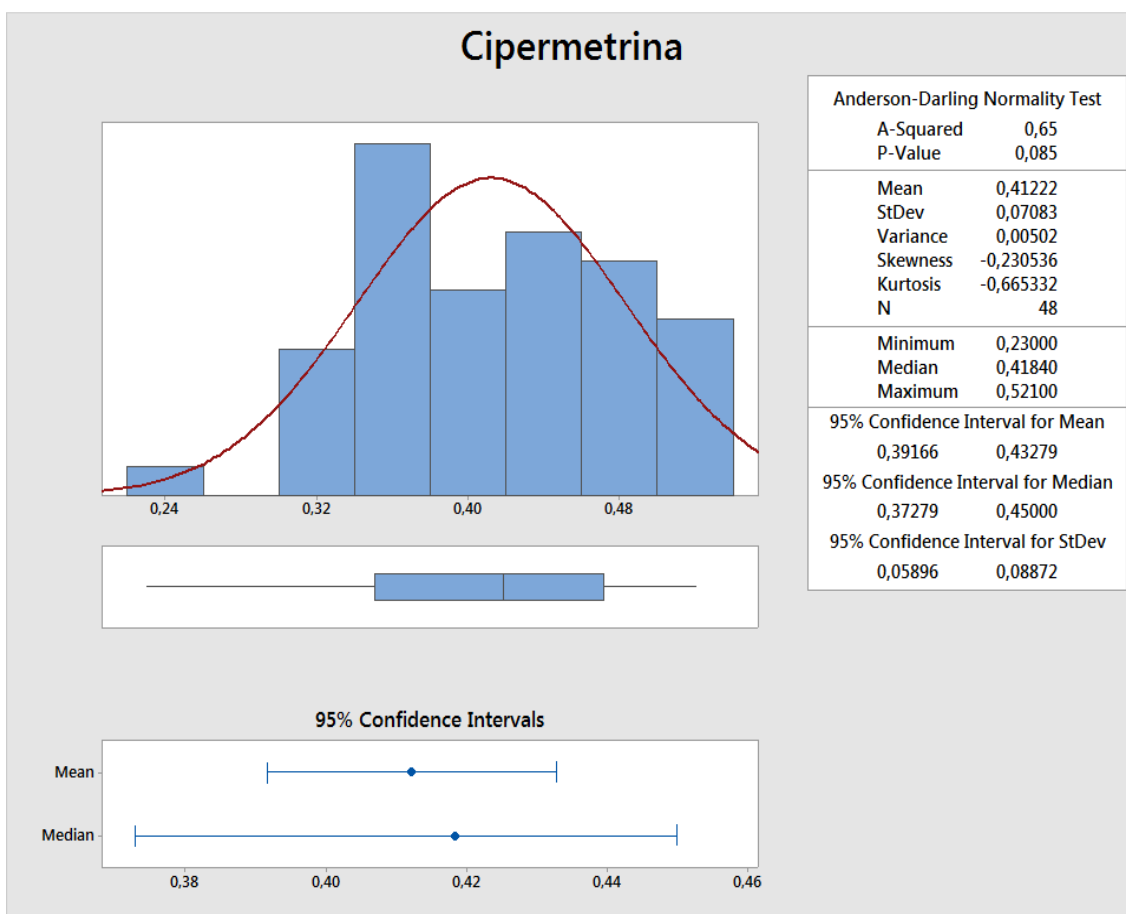


Grafico 8: cipermetrina

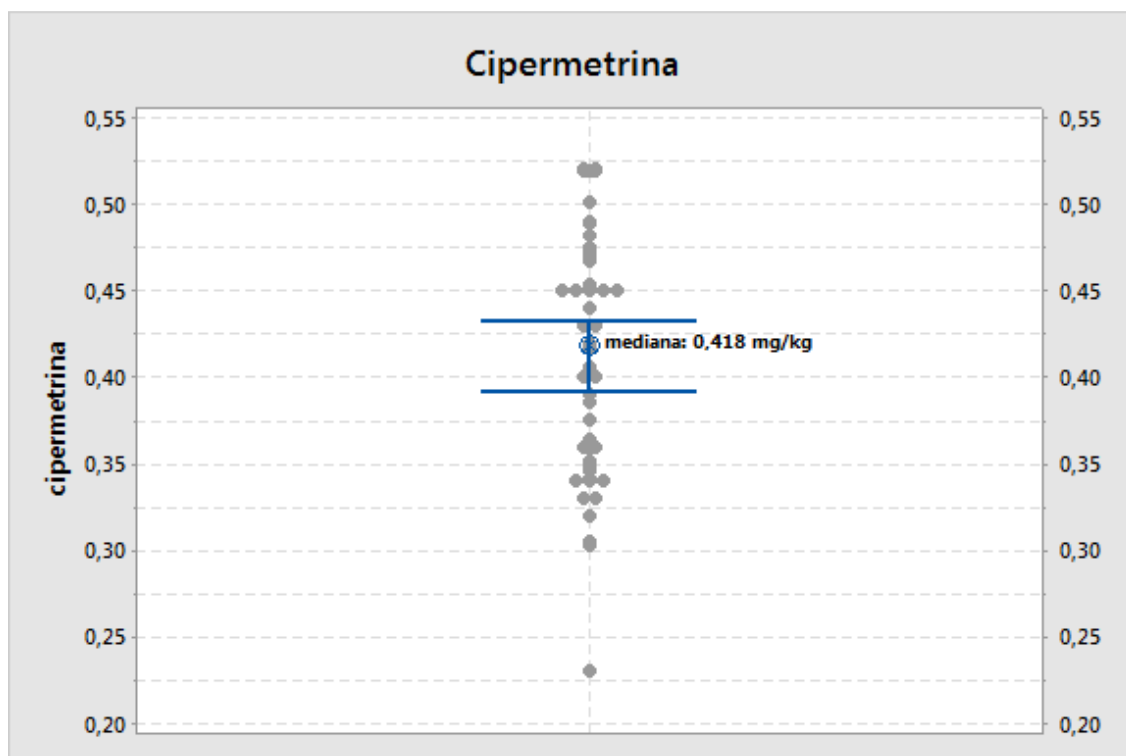


Grafico 9: cipermetrina - z-score

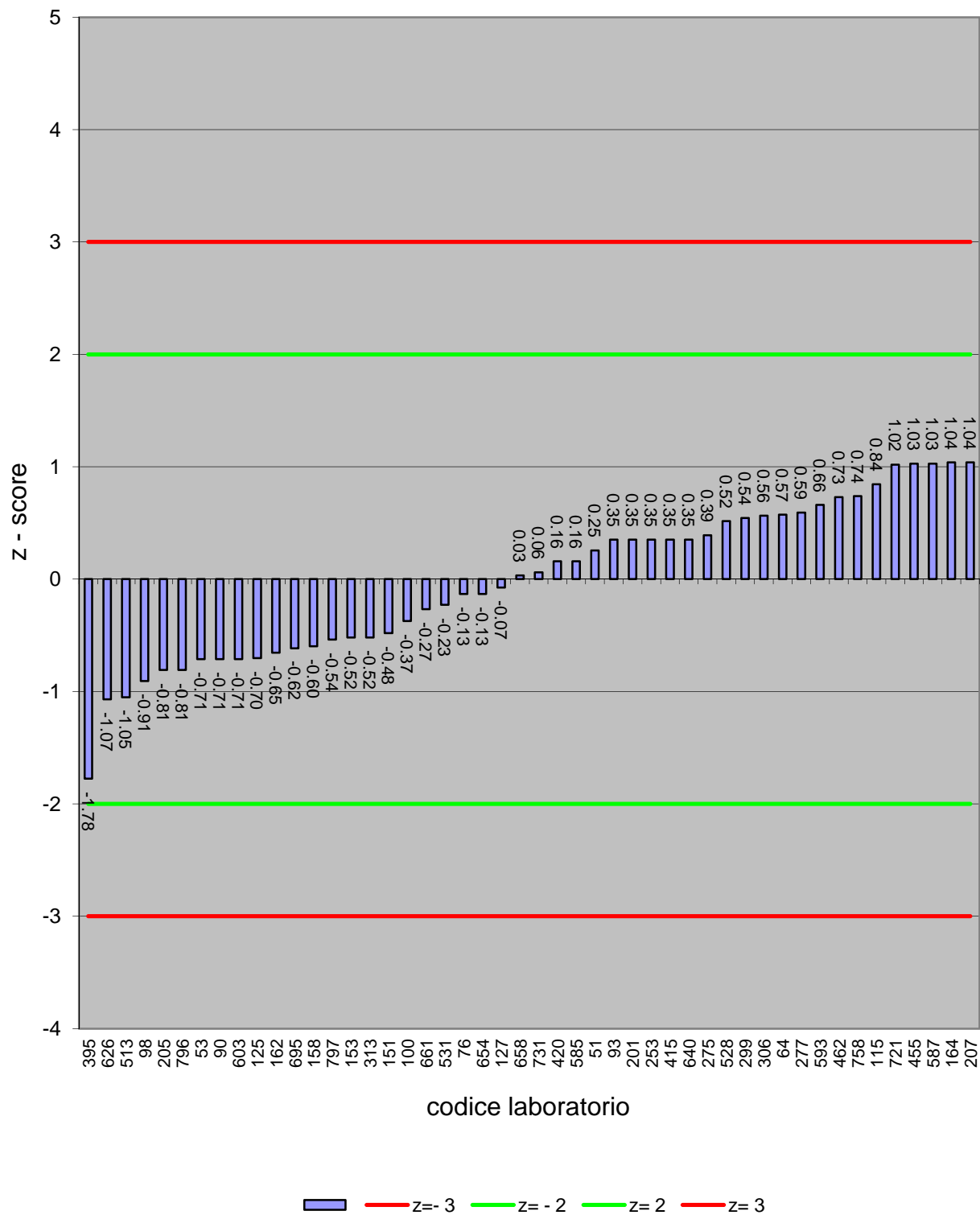


Tabella 15: risultati difenoconazolo

codice laboratorio	Difenoconazolo
51	0,222
53	0,350
64	0,393
76	0,35
90	0,280
93	0,334
98	0,29
100	0,33
115	0,335
125	0,486
127	0,31
151	0,332
153	0,32
158	0,333
162	0,345
164	0,388
201	0,33
205	0,3
207	0,373
253	0,42
275	0,351
277	0,376
299	0,39
306	0,369
313	0,310
395	0,390
415	0,35
420	0,33
455	0,41
462	0,339
513	0,252
528	0,442
531	0,350
577	0,400
585	0,34
587	0,38
593	0,315
603	0,31
626	0,33
640	0,38
654	0,291
658	0,365
661	0,347
695	0,325
721	NR
731	0,4046
758	0,39
796	0,320
797	0,317

Grafico 10: difenoconazolo

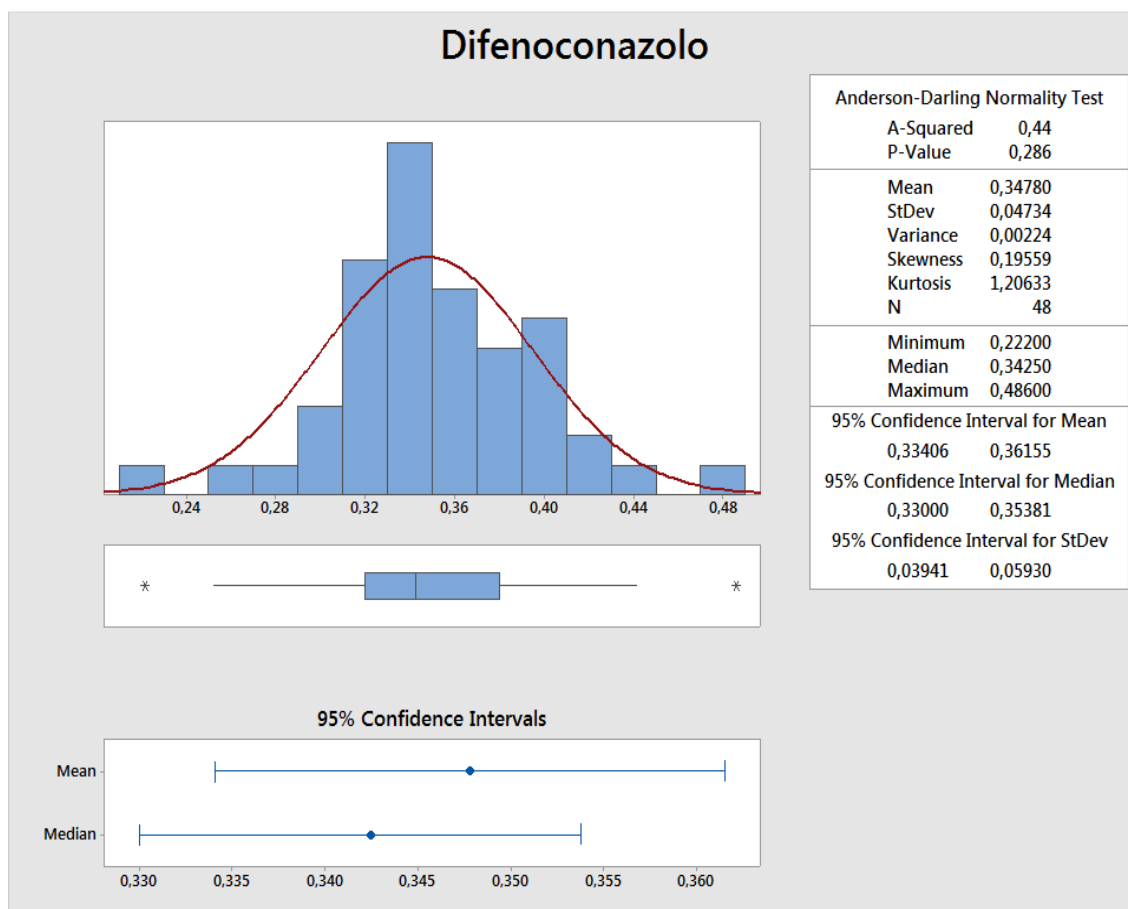


Grafico 11: difenoconazolo

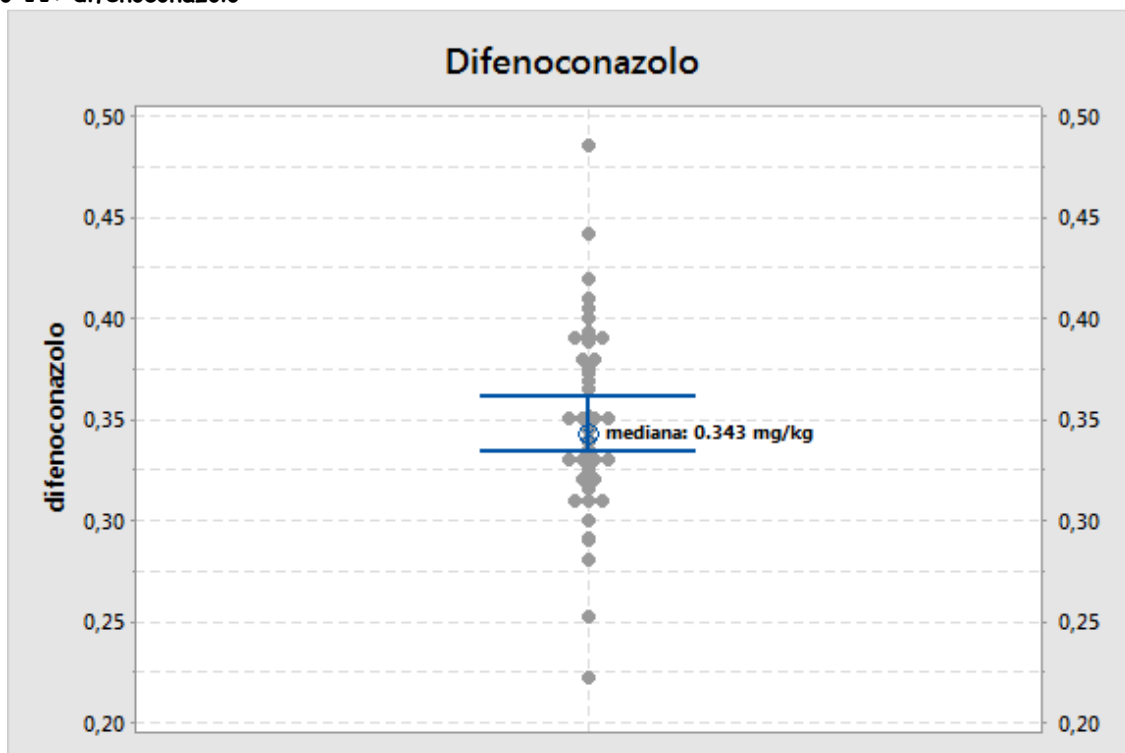


Grafico 12: difenoconazolo - z-score

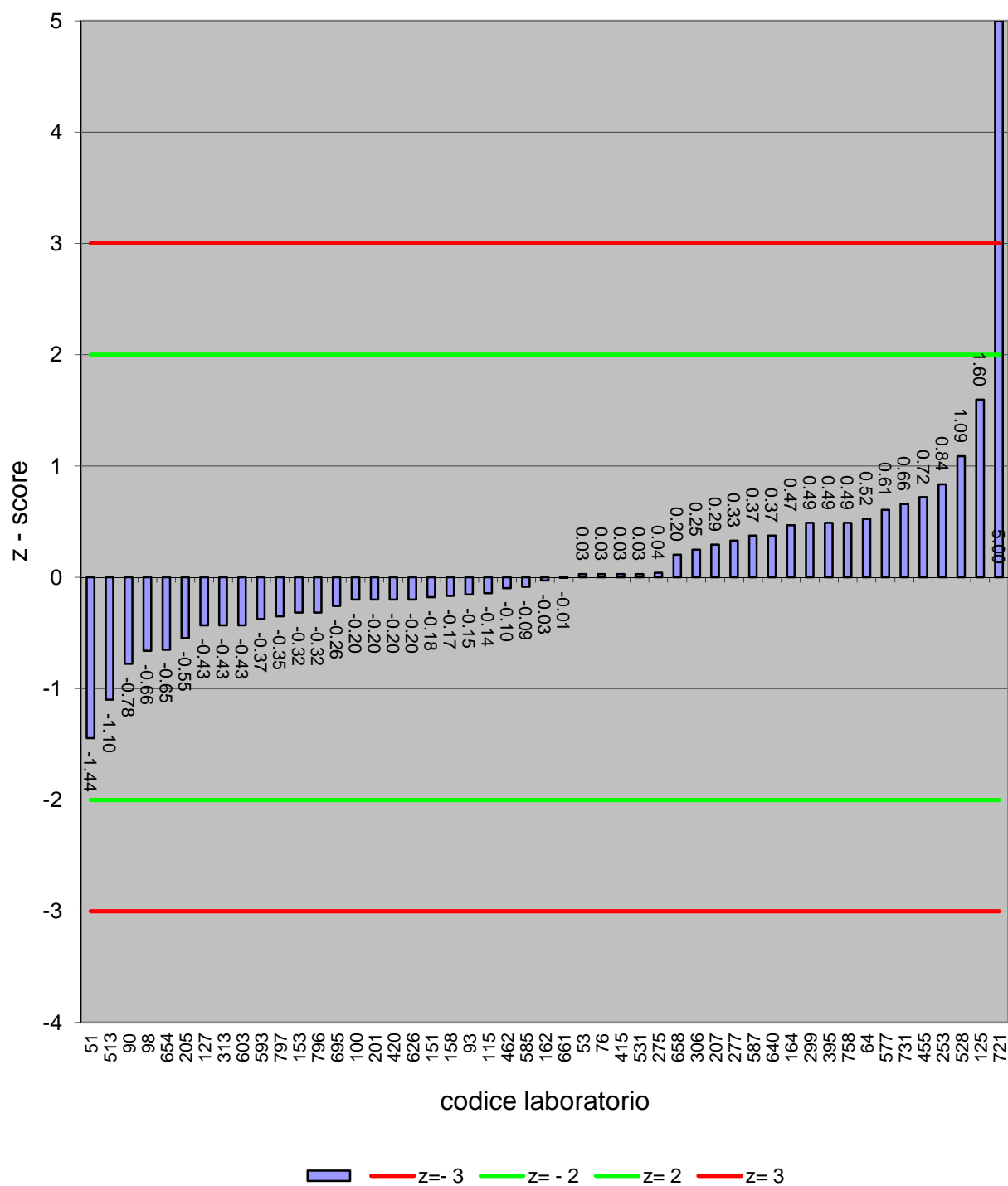


Tabella 16: risultati formetanato

codice laboratorio	Formetanato
51	0,062
53	0,045
64	NR
76	0,028
90	0,060
93	0,032
98	0,04
100	0,03
115	ND
125	ND
127	0,031
151	0,048
153	0,035
158	0,056
162	ND
164	0,043
201	0,035
205	0,03
207	0,0382
253	0,034
275	0,0331
277	ND
299	ND
306	0,034
313	0,035
395	ND
415	0,030
420	0,036
455	ND
462	0,527
513	0,055
528	0,035
531	0,03
577	ND
585	0,035
587	ND
593	NR
603	0,032
626	0,043
640	0,030
654	ND
658	ND
661	0,034
695	ND
721	ND
731	0,031
758	0,048
796	ND
797	0,034

Grafico 13: formetanato

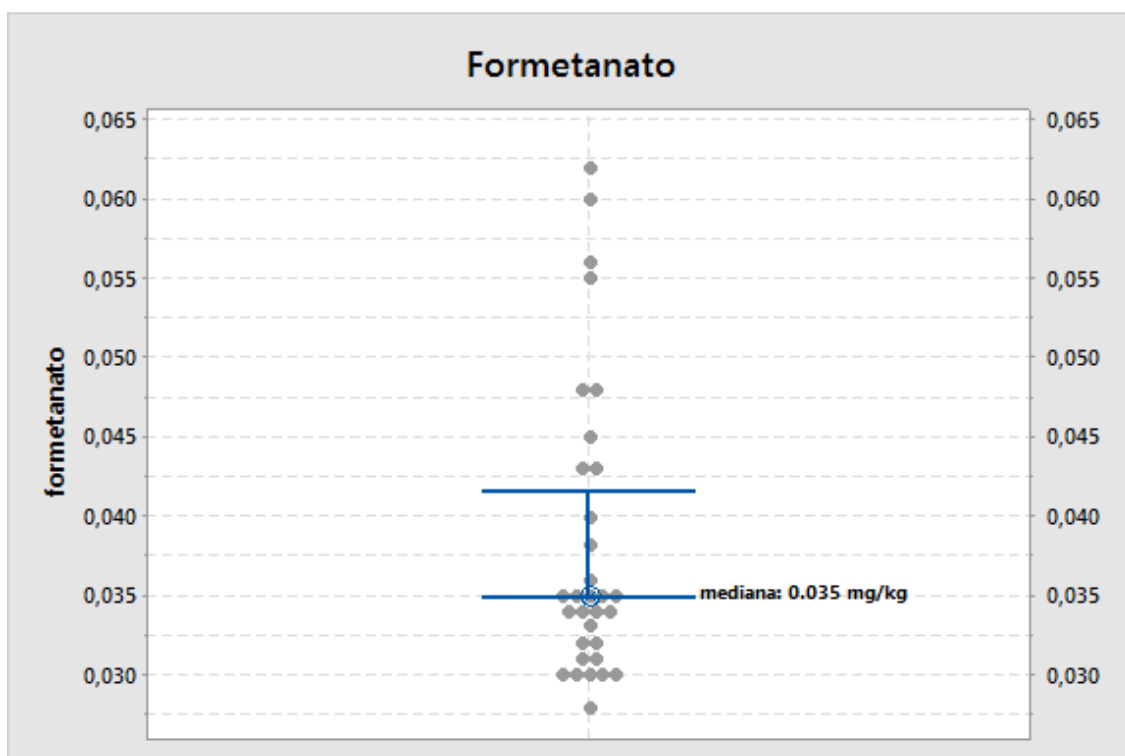


Grafico 14: formetanato

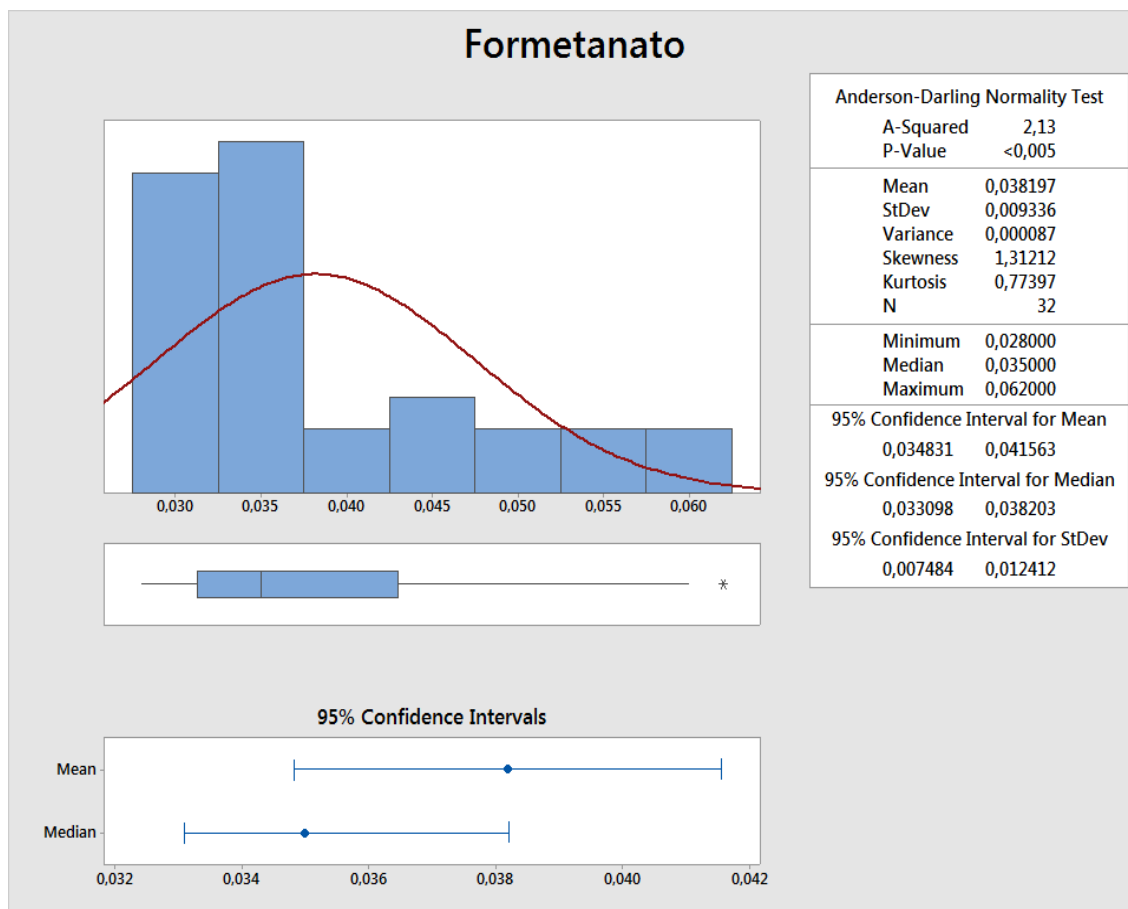


Grafico 15: formetanato - z-score

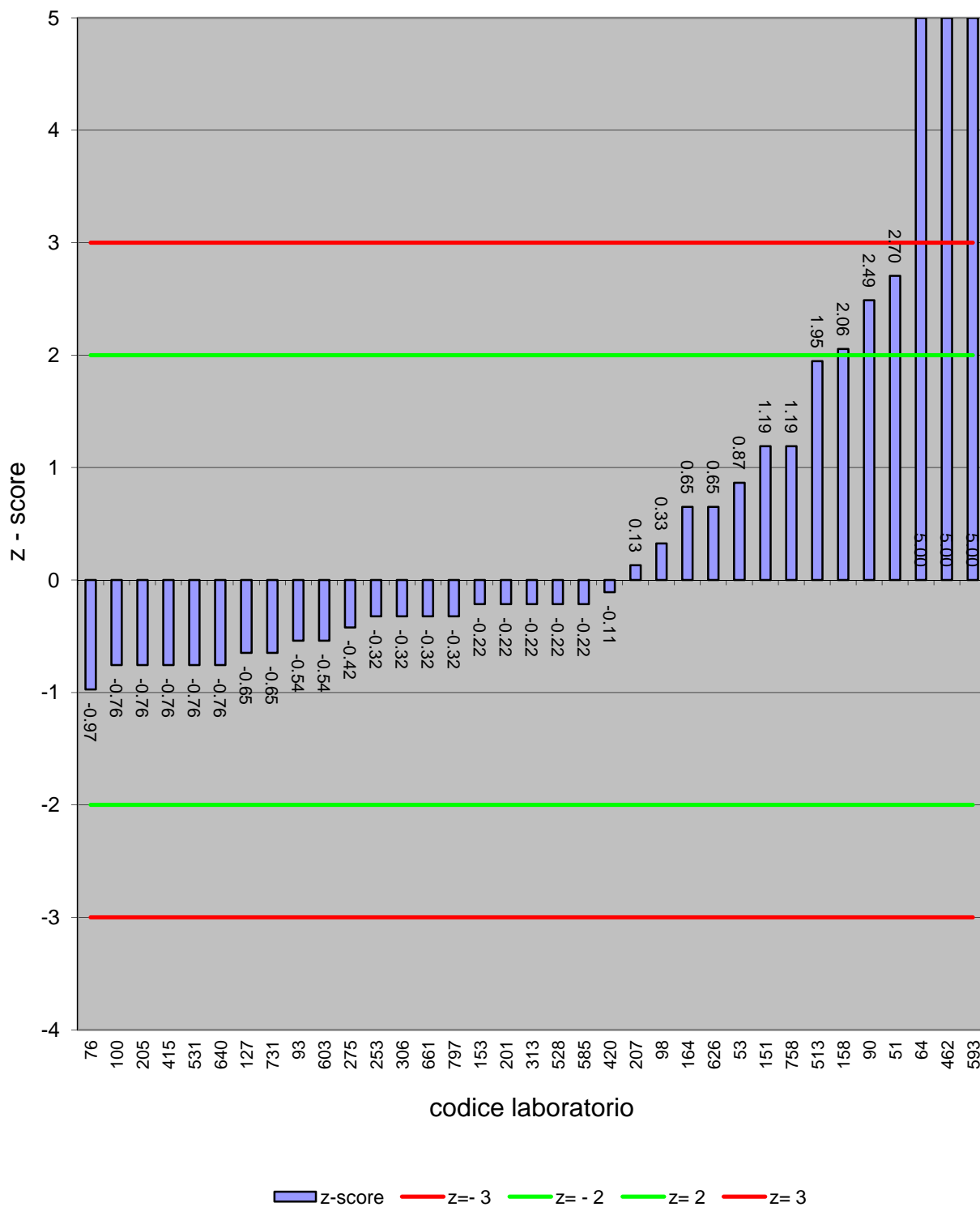


Tabella 17: risultati metaflumizone

codice laboratorio	Metaflumizone
51	0,098
53	0,1
64	0,081
76	ND
90	0,086
93	0,074
98	0,110
100	0,082
115	NR
125	ND
127	0,108
151	0,096
153	0,085
158	0,107
162	0,102
164	0,092
201	0,09
205	0,100
207	0,0978
253	0,095
275	0,085
277	0,09
299	0,096
306	0,093
313	0,050
395	0,2
415	0,09
420	0,095
455	0,077
462	0,0882
513	0,071
528	ND
531	0,080
577	ND
585	0,1
587	0,09
593	0,054
603	0,075
626	0,091
640	0,1
654	0,096
658	0,102
661	0,08
695	0,102
721	ND
731	0,0874
758	0,10
796	ND
797	0,086

Grafico 16: metaflumizone

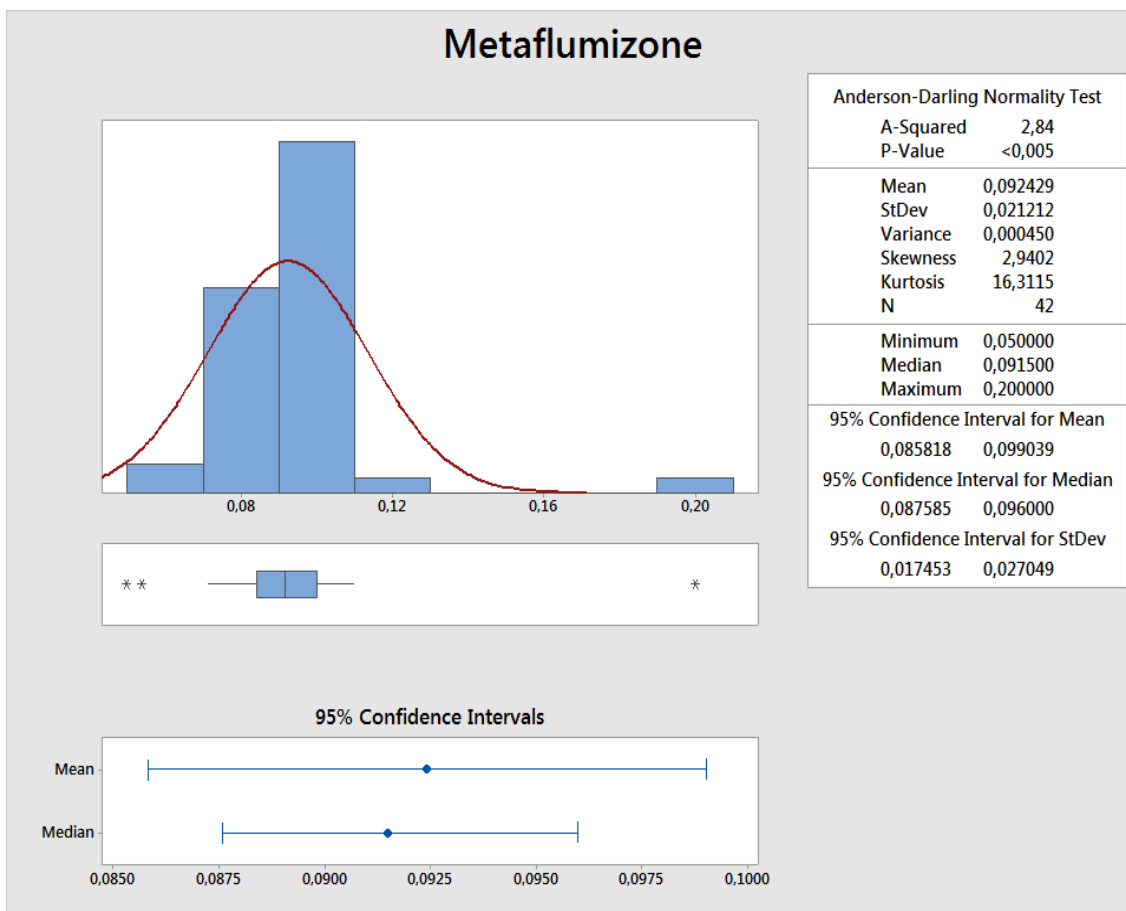


Grafico 17: metaflumizone

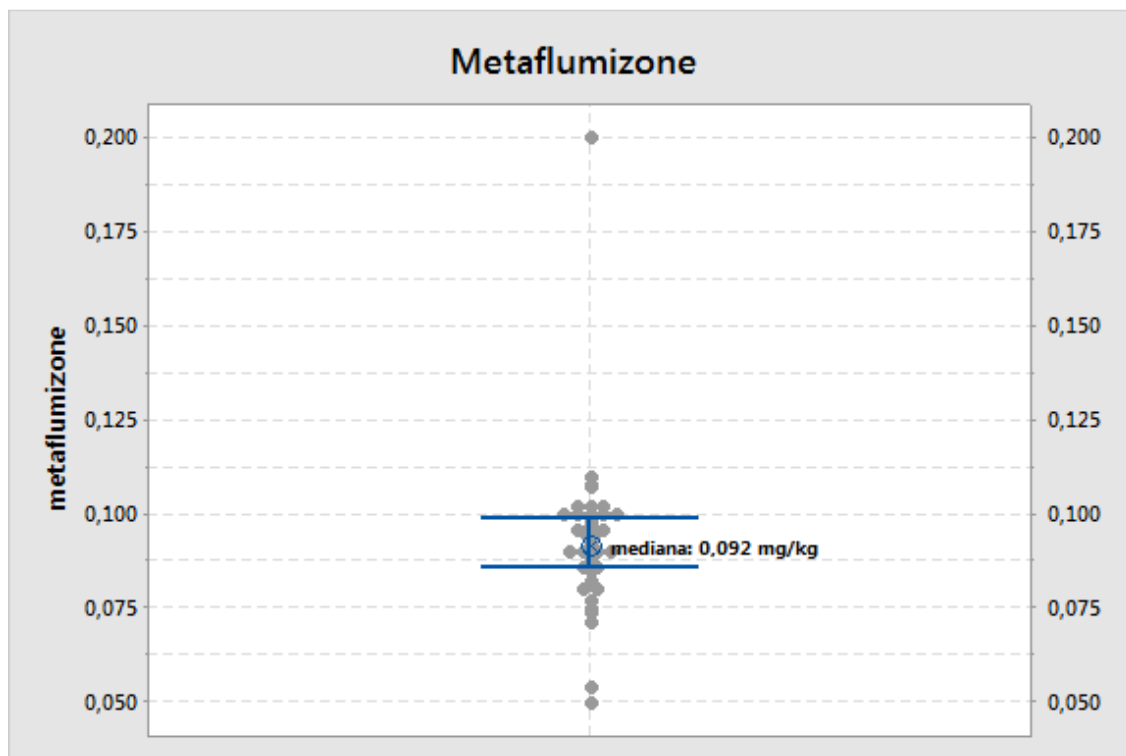


Grafico 18: metaflumizone - z-score

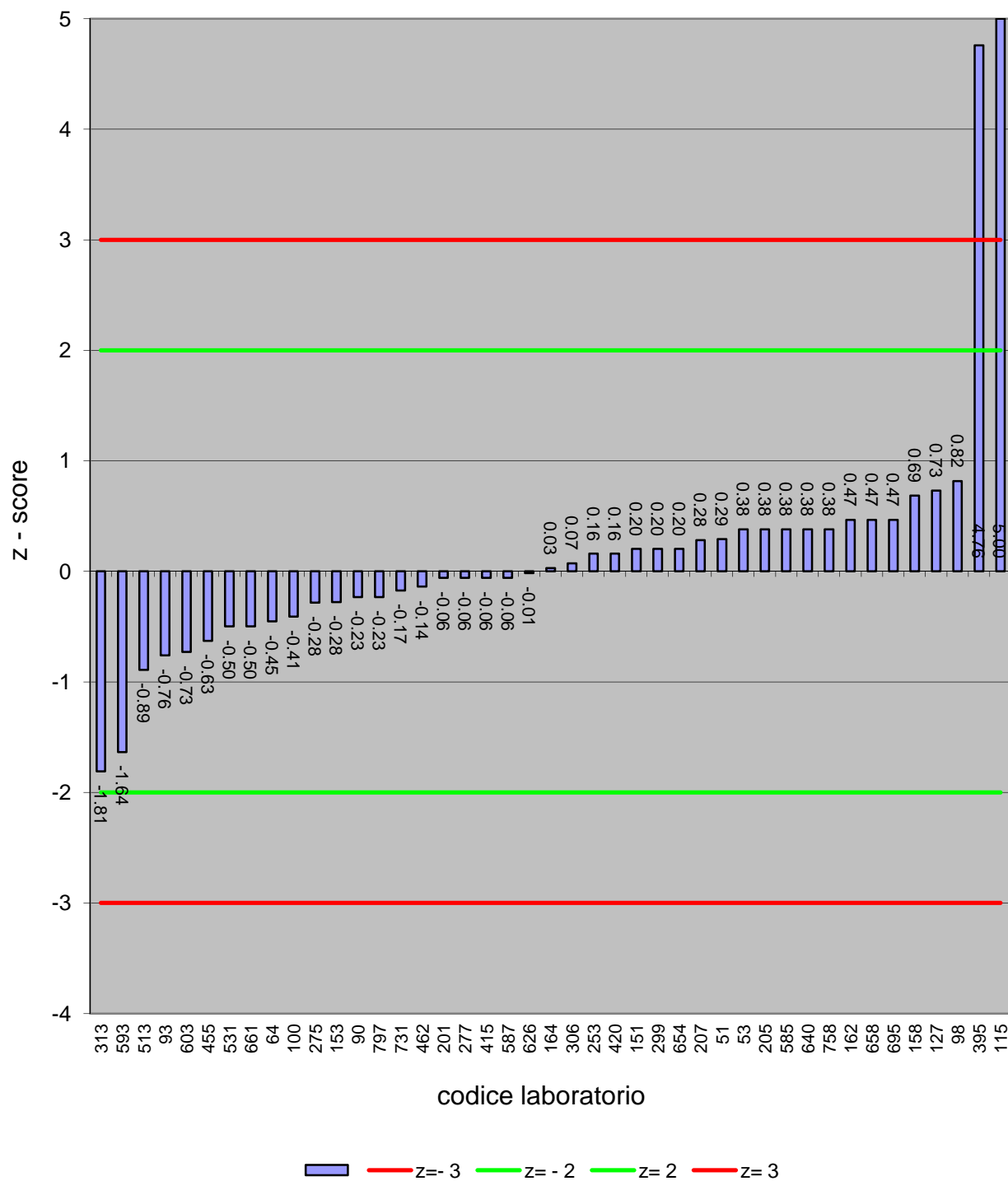


Tabella 18: risultati piraclostrobin

codice laboratorio	Piraclostrobin
51	0,047
53	0,04
64	0,04
76	0,037
90	0,033
93	0,037
98	0,06
100	0,04
115	ND
125	0,036
127	0,035
151	0,041
153	0,038
158	0,041
162	0,037
164	0,039
201	0,042
205	0,037
207	0,0416
253	0,046
275	0,0411
277	0,039
299	0,042
306	0,039
313	0,040
395	0,060
415	0,04
420	0,045
455	0,0380
462	0,0361
513	0,037
528	0,053
531	0,04
577	0,030
585	0,035
587	0,041
593	0,035
603	0,0363
626	0,045
640	0,038
654	0,044
658	0,041
661	0,039
695	0,042
721	0,044
731	0,0381
758	0,044
796	0,040
797	0,035

Grafico 19: piraclostrobin

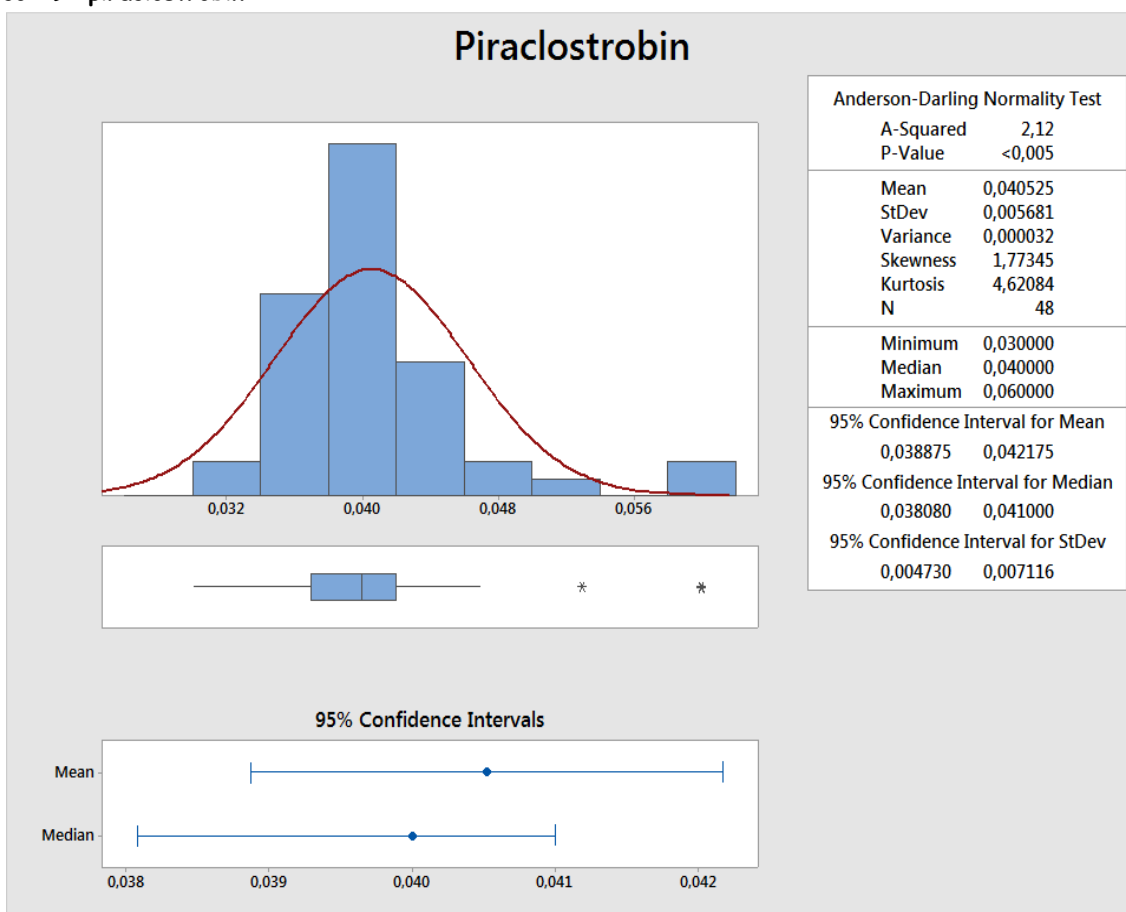
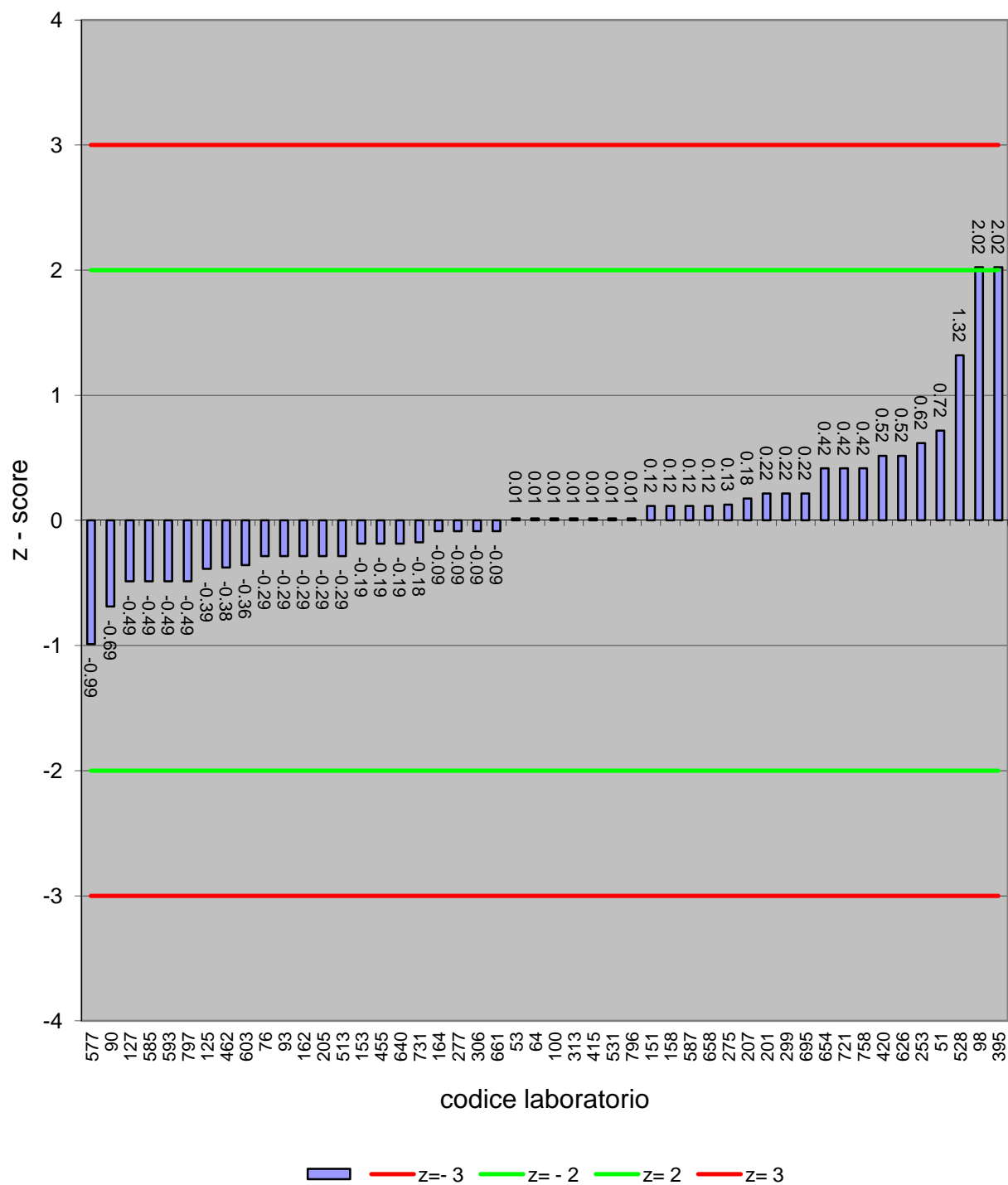


Grafico 20: piraclostrobin



Grafico 21: piraclostrobin - z-score



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

Tabella 19: rappresentazione risultati attraverso z-score

Sostanze attive	Tot	Soddisfacente		Discutibile		Non Soddisfacente	
	s.a.	$ z \leq 2$		$2 < z \leq 3$		$ z > 3$	
	analizzati	n°	%	n°	%	n°	%
acefate	43	42	98	0	0	1	2
cipermetrina	48	48	100	0	0	0	0
difenoconazolo	49	48	98	0	0	1	2
formetanato	35	29	83	3	9	3	9
metaflumizone	43	41	95	0	0	2	5
piraclostrobin	48	46	96	2	4	0	0

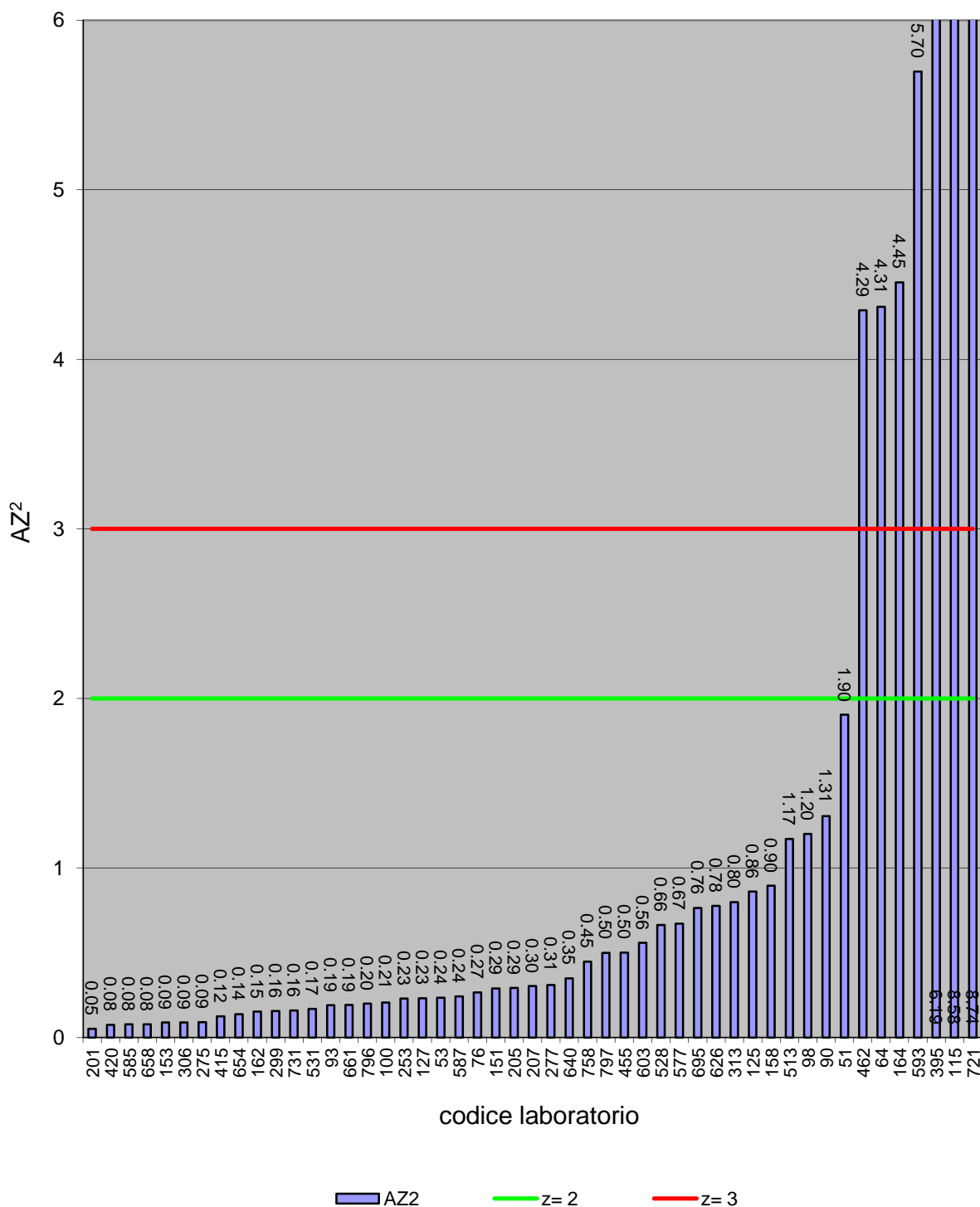
Tabella 20: riassunto giudizi

<i>Riassunto dei giudizi</i>	<i>AZ²</i>	
	n° lab	% lab
Soddisfacente	42	85,71
Discutibile	0	0,00
Non soddisfacente	7	14,29
<i>Totale laboratori</i>	<i>49</i>	<i>100,0</i>

Tabella 21: AZ²

Laboratorio	m	acefate	cipermetrina	difenoconazolo	formetanato	metaflumizone	piraclostrobin	AZ ²	Valutazione
51	6	1,17	0,25	-1,44	2,70	0,29	0,72	1,90	Soddisf
53	6	0,09	-0,71	0,03	0,87	0,38	0,01	0,24	Soddisf
64	6	0,22	0,57	0,52	5,00	-0,45	0,01	4,31	Non Soddisf
76	5	-0,54	-0,13	0,03	-0,97		-0,29	0,27	Soddisf
90	6	0,09	-0,71	-0,78	2,49	-0,23	-0,69	1,31	Soddisf
93	6	-0,22	0,35	-0,15	-0,54	-0,76	-0,29	0,19	Soddisf
98	6	1,04	-0,91	-0,66	0,33	0,82	2,02	1,20	Soddisf
100	6	0,57	-0,37	-0,20	-0,76	-0,41	0,01	0,21	Soddisf
115	3		0,84	-0,14		5,00		8,58	Non Soddisf
125	4	0,50	-0,70	1,60			-0,39	0,86	Soddisf
127	6	0,09	-0,07	-0,43	-0,65	0,73	-0,49	0,23	Soddisf
151	6	0,06	-0,48	-0,18	1,19	0,20	0,12	0,29	Soddisf
153	6	-0,06	-0,52	-0,32	-0,22	-0,28	-0,19	0,09	Soddisf
158	6	0,54	-0,60	-0,17	2,06	0,69	0,12	0,90	Soddisf
162	5	0,19	-0,65	-0,03		0,47	-0,29	0,15	Soddisf
164	6	5,00	1,04	0,47	0,65	0,03	-0,09	4,45	Non Soddisf
201	6	-0,22	0,35	-0,20	-0,22	-0,06	0,22	0,05	Soddisf
205	6	0,09	-0,81	-0,55	-0,76	0,38	-0,29	0,29	Soddisf
207	6	-0,72	1,04	0,29	0,13	0,28	0,18	0,30	Soddisf
253	6	-0,22	0,35	0,84	-0,32	0,16	0,62	0,23	Soddisf
275	6	-0,35	0,39	0,04	-0,42	-0,28	0,13	0,09	Soddisf
277	5	1,04	0,59	0,33		-0,06	-0,09	0,31	Soddisf
299	4		0,54	0,49		0,20	0,22	0,16	Soddisf
306	6	-0,19	0,56	0,25	-0,32	0,07	-0,09	0,09	Soddisf
313	6	-1,01	-0,52	-0,43	-0,22	-1,81	0,01	0,80	Soddisf
395	5	-0,91	-1,78	0,49		4,76	2,02	6,19	Non Soddisf
415	6	-0,22	0,35	0,03	-0,76	-0,06	0,01	0,12	Soddisf
420	6	-0,28	0,16	-0,20	-0,11	0,16	0,52	0,08	Soddisf
455	4		1,03	0,72		-0,63	-0,19	0,50	Soddisf
462	6	-0,19	0,73	-0,10	5,00	-0,14	-0,38	4,29	Non Soddisf
513	6	-0,22	-1,05	-1,10	1,95	-0,89	-0,29	1,17	Soddisf
528	5	-0,28	0,52	1,09	-0,22		1,32	0,66	Soddisf
531	6	-0,38	-0,23	0,03	-0,76	-0,50	0,01	0,17	Soddisf
577	2			0,61			-0,99	0,67	Soddisf
585	6	0,09	0,16	-0,09	-0,22	0,38	-0,49	0,08	Soddisf
587	5	-0,03	1,03	0,37		-0,06	0,12	0,24	Soddisf
593	5		0,66	-0,37	5,00	-1,64	-0,49	5,70	Non Soddisf
603	6	-1,31	-0,71	-0,43	-0,54	-0,73	-0,36	0,56	Soddisf
626	6	1,67	-1,07	-0,20	0,65	-0,01	0,52	0,78	Soddisf
640	6	1,04	0,35	0,37	-0,76	0,38	-0,19	0,35	Soddisf
654	5	0,19	-0,13	-0,65		0,20	0,42	0,14	Soddisf
658	5	0,35	0,03	0,20		0,47	0,12	0,08	Soddisf
661	6	-0,85	-0,27	-0,01	-0,32	-0,50	-0,09	0,19	Soddisf
695	5	1,76	-0,62	-0,26		0,47	0,22	0,76	Soddisf
721	3		1,02	5,00			0,42	8,74	Non Soddisf
731	6	-0,19	0,06	0,66	-0,65	-0,17	-0,18	0,16	Soddisf
758	6	0,41	0,74	0,49	1,19	0,38	0,42	0,45	Soddisf
796	4	-0,22	-0,81	-0,32			0,01	0,20	Soddisf
797	6	-1,48	-0,54	-0,35	-0,32	-0,23	-0,49	0,50	Soddisf

Grafico 22: AZ2



15. Errori Quali-Quantitativi

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

16. Confronto con altri test

La matrice "piselli senza baccello" non è stata impiegata in altri precedenti test.

Si riscontrano sostanze attive uguali a quelle impiegate nella seconda sessione del 2018 nei seguenti test:

Tabella 22: confronto parametri comuni

Codice Test	Matrice	Parametri					
1998-2TF	pomodoro	acefate					
1998-3TF	pere	acefate					
2000-1TF	pomodoro	acefate					
3S03	pere	acefate					
1S10	kiwi						piraclostrobin
2S10	pesche			difenoconazolo			
1S11	pere		cipermetrina			metaflumizone	
3S13	pesche		cipermetrina				
2S14	actinidia	acefate					
1S17	mele					metaflumizone	
3S18	piselli s.baccello	acefate	cipermetrina	difenoconazolo	formetanato	metaflumizone	piraclostrobin

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	1998-2TF	1998-3TF	2001-1TF	3S03	2S14	3S18
acefate	72	92	82	95	98	98
	1S11	3S13				3S18
cipermetrina	87	98				100
	2S10					3S18
difenoconazolo	94					98
	1S11	1S17				3S18
metaflumizone	93	100				95
	1S10					3S18
piraclostrobin	90					96

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
1S18	spinaci	45	42	96
2S18	zucche	46	40	90
3S18	piselli senza baccello	49	42	86

(*) : 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, triflurumun

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

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

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

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

(x): con l'esclusione del parametro cipermetrina

(xi): con l'esclusione del parametro clorfentazina

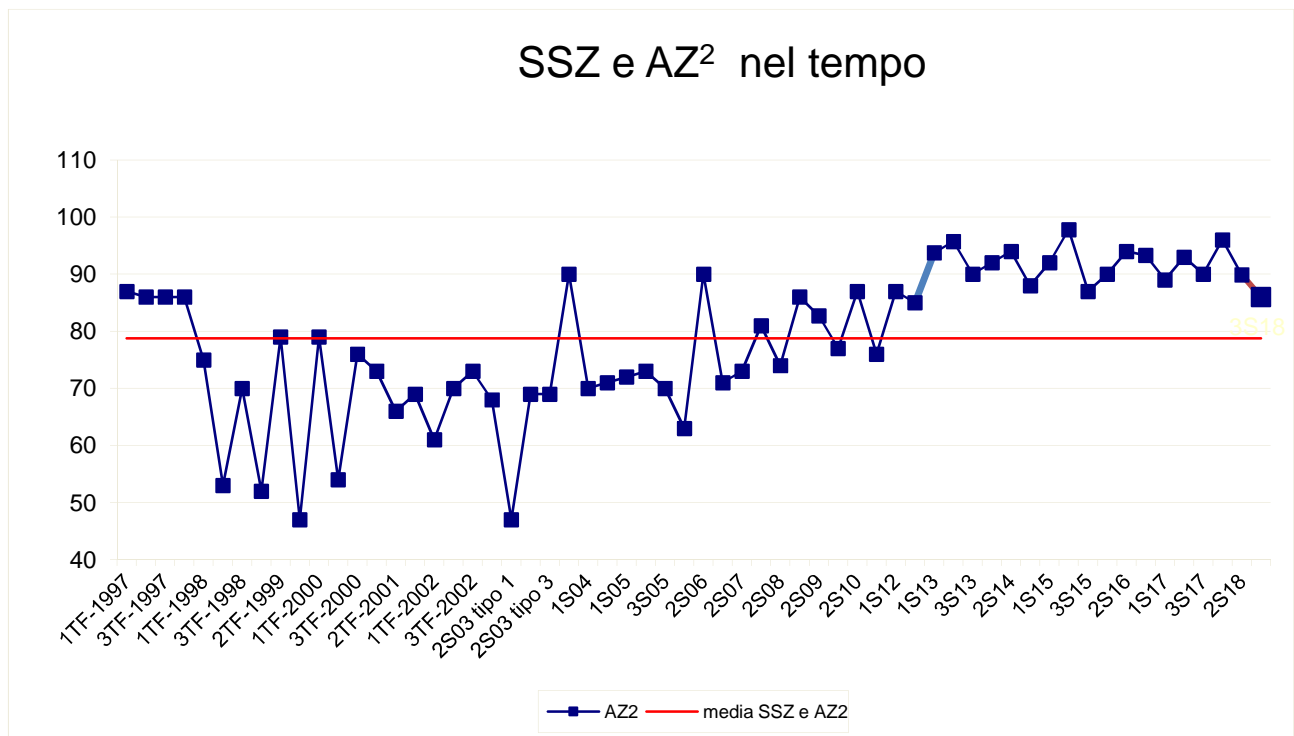
(xii): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. fenitrozin

(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. carbari

Grafico 23: risultati nel tempo SSZ e AZ²



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

$$SSZ = \sum z^2$$

dove:

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

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

17. Statistica

Errori qualitativi - falsi negativi-falsi positivi

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

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

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

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

Verifica omogeneità e stabilità

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

Omogeneità:

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

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

Per cui:

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

dove c:

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

con:

Ss= scarto tipo fra i campioni

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

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

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

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

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

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

Stabilità:

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

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

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

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

Una sostanza attiva può essere considerata adeguatamente stabile se:

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

dove

x_i = il valore medio del primo test di stabilità.

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

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

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

Valore assegnato

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

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

- eliminazione dei valori anomali grossolani ovvi, come: unità di misura scorrette o utilizzo errato dei decimali;
- valutazione della distribuzione simmetrica con MINITAB 17;
- calcolo del valore assegnato utilizzando la statistica robusta, come descritto nell'Annex C della ISO13528:2015, 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.

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'analisi
- 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:

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

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

Varianza (V): quadrato dello scarto quadratico medio.

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

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

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

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

Tabella 3: Valori di riferimento Anderson Darling

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

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

Definizione operativa della statistica test di Anderson-Darling:

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

dove:

n rappresenta la dimensione del campione;

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

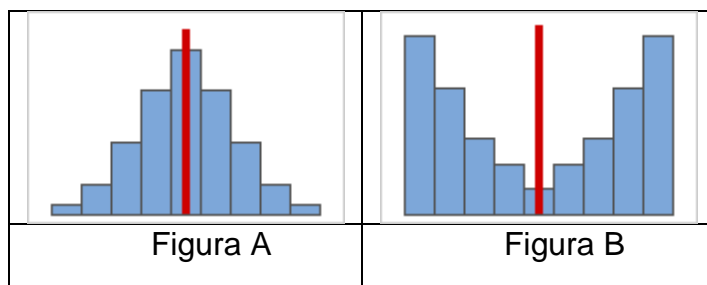
i rappresenta l'iesimo campione

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

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

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

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



Fonte: MINITAB 17 (016/FE)

Distribuzioni simmetriche

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

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

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

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

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

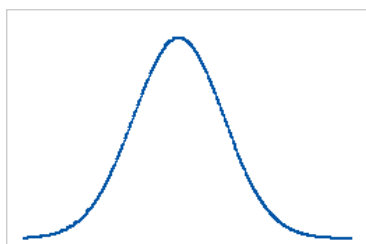


figura A

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

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

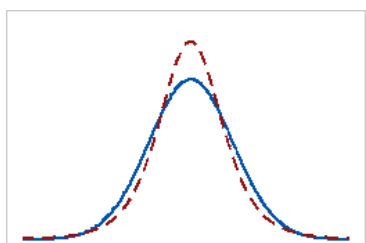


figura B

Kurtosis positiva (figura B)

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

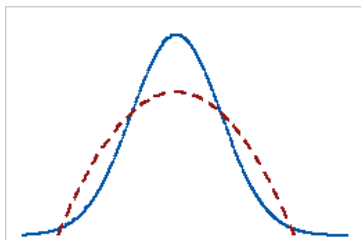


figura C
Kurtosis negativa (figura C)

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

18. Riferimenti

- UNI CEI ISO/IEC 17043:2010 requisiti generali per proficiency testing
- ISO 13528: 2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison
- I50471/FE Linea guida per l'utilizzo del programma MINITAB 17 per elaborazioni previste nella validazione delle procedure o metodi di prova
- Journal of Agricultural and Food Chemistry", 2011, 59(14), 7609-7619.
- MINITAB17

Allegato 4 – 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"/>		
Ametocradin	<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"/>		
Bromuconazolo	<input type="checkbox"/>		
Bupirimate	<input type="checkbox"/>		
Buprofezin	<input type="checkbox"/>		
Cadusafos	<input type="checkbox"/>		
Carbaril	<input type="checkbox"/>		
Carbendazim e benomil (somma di benomil e carbendazim espressa in carbendazim)	<input type="checkbox"/>		
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"/>		
Clomazone	<input type="checkbox"/>		
Clorantraniliprole	<input type="checkbox"/>		
Clorpirifos E	<input type="checkbox"/>		
Clorpirifos M	<input type="checkbox"/>		
Clortalonil	<input type="checkbox"/>		
Clotianidin	<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"/>		
Diniconazolo	<input type="checkbox"/>		
Disulfoton	<input type="checkbox"/>		
DMST	<input type="checkbox"/>		
Endosulfan alfa	<input type="checkbox"/>		
Endosulfan beta	<input type="checkbox"/>		
Endosulfan solfato	<input type="checkbox"/>		
EPN	<input type="checkbox"/>		
Epossiconazolo	<input type="checkbox"/>		
Eptenofos	<input type="checkbox"/>		
Esaconazolo	<input type="checkbox"/>		
Esaflumuron	<input type="checkbox"/>		
Etiofencarb	<input type="checkbox"/>		
Etofenprox	<input type="checkbox"/>		
Etoprofos	<input type="checkbox"/>		
Etoxazolo	<input type="checkbox"/>		
Famoxadone	<input type="checkbox"/>		
Fenamidone	<input type="checkbox"/>		
Fenamifos	<input type="checkbox"/>		
Fenamifos solfone	<input type="checkbox"/>		
Fenamifos solfossido	<input type="checkbox"/>		
Fenarimol	<input type="checkbox"/>		
Fenazaquin	<input type="checkbox"/>		
Fenbuconazolo	<input type="checkbox"/>		
Fenexamide	<input type="checkbox"/>		
Fenitrothion	<input type="checkbox"/>		
Fenoxicarb	<input type="checkbox"/>		
Fenpiroximate	<input type="checkbox"/>		
Fenpropidin	<input type="checkbox"/>		
Fention	<input type="checkbox"/>		
Fention oxone	<input type="checkbox"/>		
Fention oxosulfone	<input type="checkbox"/>		
Fention oxosulfoxide	<input type="checkbox"/>		
Fention 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"/>		
Fluquinconazolo	<input type="checkbox"/>		

Flusilazolo	<input type="checkbox"/>		
Flutolanil	<input type="checkbox"/>		
Fluvalinate	<input type="checkbox"/>		
Formetanato	<input type="checkbox"/>		
Fosalone	<input type="checkbox"/>		
Fosfamidone	<input type="checkbox"/>		
Fosmet	<input type="checkbox"/>		
Fosmet oxone	<input type="checkbox"/>		
Fostiazato	<input type="checkbox"/>		
Hexythiazox	<input type="checkbox"/>		
Imazalil	<input type="checkbox"/>		
Imidacloprid	<input type="checkbox"/>		
Indoxacarb	<input type="checkbox"/>		
Iprodione	<input type="checkbox"/>		
Iprovalicarb	<input type="checkbox"/>		
Isofenfos	<input type="checkbox"/>		
Isoprotiolano	<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"/>		
Permetrina	<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"/>		
Prosulfocarb	<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"/>		
Spiroclorfen	<input type="checkbox"/>		
Tebuconazolo	<input type="checkbox"/>		
Tebufenozide	<input type="checkbox"/>		
Tebufenpirad	<input type="checkbox"/>		
Teflubenzuron	<input type="checkbox"/>		
Teflutrin	<input type="checkbox"/>		
Tetraconazolo	<input type="checkbox"/>		
Tetradifon	<input type="checkbox"/>		
Tetrametrina	<input type="checkbox"/>		
Tiabendazolo	<input type="checkbox"/>		
Tiacloprid	<input type="checkbox"/>		
Tiametoxam	<input type="checkbox"/>		
Tiodicarb	<input type="checkbox"/>		
Tolclofos M	<input type="checkbox"/>		
Tolilfluanide	<input type="checkbox"/>		
Triadimefon	<input type="checkbox"/>		
Triadimenol	<input type="checkbox"/>		
Trifloxistrobin	<input type="checkbox"/>		
Triflumuron	<input type="checkbox"/>		
Vinclozolin	<input type="checkbox"/>		

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

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*).