




PTP N° 0020 P

Allegato 6 della I40901/PT rev. 10



Linee guida PT 2025-Fitofarmaci e Nitrati ARPAE

PT Pesticides and Nitrates 2025 Guidelines ARPAE

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Linea guida Fitofarmaci e Nitrati Pesticides and Nitrates Guideline</p> | <p>Allegato 6 I40901/PT rev. 10</p> |
|---|--|---|

INDICE

Sommario

| | | |
|-----|--|----|
| 1. | INTRODUZIONE | 3 |
| 2. | RISERVATEZZA | 3 |
| 1. | FOREWORD | 4 |
| 2. | CONFIDENTIALITY | 4 |
| 3. | CAMPIONI DEL TEST FITOFARMACI | 5 |
| 4. | CAMPIONI DEL TEST NITRATI | 5 |
| 3. | PESTICIDES TEST SAMPLES | 6 |
| 4. | NITRATE TEST SAMPLES | 6 |
| 5. | COMUNICAZIONI | 7 |
| 6. | SUBAPPALTI | 7 |
| 7. | VALORE ASSEGNATO, DEVIATION STANDARD RELATIVA ROBUSTA E VALUTAZIONE DELLE PERFORMANCES | 7 |
| 5. | COMMUNICATIONS | 8 |
| 6. | SUBCONTRACTS | 8 |
| 7. | ASSIGNED VALUE, ROBUST RELATIVE STANDARD DEVIATION AND PERFORMANCE ASSESSMENT | 8 |
| 8. | PASSAGGI DA SEGUIRE | 13 |
| 9. | QUANTITA' DI CAMPIONE | 13 |
| 8. | STEPS TO FOLLOW | 14 |
| 9. | SAMPLE QUANTITY | 14 |
| 10. | SPEDIZIONE DEI CAMPIONI | 15 |
| 11. | AVVERTENZE SULLA MANIPOLAZIONE DEI CAMPIONI | 15 |
| 12. | RISULTATI E CIFRE SIGNIFICATIVE | 15 |
| 10. | SAMPLE SHIPPING | 16 |
| 11. | WARNINGS ON SPECIMEN HANDLING | 16 |
| 12. | RESULTS AND SIGNIFICANT FIGURES | 16 |
| 13. | APPELLI E RECLAMI | 17 |
| 14. | OGGETTI RESIDUI | 17 |
| 13. | APPEALS and COMPLAINTS | 18 |
| 14. | RESIDUAL OBJECTS | 18 |
| 15. | ARCHIVIAZIONE | 19 |
| 15. | STORAGE | 20 |

1. INTRODUZIONE

Lo scopo del Proficiency Test (PT) è la verifica della performance dei partecipanti in conformità alla revisione in vigore del documento SANTE *"Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues and analysis in food and feed"* che prevede un'incertezza estesa del 50% per i fitofarmaci. Per la valutazione delle performances dei nitrati viene utilizzata una deviazione standard del 12% pari ad una incertezza estesa del 24% desunta da dati di inter-confronto raccolti nel tempo.

ARPAE risulta accreditata come provider di proficiency test (PTP) dal 25/09/2019, in conformità alla norma UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010, a cui è stato assegnato il codice PTP N°: 0020P.

La presente linea guida, e tutta la documentazione inviata ai partecipanti, sono parte integrante dei documenti del SGQ, stilati nel rispetto della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010.

I proficiency tests sono organizzati da ARPAE FE per residui di fitofarmaci su prodotti ortofrutticoli e vino, con l'applicazione di metodi d'analisi multiresiduali **o a singolo residuo (SRM)**, e per nitrati su ortaggi a foglia. L'organizzazione di proficiency tests ha lo scopo di migliorare la qualità, l'accuratezza e la confrontabilità dei dati sui residui di fitofarmaci e sul tenore di nitrati; così come di valutare la capacità di ogni laboratorio ad operare con risultati che coprano l'intero intervallo dei residui massimi ammessi, in tutti i gruppi di matrici ortofrutticole.

Per l'anno in corso ARPAE ha in programma l'organizzazione di 3 sessioni di proficiency tests, ognuna delle quali comprende sia la preparazione di campioni per la determinazione di residui di fitofarmaci che campioni per la determinazione di nitrati.

Tutte le determinazioni analitiche riguardanti i campioni del test sono eseguite da un laboratorio accreditato secondo la norma UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018 di Arpae.

2. RISERVATEZZA


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

I codici vengono attribuiti con un criterio casuale, sono presenti sul Foglio di Google predisposto ad ogni sessione ed ogni partecipante ne viene a conoscenza al momento della condivisione per l'inserimento dei risultati.

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

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

Nell'allegato 3 "Scheda di adesione" viene richiesto la rinuncia all'identità per poter pubblicare sui Report Finali i nomi delle ragioni sociali dei laboratori partecipanti per ogni sessione. Si specifica che non verrà in alcun caso resa nota la decodifica dell'associazione codice-laboratorio.

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Linea guida Fitofarmaci e Nitrati Pesticides and Nitrates Guideline</p> | <p>Allegato 6 I40901/PT rev. 10</p> |
|---|--|---|

1. FOREWORD

The purpose of the PT is to verify the performance of participants in accordance with the current revision of the SANTE *"Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues and analysis in food and feed"* which provides for an extended uncertainty of 50% for pesticides. For the evaluation of the performances of nitrates a standard deviation of 12% is used equal to an extended uncertainty of 24% deduced from inter- comparison collected over time.

ARPAE has been accredited as a proficiency test provider since 25/09/2019, in compliance with the UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010 standard, to which the PTP code N°: 0020P has been assigned.

This guideline, and all the documentation sent to the participants, are an integral part of the QMS documents, drawn up in compliance with the UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010 standard.

The proficiency tests are organized by ARPAE Ferrara for pesticide residues on fruit and vegetables and wine, with the application of multi-residue analysis methods **or single residue (SRM)**, and for nitrates on leafy vegetables. The organization of the proficiency tests aims to improve the quality, accuracy and comparability of data on pesticide residues and nitrate content; as well as to evaluate the ability of each laboratory to operate with results that cover the entire range of maximum residues allowed, in all groups of fruit and vegetable matrices.

For the current year, ARPAE is planning to organize 3 proficiency sessions tests , each of which includes both the preparation of samples for the determination of pesticide residues and samples for the determination of nitrates.

All analytical determinations concerning the test samples are carried out by an accredited laboratory according to the Arpae UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018 standard .

2. CONFIDENTIALITY


The laboratories are identified only and exclusively through a numerical code.

The codes are assigned on a random basis and communicated to the participant when the Google Sheet is shared for the transmission of their results.

In the event that the results of a participant be communicated to third parties, this occurs only with the prior knowledge and written authorization of the participant.

This authorization is not foreseen in cases where the request is required by law, however the Provider is required to give written notice to the participant.

In annex 3 "Registration Form" you are asked to renounce your identity in order to publish the names of the company names of the participating laboratories for each session in the Final Reports. It is specified that in no case will the decoding of the code-laboratory association be made known.

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Linea guida Fitofarmaci e Nitrati Pesticides and Nitrates Guideline</p> | <p>Allegato 6 I40901/PT rev. 10</p> |
|---|--|---|

3. CAMPIONI DEL TEST FITOFARMACI

La preparazione del proficiency test, d'ora in poi PT, prevede:

- Scelta della matrice tra quelle presenti nella tabella dell'Annex A del documento SANTE *"Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues and analysis in food and feed"*. Annualmente, nell'arco delle tre sessioni, a seconda della reperibilità delle matrici, si cercherà di scegliere un prodotto orticolo, uno frutticolo e una con matrice vino.
- Scelta delle sostanze attive per la preparazione della soluzione d'incremento. La scelta avviene confrontando le sostanze attive presenti nell'allegato 4 con il RASFF "Rapid Alert System for Food and Feed", gli indirizzi operativi DIGISAN "Direzione Generale per l'Igiene e la Sicurezza degli Alimenti e la Nutrizione" del Ministero della Salute, e i campi d'impiego sulla matrice scelta.
- Omogeneizzazione di un'adeguata quantità di matrice.
- Incremento con la miscela di sostanze attive.
- Suddivisione in opportuni contenitori.

Dieci di tali contenitori, scelti a caso, vengono analizzati per valutare l'omogeneità.

I campioni sono mantenuti congelati prima della spedizione ai partecipanti e spediti in ghiaccio secco.

Altri sei contenitori, sempre scelti a caso, vengono analizzati in doppio successivamente, due al momento della spedizione dei campioni, due 24 ore dopo la spedizione degli oggetti e con l'aliquota mantenuta a temperatura refrigerata e due al momento della dead-line, per valutare la stabilità.


4. CAMPIONI DEL TEST NITRATI

La preparazione del PT prevede l'omogeneizzazione di un'adeguata quantità di matrice e la suddivisione in opportuni contenitori. Dieci di tali contenitori, scelti a caso, vengono analizzati per valutare l'omogeneità'.

I campioni sono mantenuti congelati prima della spedizione ai partecipanti e spediti in ghiaccio secco.

Altri sei contenitori, sempre scelti a caso, vengono analizzati in doppio successivamente, due al momento della spedizione dei campioni, due 24 ore dopo la spedizione degli oggetti e con l'aliquota mantenuta a temperatura refrigerata e due al momento della dead-line, per valutare la stabilità.

In assenza di dati analitici di omogeneità e/o stabilità, come previsto dal p.to 6.1.1 della Norma ISO 13528:2022, il PTP può eseguire una valutazione in base ai dati provenienti da precedenti round analoghi. Nel/i Report Finale/i verrà evidenziato l'utilizzo di tale approccio.

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Linea guida Fitofarmaci e Nitrati Pesticides and Nitrates Guideline</p> | <p>Allegato 6 I40901/PT rev. 10</p> |
|---|--|---|

3. **PESTICIDES TEST SAMPLES**

Preparation for the proficiency test, (PT), includes:

- Choice of matrix from those present in the table in Annex A of the SANTE *"Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues and analysis in food and feed"*. Annually, over the three sessions, depending on the availability of the matrices, we will try to choose a vegetable product, a fruit product and one with a wine matrix.
- Choice of active substances for the preparation of the boosting solution. The choice is made by comparing the active substances present in Annex 4 with the RASFF "Rapid Alert System for Food and Feed", the DIGISAN operational guidelines "General Directorate for Hygiene, Food Safety and Nutrition" of the Ministry of Health, and the fields of use on the chosen matrix.
- Homogenization of an adequate amount of matrix.
- Mixture with spiked active substances.
- Subdivision into appropriate containers.

Ten such bins, chosen at random, are analyzed to evaluate homogeneity.

Samples are kept frozen before shipping to participants and shipped on dry ice.

Another six containers, again chosen at random, are subsequently analyzed in duplicate, two at the time of shipping of the samples, two 24 hours after shipping of the objects and with the portion kept at refrigerated temperature and two at the time of the dead-line, for evaluate stability.


4. **NITRATE TEST SAMPLES**

The preparation of the PT involves the homogenization of an adequate quantity of matrix and the division into appropriate containers. Ten such containers, chosen at random, are analyzed to evaluate homogeneity.

Samples are kept frozen before shipping to participants and shipped on dry ice.

Another six containers, again chosen at random, are subsequently analyzed in duplicate, two at the time of shipping of the samples, two 24 hours after shipping of the objects and with the portion kept at refrigerated temperature and two at the time of the dead-line, for evaluate stability.

In the absence of analytical data of homogeneity and/or stability, as required by point 6.1.1 of the ISO 13528:2022 Standard, the PTP can perform an evaluation based on data from previous similar rounds. The use of this approach will be highlighted in the Final Report(s).

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Linea guida Fitofarmaci e Nitrati Pesticides and Nitrates Guideline</p> | <p>Allegato 6 I40901/PT rev. 10</p> |
|---|--|---|

5. COMUNICAZIONI

Le comunicazioni fra ARPAE ed i partecipanti al PT avvengono con l'utilizzo dei seguenti Allegati:

- Allegato 1: Programma dei PT anno 2025 - inviato da ARPAE via e-mail con la lettera di presentazione.
- Allegato 2: COSTI Proficiency Test 2025 - inviato da ARPAE via e-mail con la lettera di presentazione.
- Allegato 3: scheda di adesione PT anno 2025 - inviato da ARPAE via e-mail con la lettera di presentazione, deve essere restituito compilato nei tempi indicati
- Allegato 4: elenco sostanze attive.
- Foglio di Google: viene predisposto per ogni singolo partecipante. Per ogni sessione, devono essere immesse le informazioni relative al tempo impiegato per la consegna dei campioni e sullo stato all'arrivo ed inseriti i risultati ed ai metodi analitici adottati.

Se nel corso dell'anno si dovessero evidenziare modifiche inerenti a ragioni sociali, indirizzo di spedizione, dati di fatturazione, indirizzi email e personale di riferimento, è a cura del laboratorio partecipante darne tempestiva comunicazione al coordinatore tramite la compilazione di un nuovo Allegato 3: scheda di adesione PT anno 2025.


6. SUBAPPALTI

Non applicabile

7. VALORE ASSEGNATO, DEVIAZIONE STANDARD RELATIVA ROBUSTA E VALUTAZIONE DELLE PERFORMANCES

Allo scopo di minimizzare l'influenza dei risultati anomali sulla valutazione statistica, il valore assegnato, o valore vero, è il valore della media calcolato utilizzando la statistica robusta, come descritto nell'Annex C della ISO13528:2022 attraverso l'algoritmo A.

Come stabilito al punto D.1.3.1 dell'Annex D della ISO 13528:2022, per procedere alla valutazione statistica occorre un numero di misure maggiore a 12 ($n > 12$). Nel caso non si disponga di un numero sufficiente di dati non verrà eseguita la valutazione statistica delle prestazioni, nel report finale verranno riportati i dati tal quali, senza i valori di z-score, e verranno fornite adeguate informazioni che hanno portato a tali conclusioni.

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Linea guida Fitofarmaci e Nitrati Pesticides and Nitrates Guideline</p> | <p>Allegato 6 I40901/PT rev. 10</p> |
|---|--|---|

5. **COMMUNICATIONS**

Communications between ARPAE and PT participants take place using the following Annexes:

- Annex 1: PT Program for 2025 - sent by ARPAE via e-mail with the presentation letter.
- Annex 2: COSTS Proficiency Test 2025 - sent by ARPAE via email with the presentation letter.
- Annex 3: PT membership form for 2025 - sent by ARPAE via e-mail with the presentation letter, it must be returned completed within the indicated times
- Annex 4: list of active substances.
- Google Sheet: is prepared for each individual participant. For each session, information relating to the time taken to deliver the samples and the status upon arrival must be entered and the results and analytical methods adopted must be entered.

If during the year there are changes relating to company names, shipping addresses, billing details, email addresses and reference personnel, it is the responsibility of the participating laboratory to promptly notify the coordinator by completing a new Annex 3: PT membership card year 2025.


6. **SUBCONTRACTS**

Not applicable

7. **ASSIGNED VALUE, ROBUST RELATIVE STANDARD DEVIATION AND PERFORMANCE ASSESSMENT**

In order to minimize the influence of anomalous results on the statistical evaluation, the assigned value, or true value, is the average value calculated using robust statistics, as described in Annex C of ISO13528:2022 through algorithm A.

As established in point D.1.3.1 of Annex D of ISO 13528:2022, to proceed with the statistical evaluation a number of measurements greater than 12 is required ($n > 12$). If a sufficient number of data is not available, the statistical evaluation of the performance will not be carried out, the final report will report the data as is, without the z-score values, and adequate information will be provided that led to these conclusions.

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Linea guida Fitofarmaci e Nitrati Pesticides and Nitrates Guideline</p> | <p>Allegato 6 I40901/PT rev. 10</p> |
|---|--|---|

PT Fitofarmaci

Per errori grossolani si intendono errori di uno o più ordini di grandezza rispetto all'incremento teorico.

PT Nitrati

Per errori grossolani si intendono errori di uno o più ordini di grandezza rispetto al valore medio calcolato in sede di valutazione dell'omogeneità.

Nel caso non venga valutata sperimentalmente l'omogeneità, la ricerca di eventuali errori grossolani avverrà confrontando i dati rispetto al valore della mediana di tutti risultati dei partecipanti.

Gli eventuali errori grossolani verranno evidenziati nel report finale/tabelle delle statistiche dei dati, indicando il/i partecipante/i che hanno restituito tali dati; inoltre verrà evidenziata l'esclusione dal calcolo del valore assegnato.

Per il corretto calcolo del valore assegnato si eseguono i seguenti passaggi cronologici:

1. valutare, ed eliminare, eventuali dati grossolanamente anomali,
2. valutare che il numero di misure sia maggiore di 12 ($n > 12$),
3. valutare l'eventuale presenza di dati anomali (outliers) attraverso l'applicativo Minitab o altri test statistici (Dixon o Grubbs test),
4. calcolare il valore assegnato.


Come stabilito al p.to 6.5.2 della Norma ISO 13528:2022, l'algoritmo A è in grado di compensare la presenza di dati anomali fino ad una percentuale non superiore del 20% dell'intera popolazione di dati. Nel caso di una percentuale maggiore del 20% le performances dei partecipanti verranno calcolate applicando la statistica parametrica, utilizzando come valore assegnato la media dei dati pervenuti dai partecipanti, previa eliminazione dei dati anomali, e come deviazione standard il 25% della media stessa. Verranno calcolati gli z-score anche dei valori outliers eliminati e si darà evidenza nel report finale.

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

$$z = \frac{X_i - X_{(PT)}}{\sigma_{(PT)}}$$

dove:

- $x_{(i)}$: rappresenta il valore riscontrato dal laboratorio per una sostanza attiva
- $x_{(pt)}$: rappresenta il valore riscontrato dall'elaborazione statistica robusta per il PT
- $\sigma_{(pt)}$: rappresenta la deviazione standard FFP pari al 25% del valore assegnato per i PT Fitofarmaci, e il FFP pari al 12% per il PT Nitrati.

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Linea guida Fitofarmaci e Nitrati Pesticides and Nitrates Guideline</p> | <p>Allegato 6 I40901/PT rev. 10</p> |
|---|--|---|

PT Pesticides

Gross errors mean errors of one or more orders of magnitude compared to the theoretical increment.

PT Nitrates

Gross errors mean errors of one or more orders of magnitude compared to the average value calculated when evaluating homogeneity.

If homogeneity is not experimentally assessed, the search for any gross errors will take place by comparing the data with respect to the median value of all the participants' results.

Any gross errors will be highlighted in the final report/data statistics tables, indicating the participant(s) who returned such data; furthermore, the exclusion from the calculation of the assigned value will be highlighted.

To correctly calculate the assigned value, the following chronological steps are performed:

1. evaluate, and eliminate, any grossly anomalous data,
2. evaluate that the number of measurements is greater than 12 ($n > 12$),
3. evaluate the possible presence of anomalous data (outliers) through the Minitab application or other statistical tests (Dixon or Grubbs test),
4. calculate the assigned value through algorithm A.

As established in point 6.5.2 of the ISO 13528:2022 Standard, algorithm A is able to compensate for the presence of anomalous data up to a percentage of no more than 20% of the entire data population. In the case of a percentage greater than 20%, the participants' performances will be calculated by applying parametric statistics, using the average of the data received from the participants as the assigned value, after eliminating anomalous data, and 25% of the average itself as the standard deviation.


The z-scores will also be calculated for the eliminated outlier values and will be highlighted in the final report.

To evaluate the participants' performance, the z-score parameter is calculated through the mathematical relationship:

$$z = \frac{X_i - X_{(PT)}}{\sigma_{(PT)}}$$

Where:

- $x_{(i)}$: represents the value found by the laboratory for an active substance
- $x_{(pt)}$: represents the value found by the robust statistical processing for the PT
- $\sigma_{(pt)}$: represents the standard deviation FFP equal to 25% of the value assigned for PT Pesticides, and the FFP equal to 12% for PT Nitrates.

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Linea guida Fitofarmaci e Nitrati Pesticides and Nitrates Guideline</p> | <p>Allegato 6 I40901/PT rev. 10</p> |
|---|--|---|

Viene calcolata l'incertezza associata ad ogni parametro con la seguente equazione:

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

dove:

- $u_{(XPT)}$: rappresenta l'incertezza associata al valore assegnato per ogni analita.
- S^* : rappresenta la deviazione standard robusta, calcolata secondo quanto riportato nell'Annex C della norma ISO 13528:2022.
- n : rappresenta il numero di misure.

a) Viene valutata la seguente relazione:

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

dove:

- $\sigma_{(PT)}$: deviazione standard usata nella valutazione del PT pari al 25% del valore assegnato per i PT Fitofarmaci, e del 12% del valore assegnato per i PT Nitrati.

b) Viene valutata l'omogeneità degli oggetti prima della spedizione con la seguente relazione:

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

dove:

- S_s = scarto tipo fra i campioni, calcolato come descritto al p.to B.3 della Norma ISO 13528:2022
- σ_{om} = dove FFP-RSD = 0,15 x valore medio dell'omogeneità di ogni sostanza attiva presente nel PT
- Valore di controllo: 0,3 x σ_{om}
- 0.3 = vedi Nota 1 paragrafo B.2.2 della Norma ISO 13528:2022

c) Viene valutata la stabilità degli oggetti con la seguente relazione:

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

dove:

- x_i = valore medio dei campioni al Giorno 1.
- y_i = valore medio dei campioni al Giorno 2 o valore medio dei campioni al Giorno 3.
- σ_{PT} = deviazione standard usata nella valutazione del PT pari al 25% del valore assegnato per il PT Fitofarmaci, pari al 12% del valore assegnato per il PT Nitrati
- 0,3: valore ricavato dall'Annex E.2 della ISO 13528:2022.


Qualora una o più relazioni dei punti a); b); o c) non venissero rispettate, verrà calcolato lo z'-score con la seguente relazione:

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

dove:

- $x_{(i)}$: rappresenta il valore riscontrato dal laboratorio per una sostanza attiva
- $x_{(PT)}$: rappresenta il valore riscontrato dall'elaborazione statistica robusta per il PT
- $\sigma_{(PT)}$: rappresenta la deviazione standard FFP del PT d'interesse
- $u_{(xpt)}$: l'incertezza associata al valore assegnato per ogni analita

Verrà calcolato lo z'-score anche nel caso non venisse valutata sperimentalmente omogeneità e/o stabilità.

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Linea guida Fitofarmaci e Nitrati Pesticides and Nitrates Guideline</p> | <p>Allegato 6 I40901/PT rev. 10</p> |
|---|--|---|

The uncertainty associated with each parameter is calculated with the following equation:

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

Where:

- $u_{(XPT)}$: represents the uncertainty associated with the value assigned for each analyte.
- S^* : represents the robust standard deviation, calculated according to what is reported in Annex C of the ISO 13528:2022 standard.
- n : represents the number of measures.

a) The following relation is evaluated:

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

Where:

- $\sigma_{(PT)}$: standard deviation used in the evaluation of the PT equal to 25% of the value assigned for PT Plant Protection Products, and 12% of the value assigned for PT Nitrates.

b) The homogeneity of the objects is evaluated before shipping with the following relation:

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

Where:

- S_s = standard deviation between samples, calculated as described in point B.3 of the ISO 13528:2022.
- σ_{om} = where FFP-RSD = 0.15 x average value of the homogeneity of each active substance present in the PT
- Control value: $0.3 \times \sigma_{om}$
- 0.3 = see Note 1 paragraph B.2.2 of ISO 13528:2022

c) The stability of the objects is evaluated with the following relation:

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

Where:

- x_i = average value of the samples on Day 1.
- y_i = mean value of samples on Day 2 or mean value of samples on Day 3.
- σ_{PT} = standard deviation used in the evaluation of the PT equal to 25% of the value assigned for the PT Pesticides, equal to 12% of the value assigned for the PT Nitrates
- 0.3: value obtained from Annex E.2 of ISO 13528:2022.


If one or more relation in points a); b); or c) are not respected, the z'-score will be calculated with the following relation:

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

Where:

- $x_{(i)}$: represents the value found by the laboratory for an active substance
- $x_{(pt)}$: represents the value found by the robust statistical processing for the PT
- $\sigma_{(pt)}$: represents the FFP standard deviation of the PT of interest
- $u_{(xpt)}$: the uncertainty associated with the assigned value for each analyte

The z'-score will be calculated even if homogeneity and/or stability is not experimentally evaluated.

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Linea guida Fitofarmaci e Nitrati Pesticides and Nitrates Guideline</p> | <p>Allegato 6 I40901/PT rev. 10</p> |
|---|--|---|

Il significato da attribuirsi a “z - score” e “z’ – score” è interpretato secondo la seguente tabella:

| valore di z | valutazione |
|---------------|-----------------|
| $ z \leq 2$ | soddisfacente |
| $2 < z < 3$ | discutibile |
| $ z \geq 3$ | insoddisfacente |

8. PASSAGGI DA SEGUIRE


Per l’anno in corso la partecipazione ai proficiency tests prevede 4 passaggi essenziali:

1. Ogni laboratorio deve compilare ed inviare ad ARPAE l’Allegato 3, scheda di adesione, ricevuto via e-mail, entro la data indicata nella comunicazione; deve altresì indicare chiaramente le sessioni ed i tests di interesse. L’indirizzo e-mail che viene comunicato attraverso la scheda di adesione è l’unico ad essere utilizzato per le comunicazioni. Eventuali variazioni devono essere formalizzate.
2. I laboratori partecipanti devono rispettare per ogni sessione i tempi indicati per l’invio dei risultati, utilizzando esclusivamente i Fogli di Google.
3. ARPAE valuta i risultati una volta superata la data finale per il ricevimento, ed invia ai partecipanti, in formato .pdf, un elaborato per il test fitofarmaci ed uno per il test nitrati; tale elaborato include informazioni sulla preparazione del test, sull’omogeneità e la stabilità, la valutazione statistica ed una rappresentazione grafica dei risultati dei laboratori partecipanti, ogni altra informazione rilevante.
4. I laboratori partecipanti ricevono entro 31/12/2025 la fattura relativa ai costi per l’anno in corso, comprendente le spese per i campioni e le spese per le spedizioni; i laboratori partecipanti devono corrispondere quanto dovuto e riportato. I costi sono quelli riportati nell’Allegato 2, costi 2025.

9. QUANTITA’ DI CAMPIONE

I laboratori partecipanti ricevono ad ogni sessione di interesse:

- approssimativamente 150 g di campione incrementato per la determinazione di fitofarmaci
- approssimativamente 150 g di campione “bianco” per la determinazione di fitofarmaci
- approssimativamente 50 g di campione per la determinazione di nitrati

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Linea guida Fitofarmaci e Nitrati Pesticides and Nitrates Guideline</p> | <p>Allegato 6 I40901/PT rev. 10</p> |
|---|--|---|

The meaning to be attributed to “z - score” and “z' – score” is interpreted according to the following table :

| value of z | assessment |
|---------------|----------------|
| $ z \leq 2$ | satisfying |
| $2 < z < 3$ | questionable |
| $ z \geq 3$ | unsatisfactory |

8. STEPS TO FOLLOW


For the current year, participation in the proficiency tests involves 4 essential steps:

1. Each laboratory must complete and send to Arpae Annex 3 - participation form, received from the Provider via e-mail, by the date indicated in the communication. It must also clearly indicate the sessions and tests of interest. The e-mail address that is communicated through the participation form is the only one to be used for communications. Any changes must be formalized.
2. Participating laboratories must respect the times indicated for sending results for each session, using exclusively Google Sheets.
3. Arpae evaluates the results once the deadline for receipt has expired. The participants will receive a pdf with the results for the Pesticide test and the Nitrate test. This final report includes information on test preparation, homogeneity, stability, statistical evaluation and a graphic representation of the results of the participating laboratories, as well as any other relevant information.
4. Participating laboratories will receive the invoice related to costs for the current year by 31/12/2025, including costs for samples and shipping costs. The participating laboratories must pay what is due and reported. The costs are those reported in Annex 2, with 2025 costs.

9. SAMPLE QUANTITY

Participating laboratories receive at each session of interest:

- approximately 150 g of augmented sample for the determination of pesticides
- approximately 150 g of "blank" sample for the determination of pesticides
- approximately 50 g of sample for the determination of nitrates

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Linea guida Fitofarmaci e Nitrati Pesticides and Nitrates Guideline</p> | <p>Allegato 6 I40901/PT rev. 10</p> |
|---|--|---|

10. SPEDIZIONE DEI CAMPIONI

Tutti i campioni del test sono congelati e vengono spediti in scatole di polistirolo contenenti ghiaccio secco, contenute poi in scatole di cartone.

Le date previste per la spedizione sono quelle indicate nell' Allegato 1, programma dei PT anno 2025.

In caso di danno o perdita degli oggetti il laboratorio partecipante potrà richiedere una seconda spedizione senza titolo oneroso.

11. AVVERTENZE SULLA MANIPOLAZIONE DEI CAMPIONI

Una volta ricevuti i campioni del test devono essere mantenuti in condizioni di temperatura di congelamento fino all'analisi, per evitare ogni deterioramento; una volta scongelati, i campioni devono essere agitati prima di prelevare l'aliquota necessaria.

Tutti i partecipanti possono utilizzare le proprie procedure analitiche abituali ed i propri materiali di riferimento per l'identificazione e la quantizzazione.

Il campione va gestito come un normale campione di routine.

Occorre prestare attenzione alla manipolazione del ghiaccio secco eventualmente ancora presente nella confezione.

12. RISULTATI E CIFRE SIGNIFICATIVE

I risultati vengono restituiti tramite Foglio di Google condiviso con ogni partecipante per ogni singola sessione. Per visualizzare i parametri occorre compilare lo stato del campione all'arrivo e i metodi utilizzati per le determinazioni selezionando una delle voci dal menù.

Dal momento in cui viene aperta la condivisione fino al momento della dead line è possibile effettuare un numero illimitato di modifiche e/o integrazioni, il Foglio di Google salva in automatico ogni modifica, non occorre effettuare alcun tipo di salvataggio.


I risultati vanno espressi digitando il punto come separatore decimale, non occorre utilizzare nessun separatore per identificare le migliaia.

Non va riportato alcun risultato se una sostanza attiva non viene ricercata, non viene riscontrata all'analisi, o viene riscontrata al di sotto del LOQ del laboratorio. In questi casi nell'elaborato finale viene indicata come ND e non corrisponde ad alcun z-score.

Non deve essere riportato alcun risultato se una sostanza attiva viene riscontrata anche nel campione "bianco".

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

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Linea guida Fitofarmaci e Nitrati Pesticides and Nitrates Guideline</p> | <p>Allegato 6 I40901/PT rev. 10</p> |
|---|--|---|

10. **SAMPLE SHIPPING**

All test samples are frozen and shipped in polystyrene boxes containing dry ice, which are then contained in cardboard boxes.

The expected shipping dates are those indicated in Annex 1, PT program for the year 2025 .

In the event of damage or loss of objects, the participating laboratory may request a second shipment without payment.

11. **WARNINGS ON SPECIMEN HANDLING**

Once received, test samples must be kept frozen until analysis, to avoid any deterioration. Once thawed, the samples must be shaken before taking the necessary portion.

All participants can use their usual analytical procedures and reference materials for identification and quantitation.

The sample should be handled as a normal routine sample.

Care must be taken when handling any dry ice still present in the package.

12. **RESULTS AND SIGNIFICANT FIGURES**

Results are returned via Google Sheet shared with each participant for each individual session. To view the parameters it is necessary to fill in the status of the sample upon arrival and the methods used for the determinations by selecting one of the items from the menu.


From the moment the sharing is opened until the deadline, it is possible to make an unlimited number of changes and/or additions, the Google Sheet automatically saves every change, so, there is no need to save the document.

The results must be expressed by typing the point as a decimal separator, it is not necessary to use any separator to identify the thousands.

No results should be reported if an active substance is not tested for, is not found upon analysis, or is found below the laboratory's LOQ. In these cases it is indicated as ND in the final paper.

No result should be reported if an active substance is also found in the "blank" sample. An active substance present in the test, analyzed and not detected, which corresponds to a participant's Limit of Quantification (LOQ) lower than the assigned value, is considered NR (Not Detected) and corresponds to a z-score of 5.

An active substance not present in the test, but detected, leads to an error for which the laboratory will be given a z-score of 5.

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Linea guida Fitofarmaci e Nitrati Pesticides and Nitrates Guideline</p> | <p>Allegato 6 I40901/PT rev. 10</p> |
|---|--|---|

Nella valutazione della performance non verrà considerato alcun risultato al di sotto del LOQ del Proficiency test Provider (PTP), pari a 0.010 mg/kg.

Nei casi in cui il valore assegnato sia inferiore a un fattore pari a 3 volte il LOQ del PTP, in genere non verranno assegnati falsi negativi o falsi positivi. Il PTP può decidere di adottare decisioni caso per caso al riguardo dopo aver considerato tutti i fattori rilevanti quali la distribuzione dei risultati e i LOQ dei laboratori interessati.

Il valore delle concentrazioni delle sostanze attive riscontrate all'analisi viene indicato con un unico dato in mg/kg ed il numero di cifre significative è quello indicato nel documento SANTE in vigore, può essere aggiunta una cifra significativa per scopi statistici.

| intervallo di conc. (mg/kg) | cifre significative | esempi |
|-----------------------------|---------------------|------------------|
| LOQ ≤ x < 10 | 2 | 0.053; 0.53; 5.3 |
| x ≥ 10 | 3 o numero intero | 35.2; 352 |

Al momento della dead line verrà tolta la condivisione al Foglio di Google e verrà inviato ad ogni singolo partecipante il file in pdf del proprio Foglio di Google con i risultati inseriti.

13. APPELLI e RECLAMI

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

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


L'appello può essere presentato dopo l'emissione del report finale. Il partecipante può contestare la valutazione delle proprie prestazioni presentando documentazione oggettiva delle proprie motivazioni. Una volta ricevuto appello o reclamo Arpae comunica l'avvenuta ricezione al partecipante e ha tempo 30 giorni solari per rispondere via mail ed eventualmente emendare il report finale.

14. OGGETTI RESIDUI

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

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

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

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Linea guida Fitofarmaci e Nitrati Pesticides and Nitrates Guideline</p> | <p>Allegato 6 I40901/PT rev. 10</p> |
|---|--|---|

In the performance evaluation, any result below the LOQ of the Proficiency test Provider (PTP), equal to 0.010 mg/kg, will not be considered.

In cases where the assigned value is less than a factor of 3 times the LOQ of the PTP, generally no false negatives or false positives will be assigned. The PTP may decide to take case-by-case decisions in this regard after considering all relevant factors such as the distribution of results and the LOQs of the laboratories concerned.

The value of the concentrations of the active substances found during the analysis is indicated with a single figure in mg/kg and the number of significant figures is that indicated in the SANTE document in force, a significant figure may be added for statistical purposes.

| conc interval . (mg/kg) | significant figures | examples |
|-------------------------|---------------------|------------------|
| LOQ ≤ x < 10 | 2 | 0.053; 0.53; 5.3 |
| x ≥ 10 | 3 or integer | 35.2; 352 |

At the time of the deadline, sharing will be removed from the Google Sheet and the PDF file of their Google Sheet with the results entered will be sent to each individual participant.

13. APPEALS and COMPLAINTS

In accordance with the Arpae QMS, participants in the PTs have the possibility to present appeals or complaints to the Provider, by sending written communication via email to the email address proficiencytesting@arpae.it; using the form on the page dedicated to Proficiency tests on the Arpae website.


The nature of the complaint depends on how the service was provided: delays in the scheduled times, thawed or damaged samples.

The appeal can be submitted after the final report is issued. The participant can contest the evaluation of their performance by presenting objective documentation of their motivations. Once the appeal or complaint has been received, Arpae communicates receipt to the participant and has 30 calendar days to respond via email and possibly amend the final report.

14. RESIDUAL OBJECTS


At the conclusion of each PT scheme, the excess objects are stored at a controlled freezing temperature as reported in the Arpae QMS, for a period of 30 calendar days from the date of issue of revision 0 of the final report. The objects remain available to the participants who have the right to request an additional amount if they wish to use the material for their own purposes.

It is specified that the stability of the material is guaranteed until the deadline for transmitting the results communicated in the email that is sent upon delivery of the samples. The participants are responsible for the logistics and cost of objects shipping.

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Linea guida Fitofarmaci e Nitrati Pesticides and Nitrates Guideline</p> | <p>Allegato 6 I40901/PT rev. 10</p> |
|---|--|---|

15. ARCHIVIAZIONE

Tutte le registrazioni relative agli schemi PT (es. risultati trasmessi dai partecipanti, elaborazioni statistiche, rapporti, documenti ed ogni comunicazione di rilievo) sono conservate su supporto informatico a cura del Coordinatore, per almeno 5 anni. Il supporto informatico di archiviazione è gestito in conformità a I71101/LM e a specifiche istruzioni di nodo (backup).

| | | |
|---|--|---|
|  | <p>Linea guida Fitofarmaci e Nitrati Pesticides and Nitrates Guideline</p> | <p>Allegato 6 I40901/PT rev. 10</p> |
|---|--|---|

15. STORAGE

All records relating to the PT schemes (e.g. results transmitted by participants, statistical calculations, reports, documents and any relevant communication) are conserved on computer by the Coordinator for at least 5 years. The support for computer storage is managed in accordance with I71101/LM and other specific instructions (backup).