

PT Fitofarmaci: I sessione test prodotti fitosanitari anno 2024

Natura della modifica: Prima emissione		
Redazione	Alessandro Tieghi Diego Tamoni Erika Roncarati	atieghi@arpae.it dtamoni@arpae.it eroncarati@arpae.it
Approvazione del report finale	Michele De Gioia	mdegioia@arpae.it
Coordinatore	Alessandro Tieghi	atieghi@arpae.it
Organizzatore e autorizzatore all'emissione del report finale	Stefano Forti	sforti@arpae.it

Documento firmato digitalmente secondo la normativa vigente

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

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

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

Indice

Premessa	5
1. Riservatezza	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 standards	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. Ricevimento dei risultati	8
12. Verifica dell'omogeneità e della stabilità	14
13. Elenco delle sostanze attive, valore assegnato della concentrazione e deviazione standard.....	16
14. Valutazione adeguatezza del metodo.....	17
15. Errori grossolani ovvi	19
16. Errori Quali-Quantitativi.....	48
17. Confronto con altri test.....	48
18. Statistica	52
19. Appelli o Reclami	57
20. Oggetti residui.....	57
21. Riferimenti.....	57

Tabelle

Tabella 1: aspetti generali	6
Tabella 2: elenco dei laboratori	7
Tabella 3: riassunto informazioni dai laboratori	9
Tabella 4: dati omogeneità	14
Tabella 5: verifica omogeneità	15
Tabella 6: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità	15
Tabella 7: verifica stabilità A.....	15
Tabella 8: verifica stabilità B.....	16
Tabella 9: valore assegnato della concentrazione, std dev = 25% e metodo di valutazione	17
Tabella 10: metodo di valutazione.....	17
Tabella 11: valutazione adeguatezza del metodo	17
Tabella 12: risultati dai laboratori in mg/kg.....	18
Tabella 13: statistica risultati ricevuti dai laboratori	19
Tabella 14: risultati Acetamidrid (in mg/kg) – z-score.....	20
Tabella 15: risultati Carbendazim (in mg/kg) – z-score	23
Tabella 16: risultati EPN (in mg/kg) – z-score	26
Tabella 17: risultati Fenpropidin (in mg/kg) – z-score.....	29
Tabella 18: risultati Ometoato (in mg/kg) –z-score.....	32
Tabella 19: risultati Paclobutrazolo (in mg/kg) – z-score.....	35
Tabella 20: risultati Teflubenzuron (in mg/kg) – z-score.....	38
Tabella 21: risultati Zoxamide (in mg/kg) – z-score.....	41
Tabella 22: rappresentazione risultati attraverso z-score.....	44
Tabella 23: riassunto giudizi.....	44
Tabella 24: AZ ²	45
Tabella 25: confronto parametri comuni	48
Tabella 26: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati.....	49
Tabella 27: dettaglio risultati SSZ e AZ ²	50

Grafici

Grafico 1: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore	10
Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo.....	11
Grafico 3: Metodi di analisi	12
Grafico 4: confronto medie e incremento teorico (i.t)	13
Grafico 5: Acetamidrid.....	21
Grafico 6: Box plot Acetamidrid.....	21
Grafico 7: Acetamidrid - z-score	22
Grafico 8: Carbendazim	24
Grafico 9: Box plot Carbendazim	24
Grafico 10: Carbendazim – z-score.....	25
Grafico 11: EPN	27
Grafico 12: Box plot EPN	27
Grafico 13: EPN -z-score	28
Grafico 14: Fenpropidin.....	30
Grafico 15: Box plot Fenpropidin.....	30
Grafico 16: Fenpropidin - z-score.....	31
Grafico 17: Ometoato.....	33
Grafico 18: Box plot Ometoato	33
Grafico 19: Ometoato - z-score	34
Grafico 20: Paclobutrazolo.....	36
Grafico 21: Box plot Paclobutrazolo	36
Grafico 22: Paclobutrazolo –z-score	37
Grafico 23: Teflubenzuron.....	39
Grafico 24: Box plot Teflubenzuron.....	39
Grafico 25: Teflubenzuron –z-score	40
Grafico 26: Zoxamide.....	42
Grafico 27: Box plot Zoxamide.....	42
Grafico 28: Zoxamide –z-score	43
Grafico 29: AZ ² - Graph 26: AZ ²	47
Grafico 30: risultati nel tempo SSZ e AZ ²	51

Premessa

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

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

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

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

A seguito dell'emissione della Norma EN ISO/IEC 17043:2023 ARPAE ha iniziato il percorso di transizione.

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 ISO 13528:2022, e sono calcolate la media e la deviazione standard relativa robuste.

In base a tale trattamento viene espressa la valutazione delle performance in base al parametro z-score e mediante la valutazione complessiva sull'esito del test attraverso AZ^2 , 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>	24/01/2024
<i>Data di consegna al corriere per la spedizione ai laboratori</i>	05/02/2024
<i>Corriere utilizzato</i>	Traser
<i>Campioni (incrementati e bianco) conservati con</i>	ghiaccio secco
<i>Numero campioni incrementati preparati</i>	84
<i>Numero campioni bianchi</i>	84
<i>Numero laboratori cui è stato inviato il test</i>	42
<i>Numero laboratori che hanno fornito risultati</i>	42 pari al 100%
<i>Matrice utilizzata</i>	Vino
<i>Numero di sostanze attive nel test</i>	8
<i>Descrizione sostanze attive</i>	Acetamiprid, Carbendazim, EPN, Fenpropidin, Ometoato, Paclobutrazolo, Teflubenzuron, Zoxamide.
<i>Livello di concentrazione</i>	Tabella 8: valore assegnato della concentrazione

Nel mese di gennaio 2024 è stato preparato il primo test sui prodotti fitosanitari dell'anno 2024. Il test è stato inviato a 42 laboratori di cui alla Tabella 2: elenco dei laboratori

Tabella 2: elenco dei laboratori

ADESUD SRL	D'ANIELLO GENNARO & C. SNC
AGRI-BIO-ECO LABORATORI RIUNITI SRL	EOS SNC
AGRIPARADIGMA TENTAMUS SRL RA	EPTA NORD
AGRIPARADIGMA TENTAMUS SRL SR	EUROFINS CHEMICAL CONTROL SRL
AGRO.BIOLAB LABORATORY SRL	EUROQUALITY LAB SRL
AGROLAB ALIMENTALIA SRL	FRUTTAGEL
ALS ITALIA SRL	GE.PRO.TER.
ANALISIS SRL	GREIT
ARACE LABORATORI SRL	LA LINEA VERDE
BIOCHEMIE LAB SRL	LIFEANALYTICS SRL sede Battipaglia
BONASSISALAB SPA	LIFEANALYTICS SRL sede Oderzo
BUCCIARELLI LABORATORI SRL	LIFEANALYTICS SRL sede Signa
CADIR LAB SRL	MARINO SRL
CAMPOVERDE SPA AGRICOLA	NEOTRON SPA
CENTRO ANALISI CAIM SRL	ORANFRIZER SRL
CHELAB PO SRL	pH SRL
CHELAB TV SRL	S.A.MER. C.C.I.A.A. - BARI
CHEMISERVICE SRL	SECURITY AND QUALITY SAS
CHIBILAB SRL	SICURAL SRL CONSORTILE
CONSERVE ITALIA	VASSANELLI LAB SRL
CONSORZIO GLOBAL QUALITY MOF LAB	WATER & LIFE SRL

1. Riservatezza

Per l'intera durata dello schema i laboratori vengono identificati solo ed esclusivamente tramite un codice numerico. I codici vengono attribuiti con un criterio casuale e comunicati al partecipante al momento della condivisione del Foglio di Google per la trasmissione dei risultati. Nel caso in cui i risultati di un partecipante debbano essere comunicati a terzi, ciò avviene solo previa conoscenza e autorizzazione scritta del partecipante stesso. Detta autorizzazione non è prevista nei casi in cui la richiesta provenga da organismi preposti dalla legge, tuttavia l'organizzatore è tenuto a darne comunicazione scritta al partecipante.

2. Matrice

La matrice utilizzata per la preparazione del test è stata: vino. Il prodotto, d'origine italiana, è stato acquistato interamente da un fornitore in Regione Emilia Romagna.

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. Non sono state rilevate sostanze attive ricomprese nell' Allegato 4 della I40901/PT.

4. Preparazione della matrice

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

5. Preparazione del bianco e relativo codice

La matrice, destinata alla preparazione dei “campioni bianchi”, è stata addizionata di:

- un volume di acetone esente da sostanze attive pari a quello utilizzato per la preparazione dei campioni incrementati.

La miscela ottenuta è stata agitata meccanicamente per circa 10 minuti, un tempo sufficiente a renderla omogenea; è stata successivamente suddivisa in contenitori, su ognuno dei quali è stata posta un’etichetta riportante la dicitura: PT FITOFARMACI-CAMPIONE BIANCO, matrice VINO, codice 1S24.

6. Preparazione degli standards

A partire dagli standards puri, nel rispetto dell’istruzione operativa I65021/LM “Gestione dei materiali di riferimento” del SGQ di Arpae, sono state preparate le soluzioni primarie. Il solvente utilizzato è acetone.

Le pesate sono state effettuate con bilancia analitica Radwag XA82/2204Y con unità di formato pari a 0.01 mg; tarata secondo quanto riportato nella I65002/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 con i partecipanti”. Viene preparata una soluzione secondaria, contenente in miscela tutte le sostanze attive scelte per il test, in modo da poter effettuare un’unica aggiunta all’omogenato per poter avere la concentrazione prefissata, in mg/kg, sulla matrice.

8. Preparazione dei campioni incrementati e relativo codice

Utilizzando il Mod. 1 della I40401/PT “Preparazione matrice fitofarmaci” si sono calcolati il peso di matrice omogenata e i volumi di soluzione primaria per preparare la soluzione di incremento.

La matrice, destinata alla preparazione dei “campioni incrementati”, è stata addizionata di:

- la soluzione di incremento.

La miscela ottenuta è stata agitata meccanicamente per circa 10 minuti, un tempo sufficiente a renderla omogenea, come confermato dai test riportati nelle Tabella 5: verifica omogeneità”, Tabella 6: riassunto test statistici di verifica dell’omogeneità”, e successivamente suddivisa nei contenitori.

Su ognuno di questi è stata posta un’etichetta riportante la dicitura: PT FITOFARMACI - CAMPIONE INCREMENTATO matrice VINO, codice test 1S24.

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 $-20 \pm 5^{\circ}\text{C}$, almeno per una notte. Il controllo della temperatura avviene attraverso un sistema a rete di data logger, tarato e gestito nell’ambito del SGQ di ARPAE, secondo le istruzioni operative I65001/LM “Taratura e utilizzo di strumenti di misura per la temperatura” e I65001/FE “Data logger per i frigoriferi e i congelatori: utilizzo e scarico dei dati”.

10. Consegna dei test al corriere

La consegna dei campioni al corriere per la spedizione è avvenuta in data 05/02/2024.

Ad ogni laboratorio sono stati consegnati un campione bianco ed un campione incrementato.

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

11. Ricevimento dei risultati

In conformità al punto 4.6.1.2 della norma UNI CEI EN ISO/IEC 17043:2010 viene individuata una data univoca per la consegna dei risultati. Per 1S24 Fitofarmaci la data è stata individuata come “dead line” il 01/03/2024.

Per la trasmissione dei risultati all’Ente Organizzatore, con ogni partecipante viene condiviso uno specifico Foglio di Google che riporta il codice identificativo del laboratorio. Come stabilito nella I40441/PT “Piano statistico prove valutative interlaboratorio”, i risultati sono stati inseriti direttamente dai partecipanti utilizzando i Fogli di Google precedentemente citati. Analogamente, viene inserito direttamente dai partecipanti, lo stato dei campioni all’arrivo, il tempo impiegato dal corriere per la loro consegna e il metodo di prova utilizzato dal laboratorio per la determinazione dei residui. Al raggiungimento della dead line viene tolta la condivisione del file al laboratorio e, conseguentemente, la possibilità di modifica. L’Ente Organizzatore inoltra, via e-mail, ad ogni singolo partecipante, il file in formato pdf del proprio Foglio di Google compilato.

Tali informazioni sono riportate nella Tabella 3: riassunto informazioni dai laboratori.

Tabella 3: riassunto informazioni dai laboratori

INVIO CAMPIONI E STATO ALL'ARRIVO			TEMPO PER IL TRASPORTO (IN ORE)		
	<i>n°</i>	<i>%</i>	<i>ore</i>	<i>n°</i>	<i>%</i>
campioni inviati	42				
			< 24	7	16
ottimo	39	93	24	31	74
buono	2	5	48	4	10
scarso	1	2	72	0	
dato non fornito	0	0	> 72	0	0
			dato non fornito	0	0
moduli	42	100	risultati	42	100

METODI DI ANALISI		
	<i>n°</i>	<i>%</i>
campioni inviati	42	
EN 15662:2018	38	90
Ripartizione liquido-liquido	0	0
altro	4	10
Nessuno: non partecipo per le S.A	0	0
dato non fornito	0	0
moduli	42	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.

Nel Grafico 1: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore", nel Grafico 2: il dettaglio di quanto indicato in Tabella 3: riassunto informazioni dai laboratori" e nel Grafico 3: Metodi di analisi" e nel Grafico 4: confronto medie e incremento teorico (i.t).

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

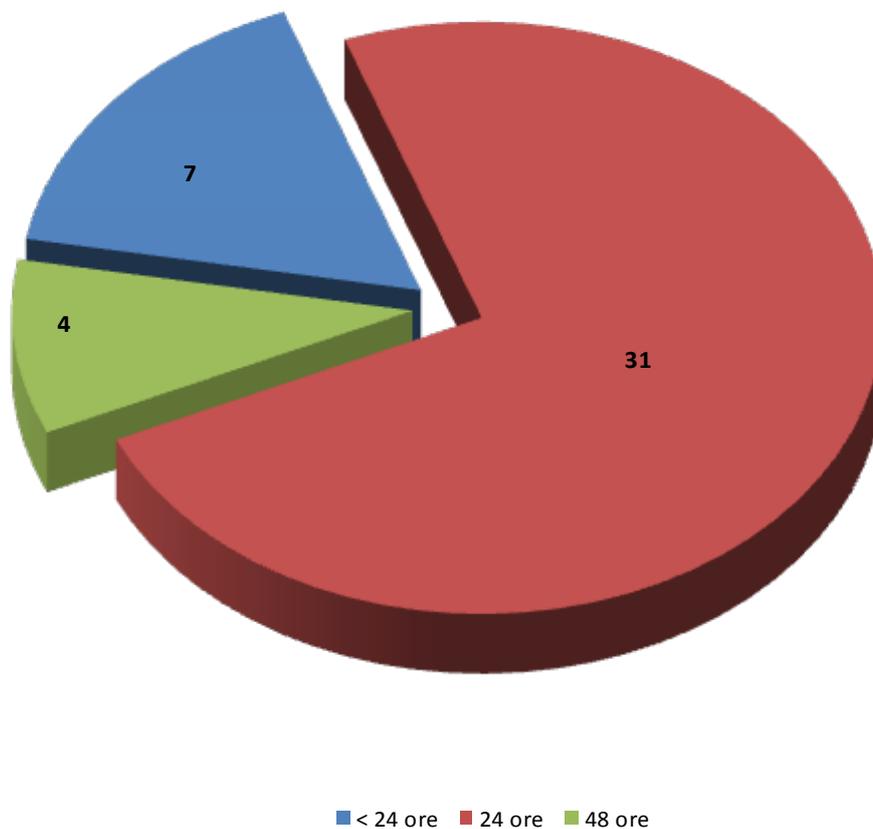


Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo

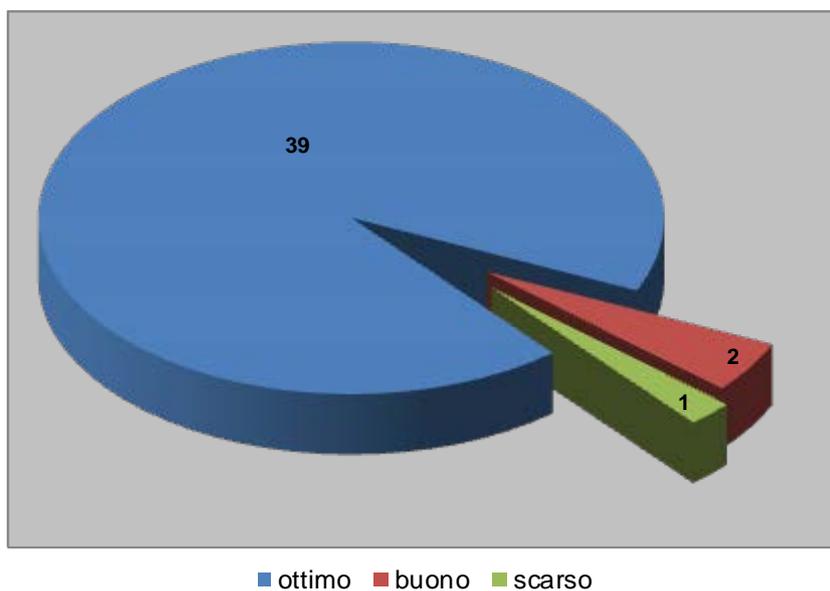
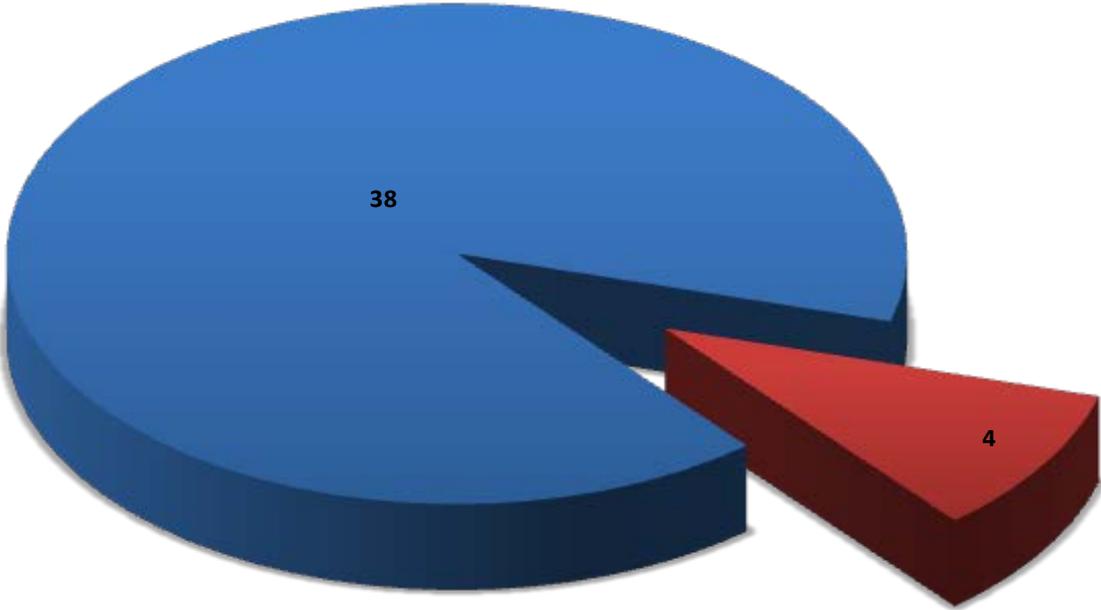
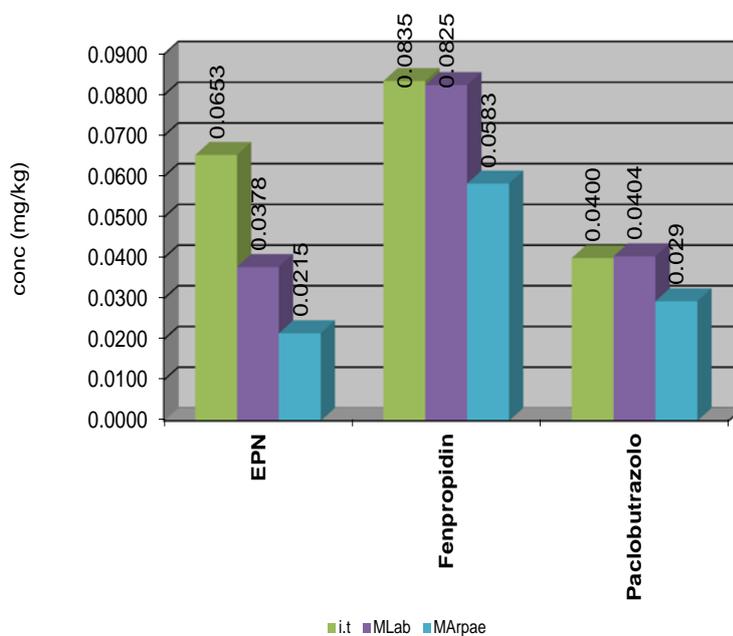
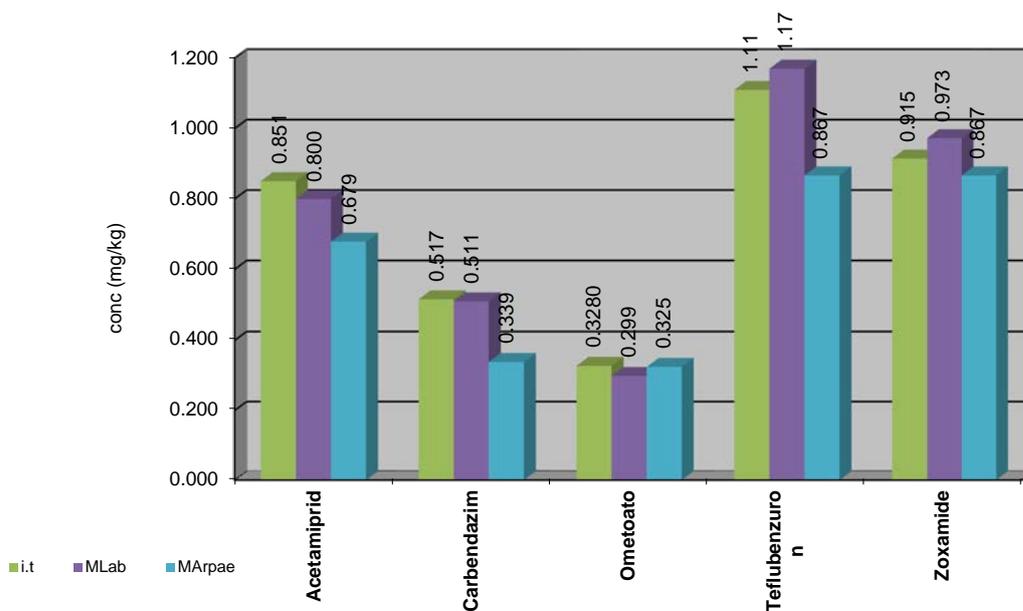


Grafico 3: Metodi di analisi



■ EN 15662:2018 ■ altro

Grafico 4: confronto medie e incremento teorico (i.t)



12. Verifica dell'omogeneità e della stabilità

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

Le procedure di prova utilizzate sono accreditate UNI CEI EN ISO/IEC 17025:2018, e raccolte nell'elenco dei metodi/procedure di prova che costituisce parte integrante del sistema di qualità del laboratorio.

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

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

Tabella 4: dati omogeneità

Descrizione s.a.	Acetamiprid	Carbendazim	EPN	Fenpropidin	Ometoato	Paclobutrazolo	Teflubenzuron	Zoxamide
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	0.851	0.517	0.0653	0.0835	0.328	0.0400	1.11	0.915
ripet. 1.1	0.686	0.337	0.0196	0.0624	0.326	0.0301	0.776	0.916
ripet. 1.2	0.681	0.340	0.0213	0.0587	0.324	0.0290	0.628	0.872
ripet. 1.3	0.695	0.347	0.0194	0.0612	0.331	0.0305	0.762	0.890
ripet. 1.4	0.667	0.336	0.0201	0.0569	0.322	0.0284	0.645	0.875
ripet. 1.5	0.671	0.335	0.0211	0.0552	0.317	0.0283	0.886	0.850
ripet. 1.6	0.675	0.339	0.0185	0.0572	0.328	0.0291	0.814	0.868
ripet. 1.7	0.671	0.334	0.0198	0.0561	0.326	0.0286	0.840	0.863
ripet. 1.8	0.663	0.330	0.0202	0.0564	0.319	0.0284	0.986	0.838
ripet. 1.9	0.690	0.346	0.0185	0.0583	0.337	0.0298	0.913	0.878
ripet. 1.10	0.670	0.338	0.0205	0.0589	0.319	0.0307	0.970	0.854
ripet. 2.1	0.702	0.346	0.0214	0.0610	0.331	0.0301	0.879	0.909
ripet. 2.2	0.685	0.339	0.0225	0.0597	0.327	0.0296	0.844	0.878
ripet. 2.3	0.673	0.332	0.0222	0.0577	0.326	0.0282	0.962	0.849
ripet. 2.4	0.673	0.335	0.0234	0.0562	0.314	0.0281	1.000	0.851
ripet. 2.5	0.677	0.341	0.0215	0.0583	0.326	0.0297	0.960	0.849
ripet. 2.6	0.716	0.356	0.0222	0.0604	0.336	0.0298	0.950	0.906
ripet. 2.7	0.680	0.342	0.0239	0.0574	0.331	0.0291	0.971	0.855
ripet. 2.8	0.664	0.335	0.0251	0.0568	0.316	0.0288	0.753	0.839
ripet. 2.9	0.667	0.335	0.0244	0.0581	0.315	0.0305	0.931	0.856
ripet. 2.10	0.671	0.335	0.0247	0.0588	0.329	0.0313	0.869	0.839

Tabella 5: verifica omogeneità

Descrizione s.a.	Acetamidrid	Carbendazim	EPN	Fenpropidin	Ometoato	Paclobutrazolo	Teflubenzuron	Zoxamide
Media ARPAE (M_{arpae})	0.679	0.339	0.0215	0.0583	0.325	0.0294	0.867	0.867
Mediana (m_{arpae})	0.674	0.337	0.0214	0.0582	0.326	0.0294	0.882	0.859
num. misure (n)	20	20	20	20	20	20	20	20
gradi di libertà (gdl)	19	19	19	19	19	19	19	19
valore minimo (vm_{arpae})	0.663	0.330	0.0185	0.0552	0.314	0.0281	0.628	0.838
valore massimo (VM_{arpae})	0.716	0.356	0.0251	0.0624	0.337	0.0313	1.00	0.916
ds_{arpae}	1.35E-02	6.12E-03	2.01E-03	1.90E-03	6.71E-03	9.48E-04	1.09E-01	2.38E-02
dev. std. media (Sm_{arpae})	3.03E-03	1.37E-03	4.49E-04	4.26E-04	1.50E-03	2.12E-04	2.45E-02	5.31E-03
Varianza	1.83E-04	3.75E-05	4.04E-06	3.63E-06	4.50E-05	8.98E-07	1.20E-02	5.64E-04
Giustizia (Giu_{arpae})	-0.1721	-0.1782	-0.0438	-0.025223	-0.003	-0.0106	-0.2475	-0.0483

Tabella 6: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Descrizione s.a.	Acetamidrid	Carbendazim	EPN	Fenpropidin	Ometoato	Paclobutrazolo	Teflubenzuron	Zoxamide
S_w	1.25E-02	6.53E-03	2.55E-03	1.37E-03	6.66E-03	6.87E-04	1.28E-01	1.51E-02
S_s	5.44E-03	0.00E+00	0.00E+00	1.36E-03	8.27E-04	6.60E-04	0.00E+00	1.87E-02
σ_{omo}	1.02E-01	5.08E-02	3.23E-03	8.74E-03	4.88E-02	4.41E-03	1.30E-01	1.30E-01
Valore di controllo	3.05E-02	1.53E-02	9.68E-04	2.62E-03	1.46E-02	1.32E-03	3.90E-02	3.90E-02
$S_s \leq 0.3\sigma_{omo}$	VERO	VERO	VERO	VERO	VERO	VERO	VERO	VERO

Legenda:

- S_w : scarto tipo fra le due prove dello stesso campione
- S_s : scarto tipo fra le prove delle ripetizioni dei campioni calcolato come descritto al p.to B3 della Norma ISO 13528:2022
- σ_{omo} : 0,15 x valore medio dell'omogeneità
- Valore di controllo: 0,3 x σ_{omo}

Tabella 7: verifica stabilità A

s.a.	giorno 1 analisi campione 1a	giorno 1 analisi campione 1b	giorno 1 analisi campione 2a	giorno 1 analisi campione 2b	MEDIA 1 (M_1)	giorno 2 analisi campione 3a	giorno 2 analisi campione 3b	giorno 2 analisi campione 4a	giorno 2 analisi campione 4b	MEDIA 2 (M_2)
Acetamidrid	0.660	0.665	0.674	0.671	0.668	0.666	0.671	0.642	0.660	0.660
Carbendazim	0.411	0.403	0.412	0.403	0.407	0.403	0.402	0.389	0.397	0.397
EPN	0.0214	0.0212	0.0208	0.0205	0.0210	0.0181	0.0188	0.0183	0.0175	0.0182
Fenpropidin	0.0601	0.0603	0.0595	0.0594	0.0598	0.0587	0.0567	0.0579	0.0572	0.0577
Ometoato	0.337	0.333	0.331	0.333	0.334	0.333	0.332	0.322	0.331	0.330
Paclobutrazolo	0.0267	0.0266	0.0253	0.0261	0.0262	0.0255	0.0249	0.0252	0.0250	0.0252
Teflubenzuron	0.507	0.609	0.520	0.487	0.531	0.559	0.436	0.483	0.490	0.492
Zoxamide	0.748	0.769	0.774	0.767	0.765	0.795	0.763	0.744	0.776	0.770

s.a.	$ M_1 - M_2 $	σ_{PT}	giudizio
Acetamidrid	7.51E-03	0.200	Pass
Carbendazim	9.75E-03	0.128	Pass
EPN	2.80E-03	0.00940	Pass
Fenpropidin	2.20E-03	0.0206	Pass
Ometoato	4.00E-03	0.0748	Pass
Paclobutrazolo	1.03E-03	0.0101	Pass
Teflubenzuron	3.88E-02	0.292	Pass
Zoxamide	5.00E-03	0.243	Pass

Note: giorno 1 = giorno della spedizione
giorno 2 = 24 ore dopo il giorno 1, conservato a temperatura refrigerata 5°C ± 3°C
 σ_{PT} = deviazione standard pari al 25% del valore assegnato

Tabella 8: verifica stabilità B

s.a.	giorno 1 analisi campione 1a	giorno 1 analisi campione 1b	giorno 1 analisi campione 2a	giorno 1 analisi campione 2b	MEDIA 1 (M ₁)	giorno 3 analisi campione 5a	giorno 3 analisi campione 5b	giorno 3 analisi campione 6a	giorno 3 analisi campione 6b	MEDIA 3 (M ₃)
Acetamidrid	0.660	0.665	0.674	0.671	0.668	0.65	0.659	0.662	0.656	0.658
Carbendazim	0.411	0.403	0.412	0.403	0.407	0.400	0.407	0.396	0.407	0.403
EPN	0.0214	0.0212	0.0208	0.0205	0.0210	0.0223	0.0213	0.0243	0.0227	0.0227
Fenpropidin	0.0601	0.0603	0.0595	0.0594	0.0598	0.0613	0.0613	0.0589	0.0594	0.0602
Ometoato	0.337	0.333	0.331	0.333	0.334	0.318	0.316	0.307	0.309	0.313
Paclobutrazolo	0.0267	0.0266	0.0253	0.0261	0.0262	0.0268	0.0267	0.0262	0.0254	0.0263
Teflubenzuron	0.507	0.609	0.520	0.487	0.531	0.53	0.517	0.69	0.58	0.58
Zoxamide	0.748	0.769	0.774	0.767	0.765	0.774	0.789	0.793	0.781	0.784

s.a.	$ M_1 - M_3 $	σ_{PT}	giudizio
Acetamidrid	9.35E-03	0.200	Pass
Carbendazim	4.75E-03	0.128	Pass
EPN	1.68E-03	0.00940	Pass
Fenpropidin	4.00E-04	0.0206	Pass
Ometoato	2.10E-02	0.0748	Pass
Paclobutrazolo	1.00E-04	0.0101	Pass
Teflubenzuron	4.72E-02	0.292	Pass
Zoxamide	1.98E-02	0.243	Pass

Note: giorno 1 = giorno della spedizione
giorno 3 = dead line: ultimo giorno utile per la consegna dei risultati, campione conservato a temperatura di congelamento -20°C ± 5°C
 σ_{PT} = deviazione standard pari al 25% del valore assegnato

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

Lo z-score viene calcolato utilizzando come deviazione standard il 25% del valore assegnato.

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

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 il calcolo di box plot per ogni parametro, utilizzando l'applicativo Minitab,
4. calcolare il valore assegnato corrispondente alla media robusta calcolata attraverso l'algoritmo A.

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 al 20% dell'intera popolazione di dati. Nel caso di una percentuale maggiore del 20% l'algoritmo A viene calcolato dopo aver eliminato gli outliers e dopo la valutazione che il numero di misure restanti sia maggiore di 12 ($n > 12$). In Tabella 13: statistica risultati ricevuti dai laboratori il dettaglio del numero di outlier e la percentuale rispetto al numero di risultati ottenuti.

Nelle seguenti tabelle si riassumono:

- l'elenco dei parametri oggetto del test,
- il valore assegnato,
- la deviazione standard pari al 25% del valore assegnato
- il criterio adottato per la valutazione della performance, in base alla relazione tra l'incertezza associata al parametro e la deviazione standard del PT.

Lo z'-score viene calcolato nel caso in cui non siano rispettate uno o piu' delle seguenti condizioni: omogeneita', stabilita', relazione fra σ_{PT} ed incertezza $U_{(x_{PT})}$.

Trattandosi di valori di consenso si ritiene ininfluyente la descrizione della riferibilita' metrologica.

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

<i>parametri</i>	<i>media robusta (mg/kg)</i> <i>Valore assegnato</i>	σ_{PT} Std dev 25%	$U_{(xPT)}$	$U_{(xPT)} < 0.3\sigma_{PT}$
Acetamiprid	0.800	0.200	0.0189	si
Carbendazim	0.511	0.128	0.0127	si
EPN	0.0378	0.00940	8.00E-04	si
Fenpropidin	0.0825	0.0206	0.0021	si
Ometoato	0.299	0.0748	0.0104	si
Paclobutrazolo	0.0404	0.0101	0.0011	si
Teflubenzuron	1.17	0.292	0.0297	si
Zoxamide	0.973	0.243	0.0183	si

Tabella 10: metodo di valutazione

<i>parametri</i>	<i>omogeneità</i>	<i>stabilità</i>	$U_{(xPT)} < 0.3\sigma_{PT}$	<i>metodo di valutazione</i>
Acetamiprid	Pass	Pass	Pass	z-score
Carbendazim	Pass	Pass	Pass	z-score
EPN	Pass	Pass	Pass	z-score
Fenpropidin	Pass	Pass	Pass	z-score
Ometoato	Pass	Pass	Pass	z-score
Paclobutrazolo	Pass	Pass	Pass	z-score
Teflubenzuron	Pass	Pass	Pass	z-score
Zoxamide	Pass	Pass	Pass	z-score

14. Valutazione adeguatezza del metodo

In conformità al punto B1.1 della norma ISO 13528:2022, viene richiesto, per ogni parametro, di valutare se lo scarto di ripetibilità del laboratorio che ha eseguito le analisi di omogeneità, calcolato ad un livello di concentrazione prossimo a quello della sostanza attiva oggetto di valutazione, è sufficientemente piccolo per poter valutare effetti di disomogeneità. Viene utilizzata la seguente relazione:

$$\frac{S_{rval\ ARPAE}}{\sigma_{PT}} < 0.5$$

dove:

- $S_{rval\ ARPAE}$: rappresenta lo scarto tipo ottenuto in sede di validazione dal PTP
- σ_{PT} : deviazione standard pari al 25% della media robusta.

Tabella 11: valutazione adeguatezza del metodo

Sostanza attiva	<i>media robusta (mg/kg)</i>	$S_{rval\ ARPAE}$	$\frac{S_{rval\ ARPAE}}{\sigma_{PT}}$	Valutazione
Acetamiprid	0.800	0.00316	0.02	Pass
Carbendazim	0.511	0.00314	0.02	Pass
EPN	0.0378	0.00224	0.24	Pass
Fenpropidin	0.0825	0.00326	0.16	Pass
Ometoato	0.299	0.00225	0.03	Pass
Paclobutrazolo	0.0404	0.00246	0.24	Pass
Teflubenzuron	1.17	0.00512	0.02	Pass
Zoxamide	0.973	0.00342	0.01	Pass

Tabella 12: risultati dai laboratori in mg/kg

s.a.	Acetamiprid	Carbendazim	EPN	Fenpropidin	Ometoato	Paclobutrazolo	Teflubenzuron	Zoxamide
12	0.912	0.593	ND	0.083	0.378	0.038	1.1	0.999
55	0.82	0.48	0.04	0.08	0.27	0.037	1.1	0.9
138	0.815	0.512	ND	ND	0.260	0.041	ND	0.940
176	0.73	0.402	0.028	0.061	0.353	0.034	1.082	0.853
185	0.69	0.47	0.035	0.07	0.25	0.035	1.1	0.92
186	0.917	0.549	0.04	0.088	0.34	0.046	1.15	1.04
208	0.642	0.71	0.04	0.082	0.256	0.041	1.322	1.061
231	0	0						0
242	0.9	0.58	0.047	0.09	0.35	0.05	1.45	1.01
254	0.709	0.502	0.038	0.094	0.289	0.04	1.008	1.028
299	0.83	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.01
315	0.65	ND	ND	0.097	0.16	0.032	2.9	0.99
335	0.82	0.49	0.034	0.080	0.30	0.044	1.1	1.1
352	0.864	0.476	0.0397	0.0770	0.306	0.0380	1.18	1.09
380	0.847	0.489	0.045	0.079	0.271	0.042	1.317	1.003
439	0.877	0.527	0.040	0.094	0.334	0.043	1.225	1.045
479	0.83	0.518	0.042	0.084	0.257	0.039	1.123	0.921
499	0.849	0.596	0.04	0.088	0.313	0.043	1.231	1.025
513	0.921	0.521	0.03	0.124	ND	0.042	1.27	1.066
538	0.60	0.32	ND	0.06	0.26	0.026	0.82	0.68
565	0.82	ND	ND	0.045	0.36	0.047	0.99	0.98
572	0.83	0.53	0.039	0.081	0.3	0.046	1.2	0.96
593	0.897	0.589	0.037	0.079	0.316	0.044	1.037	1
599	0.84	0.47	0.04	0.085	0.28	0.045	1.25	0.98
617	0.758	0.497	0.048	0.096	0.323	0.045	1.022	1.105
630	0.623	ND	0.029	0.075	0.237	0.032	ND	0.661
635	0.732	0.612	0.039	0.075	0.267	0.034	1.268	0.889
654	NR	0.6	ND	0.1	0.38	0.048	ND	1.12
685	0.788	0.462	0.035	0.08	0.307	0.037	1.168	0.878
698	0.817	0.48	0.033	0.082	0.29	0.037	1.18	0.85
710	0.82	0.48	0.045	0.095	0.36	0.042	1.1	1.05
762	0.73	ND	0.03	0.09	0.23	0.04	1.21	0.96
773	0.88	0.52	0.036	0.059	0.36	0.026	1.1	1
790	0.743	0.436	0.04	NR	0.251	NR	1.12	0.853
819	0.645	0.122	ND	ND	ND	0.038	ND	0.934
845	0.930	0.555	0.038	0.080	0.350	0.045	1.040	1.050
849	0.869	0.507	0	0.052	0	0.043	0.848	0.864
944	0.81	0.47	0.038	0.082	0.29	0.038	1.12	0.89
973	0.75	0.49	0.03	0.085	0.25	0.035	1.4	0.92
974	0.769	ND	ND	ND	ND	0.041	ND	0.873
977	0.695	0.535	0.034	0.08	0.282	0.039	1.57	1.01
984	0.91	0.507	0.037	0.089	0.336	0.049	1.32	1.07

15. Errori grossolani ovvi

Non sono presenti valori corrispondenti ad errori grossolani ovvi.

Di seguito è riportata la statistica dei dati ricevuti dai laboratori partecipanti, previa rimozione dei dati grossolani ovvi.

Tabella 13: statistica risultati ricevuti dai laboratori

Statistica	Acetamidrid	Carbendazim	EPN	Fenpropidin	Ometoato	Paclobutrazolo	Teflubenzuron	Zoxamide
Media Robusta _(mg/kg)	0.800	0.511	0.0378	0.0825	0.299	0.0404	1.17	0.973
Mediana (m _{Lab}) _(mg/kg)	0.820	0.505	0.0380	0.0820	0.290	0.0410	1.15	0.985
num. misure (n)	41	36	32	36	37	39	35	42
gradi di libertà (gdl)	40	35	31	35	36	38	34	41
n° lab. con nr	1	0	0	1	0	1	0	0
n° lab. con nd	0	6	10	5	5	2	7	0
n° lab. con errori grossolani	0	0	0	0	0	0	0	0
n° outliers	1	4	1	4	1	2	3	2
% outliers	2.4%	11.1%	3.1%	11.1%	2.7%	5.1%	8.6%	4.8%
valore minimo (vm _{Lab}) _(mg/kg)	0.00	0.000	0.0	0.045	0.0	0.026	0.82	0.000
valore massimo (VM _{Lab}) _(mg/kg)	0.930	0.71	0.048	0.1240	0.38	0.05	2.9	1.12
ds robusta	0.0956	0.0603	0.00360	0.0103	0.0499	0.00560	0.141	0.0935
Std dev 25%	0.200	0.128	0.00940	0.0206	0.0748	0.0101	0.292	0.243
Incertezza (u _(XPT))	0.0189	0.0127	8.00E-04	0.0021	0.0104	0.0011	0.0297	0.0183
dev. std. media (Sm _{Lab})	2.39E-02	2.09E-02	1.47E-03	2.40E-03	1.13E-02	9.01E-04	5.58E-02	2.77E-02
Varianza	2.35E-02	1.57E-02	6.94E-05	2.08E-04	4.69E-03	3.16E-05	0.1092	0.0323
Giustezza (Giu. Lab)	-5.10E-02	-5.68E-03	-2.80E-02	-1.08E-03	-3.11E-02	3.17E-04	5.30E-02	5.81E-02

Analisi statistica dei dati per parametro - Statistical analysis of data by parameter

Tabella 14: risultati Acetamiprid (in mg/kg) - z-score

codice laboratorio - <i>laboratory code</i>	Acetamiprid	z-score Acetamiprid
12	0.912	0.56
55	0.82	0.10
138	0.815	0.07
176	0.73	-0.35
185	0.69	-0.55
186	0.917	0.58
208	0.642	-0.79
231	0	-4.00
242	0.9	0.50
254	0.709	-0.46
299	0.83	0.15
315	0.65	-0.75
335	0.82	0.10
352	0.864	0.32
380	0.847	0.23
439	0.877	0.38
479	0.83	0.15
499	0.849	0.24
513	0.921	0.60
538	0.60	-1.00
565	0.82	0.10
572	0.83	0.15
593	0.897	0.48
599	0.84	0.20
617	0.758	-0.21
630	0.623	-0.89
635	0.732	-0.34
654	NR	5.00
685	0.788	-0.06
698	0.817	0.08
710	0.82	0.10
762	0.73	-0.35
773	0.88	0.40
790	0.743	-0.29
819	0.645	-0.78
845	0.930	0.65
849	0.869	0.34
944	0.81	0.05
973	0.75	-0.25
974	0.769	-0.16
977	0.695	-0.53
984	0.91	0.55

Nota:

- NR: non rilevato
- ND= non determinato

Vedi definizione paragrafo 18

Grafico 5: Acetamidrid

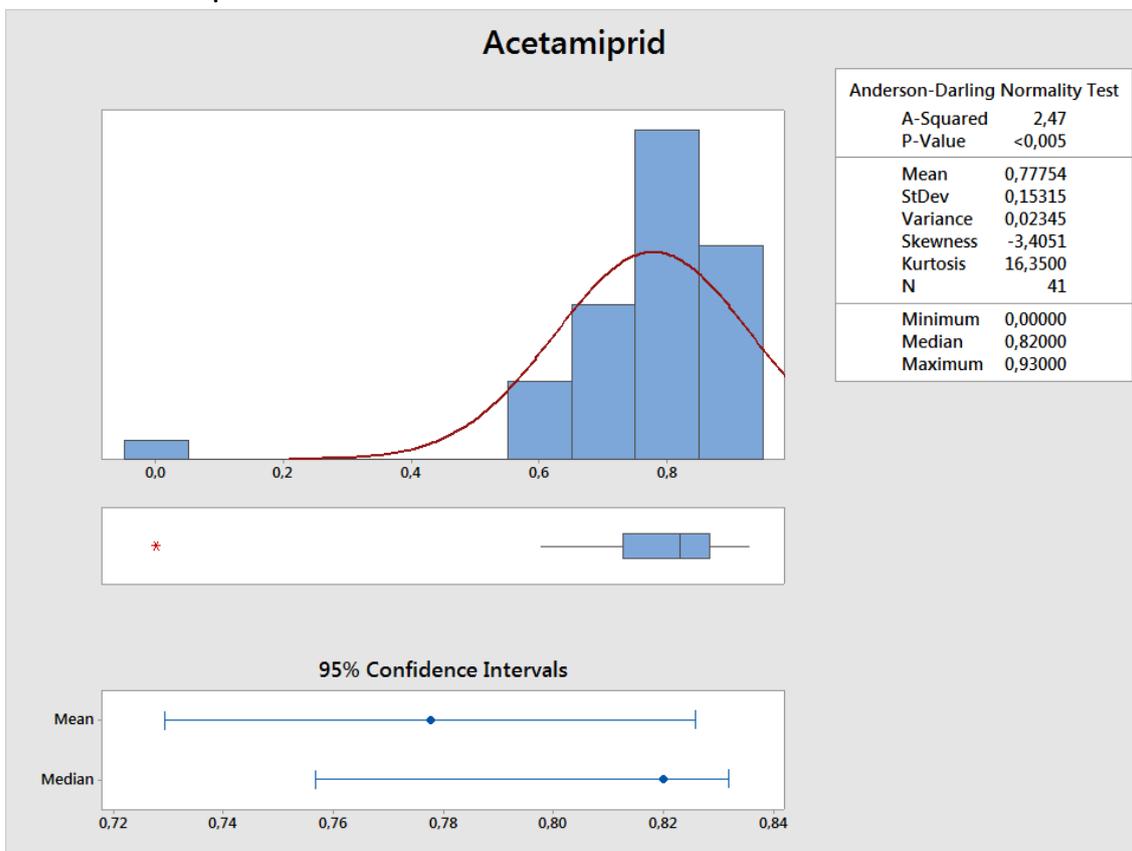


Grafico 6: Box plot Acetamidrid

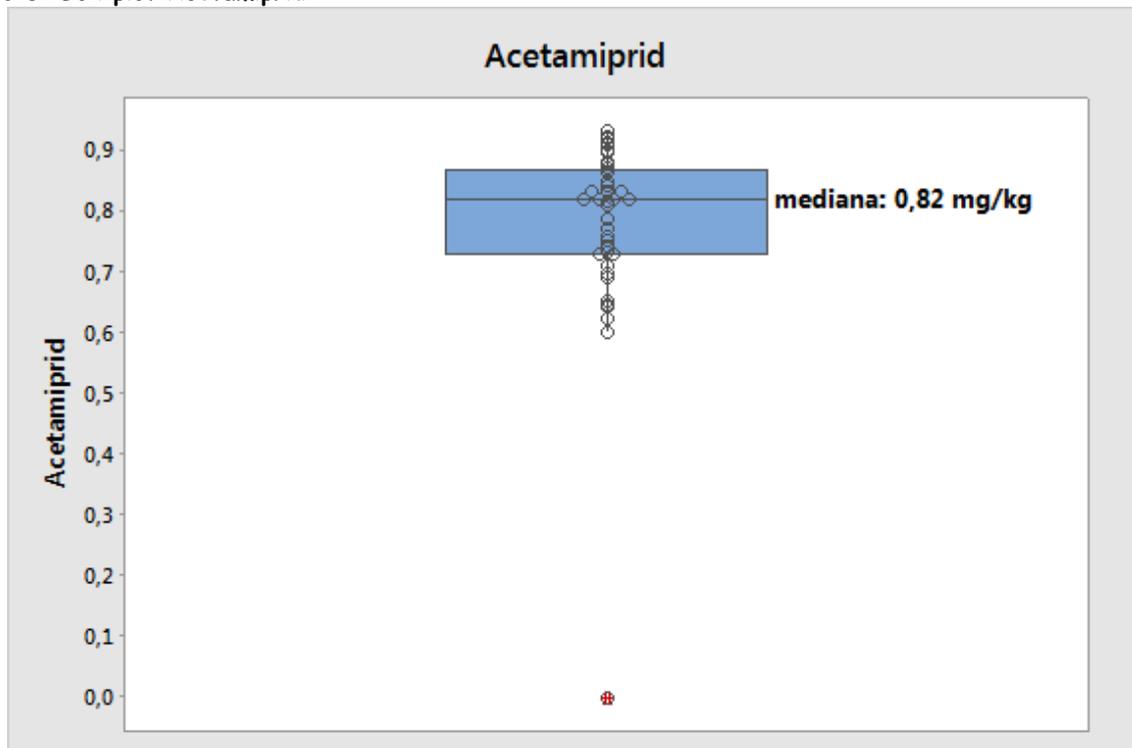
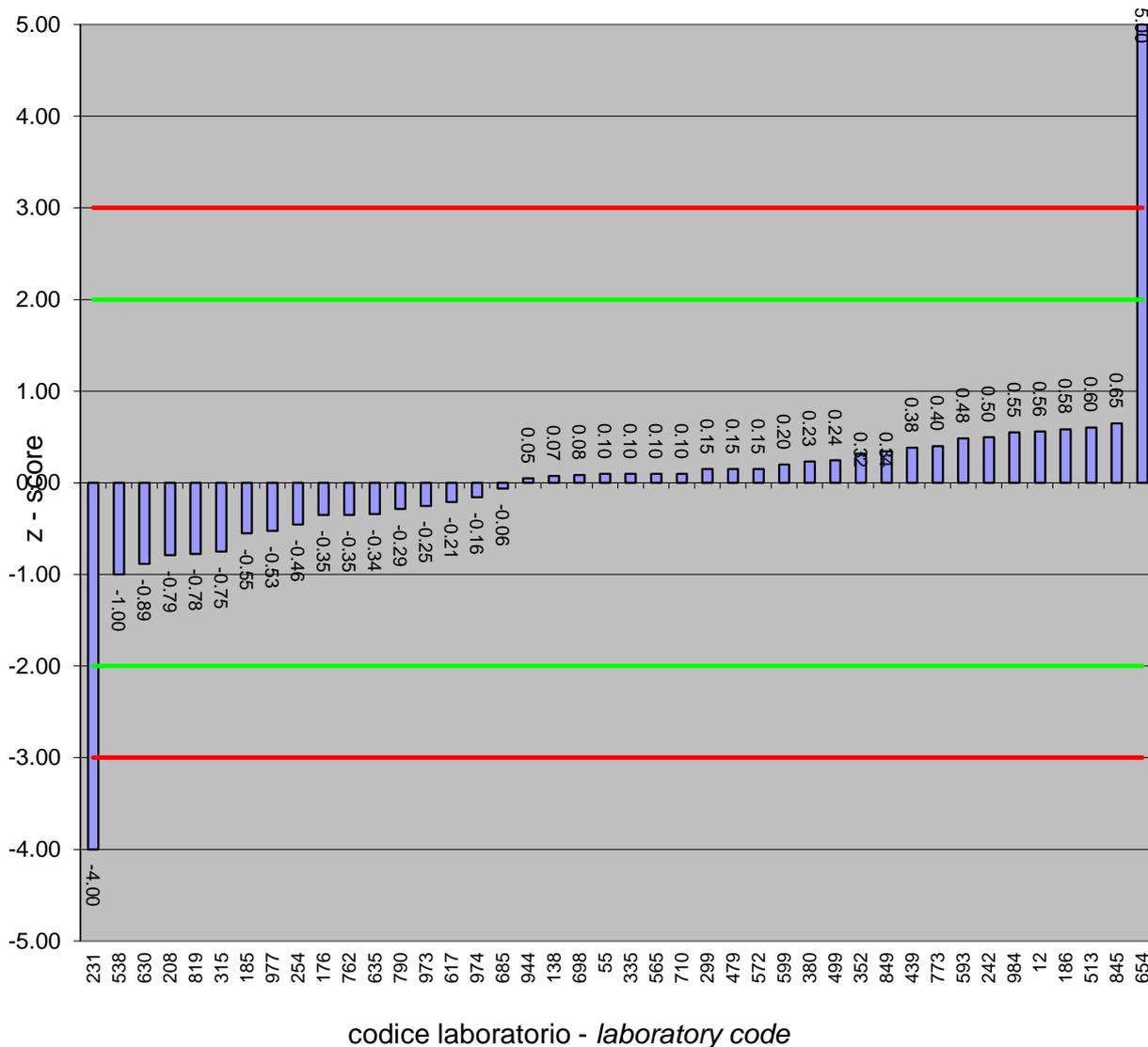


Grafico 7: Acetamidrid - z-score



Legend: █ █ z= - 3 █ z= - 2 █ z= 2 █ z= 3

Tabella 15: risultati Carbendazim (in mg/kg) - z-score

codice laboratorio - <i>laboratory code</i>	Carbendazim	z-score Carbendazim
12	0.593	0.64
55	0.48	-0.25
138	0.512	0.01
176	0.402	-0.86
185	0.47	-0.32
186	0.549	0.29
208	0.71	1.55
231	0	-4.00
242	0.58	0.54
254	0.502	-0.07
299	ND	
315	ND	
335	0.49	-0.17
352	0.476	-0.28
380	0.489	-0.18
439	0.527	0.12
479	0.518	0.05
499	0.596	0.66
513	0.521	0.08
538	0.32	-1.50
565	ND	
572	0.53	0.15
593	0.589	0.61
599	0.47	-0.32
617	0.497	-0.11
630	ND	
635	0.612	0.79
654	0.6	0.69
685	0.462	-0.39
698	0.48	-0.25
710	0.48	-0.25
762	ND	
773	0.52	0.07
790	0.436	-0.59
819	0.122	-3.05
845	0.555	0.34
849	0.507	-0.03
944	0.47	-0.32
973	0.49	-0.17
974	ND	
977	0.535	0.19
984	0.507	-0.03

Nota:

- NR: non rilevato
- ND= non determinato

Vedi definizione paragrafo 18

Grafico 8: Carbendazim

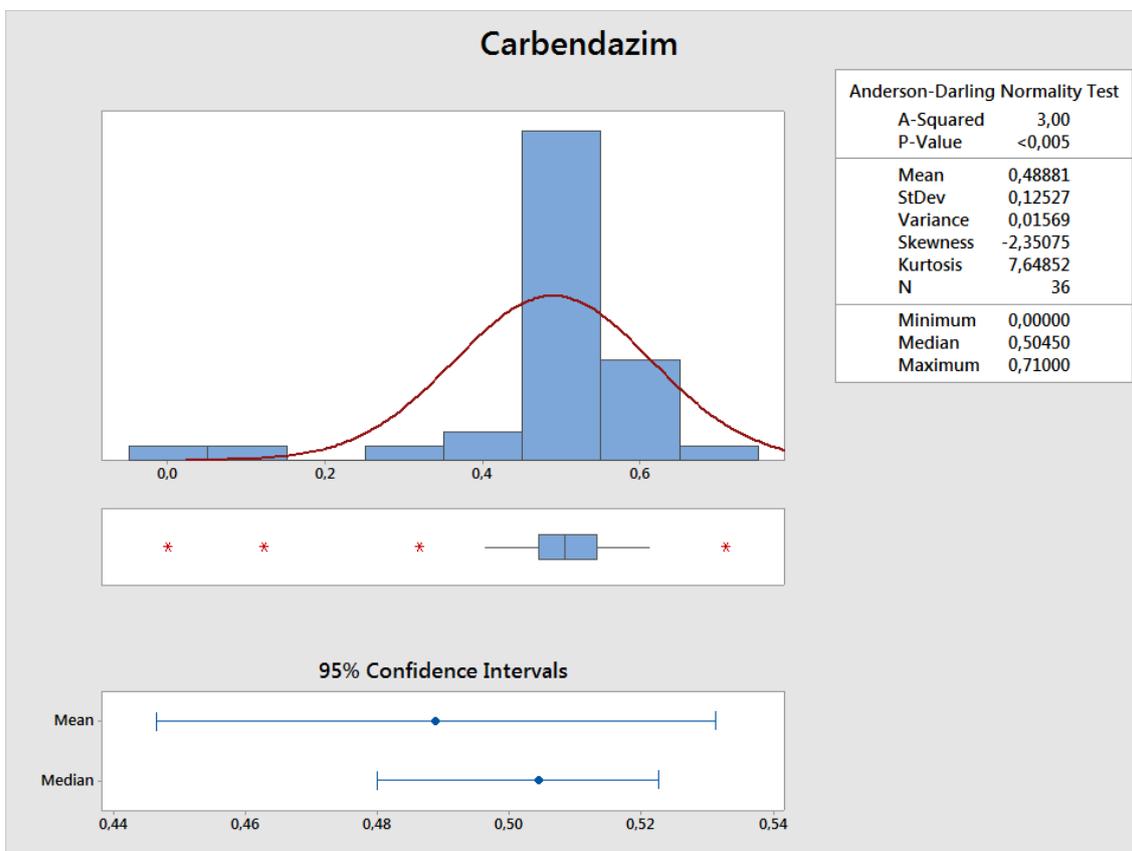


Grafico 9: Box plot Carbendazim

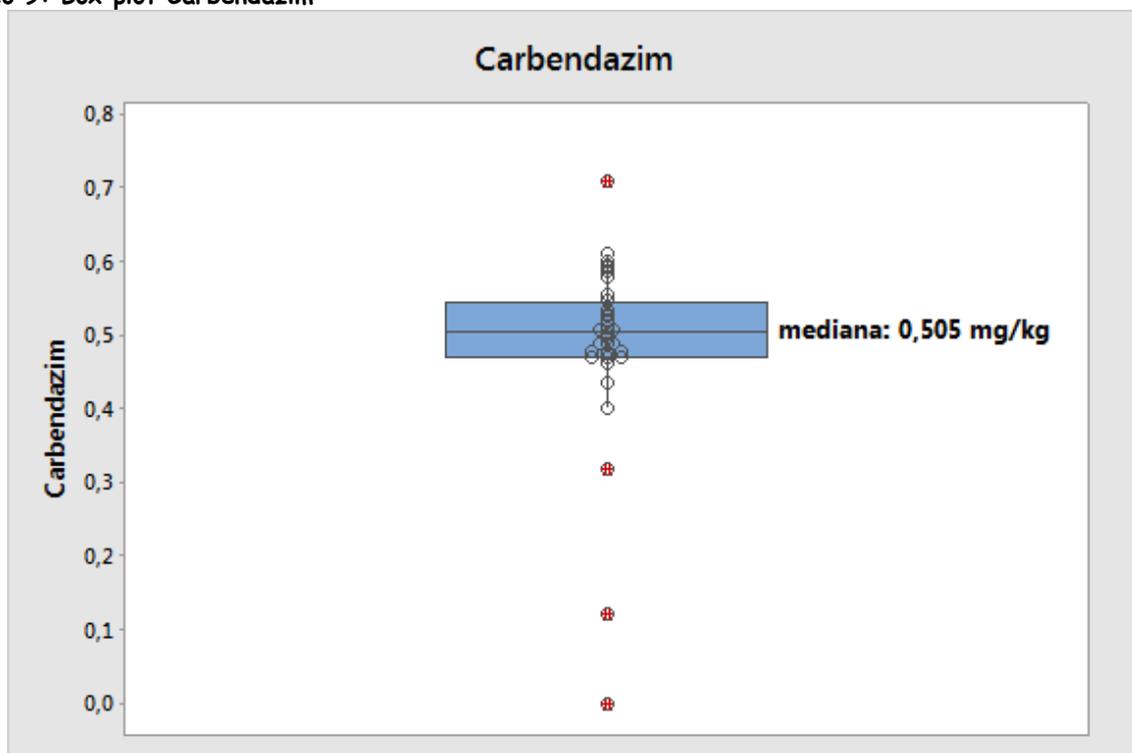


Grafico 10: Carbendazim - z-score

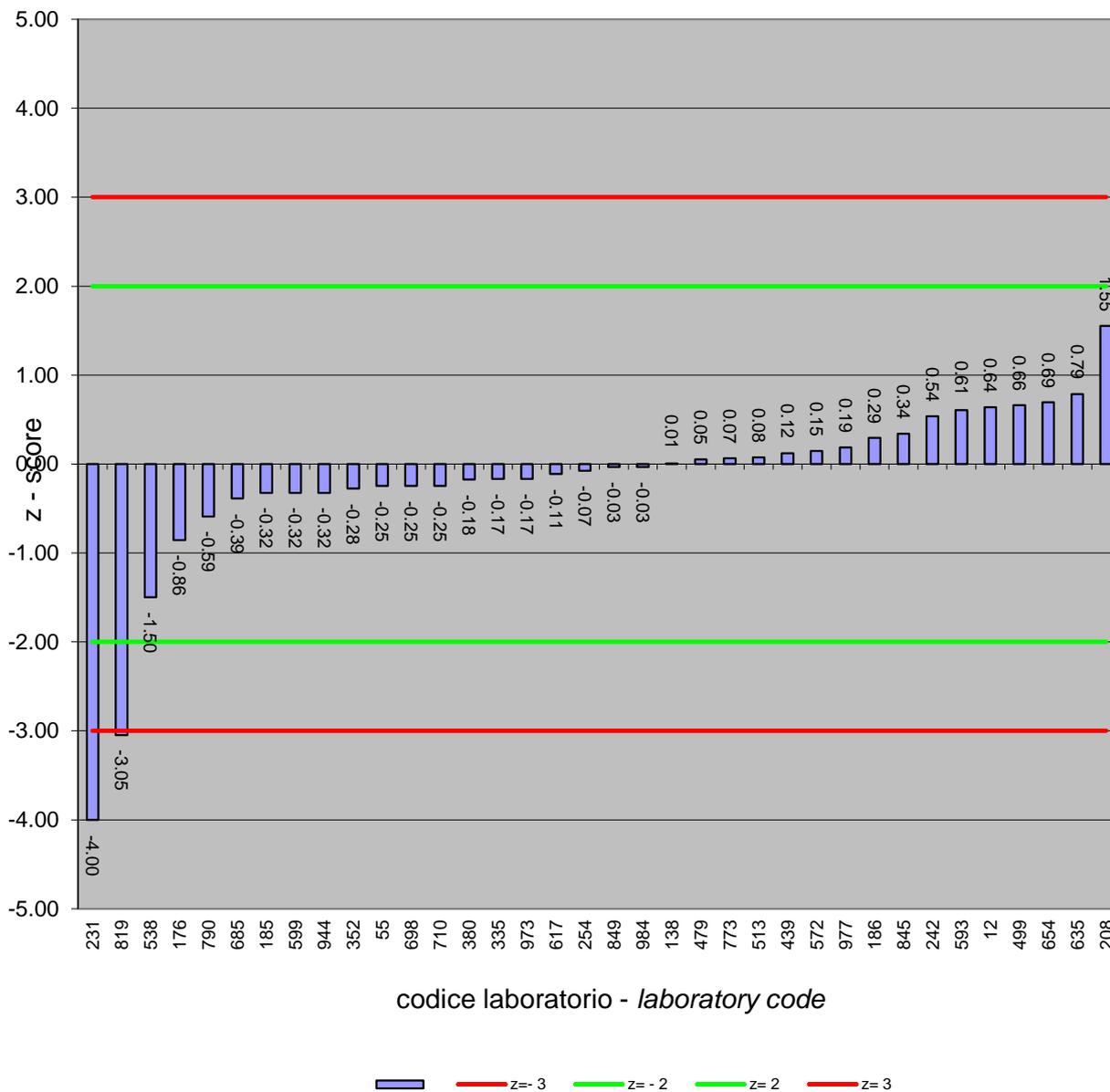


Tabella 16: risultati EPN (in mg/kg) - z-score

codice laboratorio - <i>laboratory code</i>	EPN	z-score EPN
12	ND	
55	0.04	0.23
138	ND	
176	0.028	-1.04
185	0.035	-0.30
186	0.04	0.23
208	0.04	0.23
231	ND	
242	0.047	0.98
254	0.038	0.02
299	ND	
315	ND	
335	0.034	-0.40
352	0.0397	0.20
380	0.045	0.77
439	0.040	0.23
479	0.042	0.45
499	0.04	0.23
513	0.03	-0.83
538	ND	
565	ND	
572	0.039	0.13
593	0.037	-0.09
599	0.04	0.23
617	0.048	1.09
630	0.029	-0.94
635	0.039	0.13
654	ND	
685	0.035	-0.30
698	0.033	-0.51
710	0.045	0.77
762	0.03	-0.83
773	0.036	-0.19
790	0.04	0.23
819	ND	
845	0.038	0.02
849	0	-4.02
944	0.038	0.02
973	0.03	-0.83
974	ND	
977	0.034	-0.40
984	0.037	-0.09

Nota:

- NR: non rilevato
- ND= non determinato

Vedi definizione paragrafo 18

Grafico 11: EPN

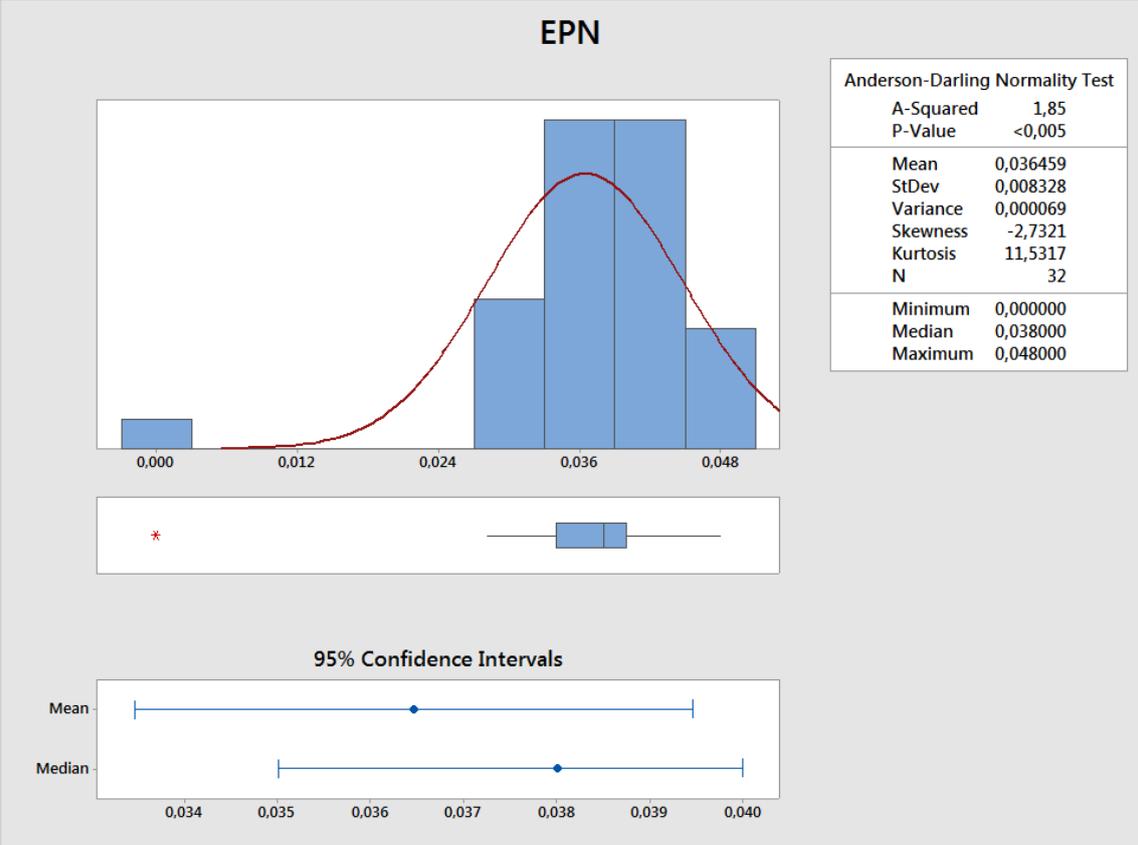


Grafico 12: Box plot EPN

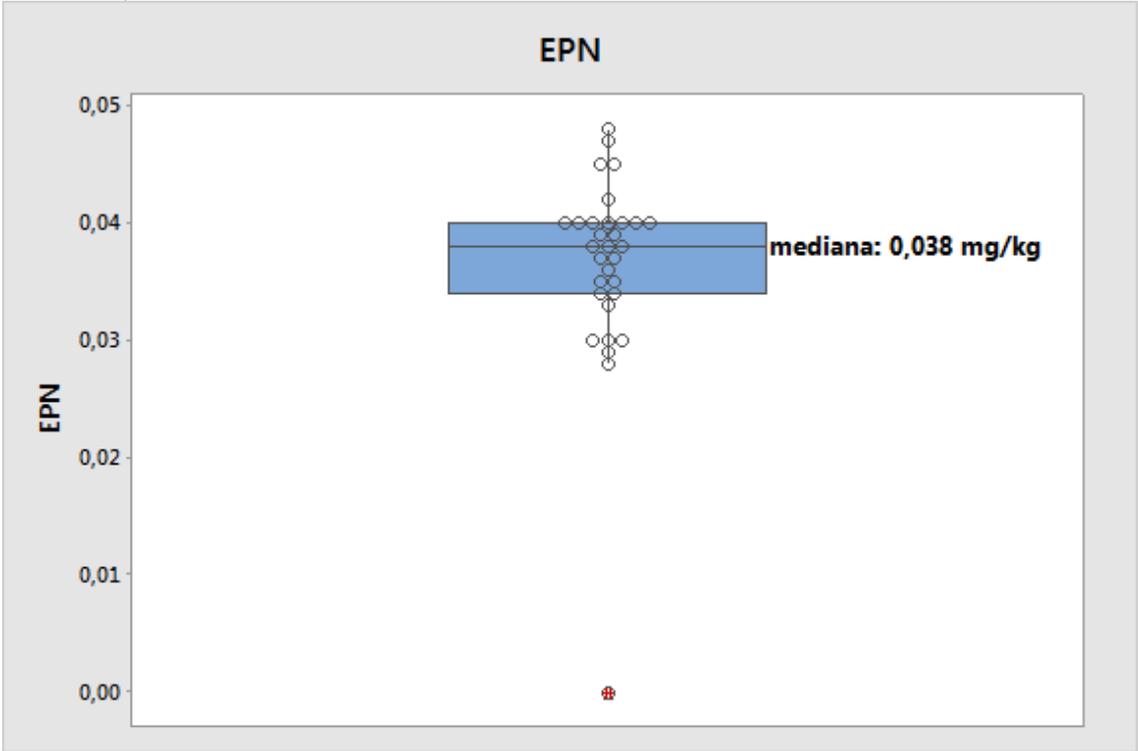


Grafico 13: EPN -z-score

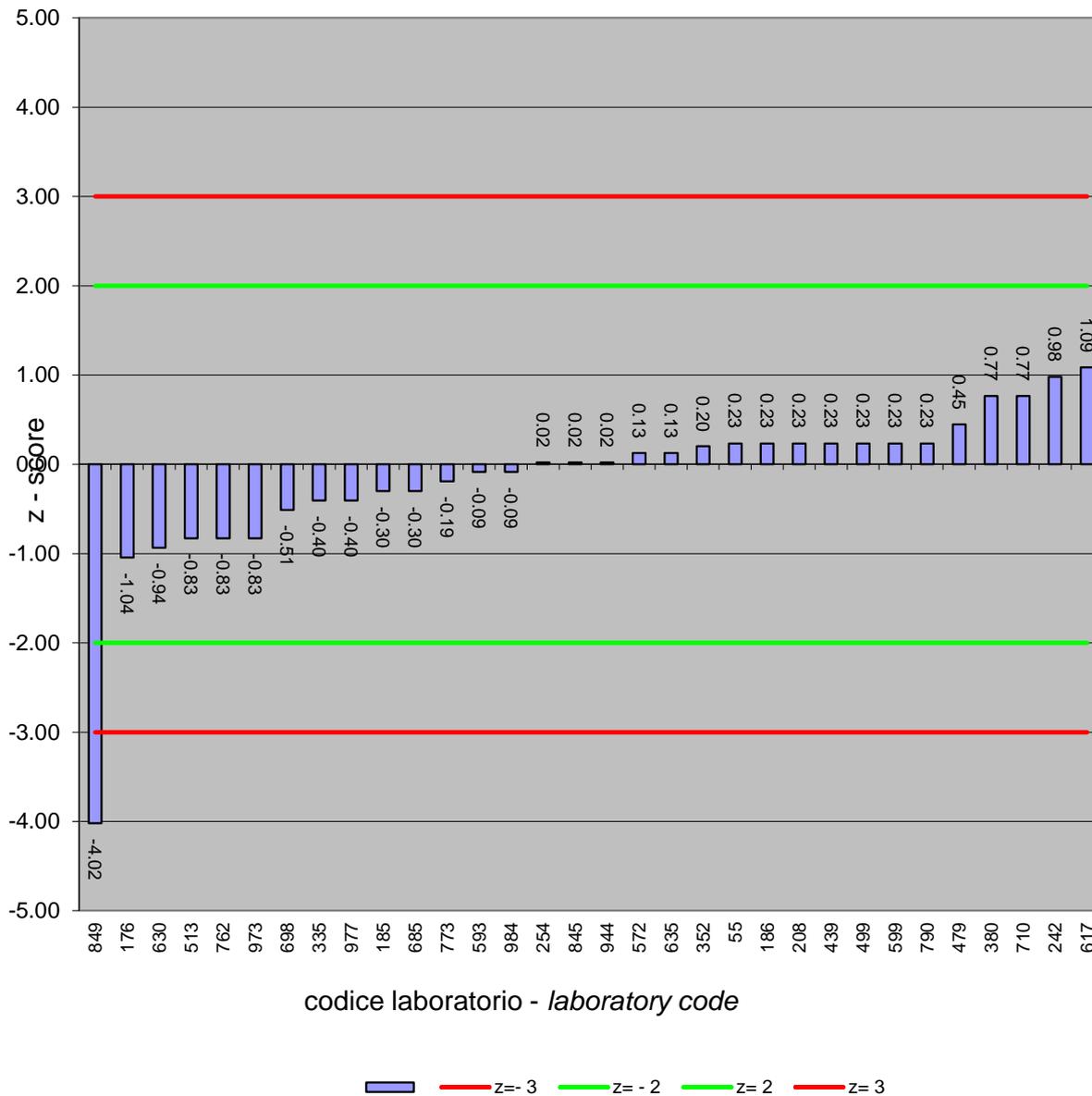


Tabella 17: risultati Fenpropidin (in mg/kg) - z-score

codice laboratorio - <i>laboratory code</i>	Fenpropidin	z-score Fenpropidin
12	0.083	0.02
55	0.08	-0.12
138	ND	
176	0.061	-1.04
185	0.07	-0.61
186	0.088	0.27
208	0.082	-0.02
231	ND	
242	0.09	0.36
254	0.094	0.56
299	ND	
315	0.097	0.70
335	0.080	-0.12
352	0.0770	-0.27
380	0.079	-0.17
439	0.094	0.56
479	0.084	0.07
499	0.088	0.27
513	0.124	2.02
538	0.06	-1.09
565	0.045	-1.82
572	0.081	-0.07
593	0.079	-0.17
599	0.085	0.12
617	0.096	0.66
630	0.075	-0.36
635	0.075	-0.36
654	0.1	0.85
685	0.08	-0.12
698	0.082	-0.02
710	0.095	0.61
762	0.09	0.36
773	0.059	-1.14
790	NR	5.00
819	ND	
845	0.080	-0.12
849	0.052	-1.48
944	0.082	-0.02
973	0.085	0.12
974	ND	
977	0.08	-0.12
984	0.089	0.32

Nota:

- NR: non rilevato
- ND= non determinato

Vedi definizione paragrafo 18

Grafico 14: Fenpropidin

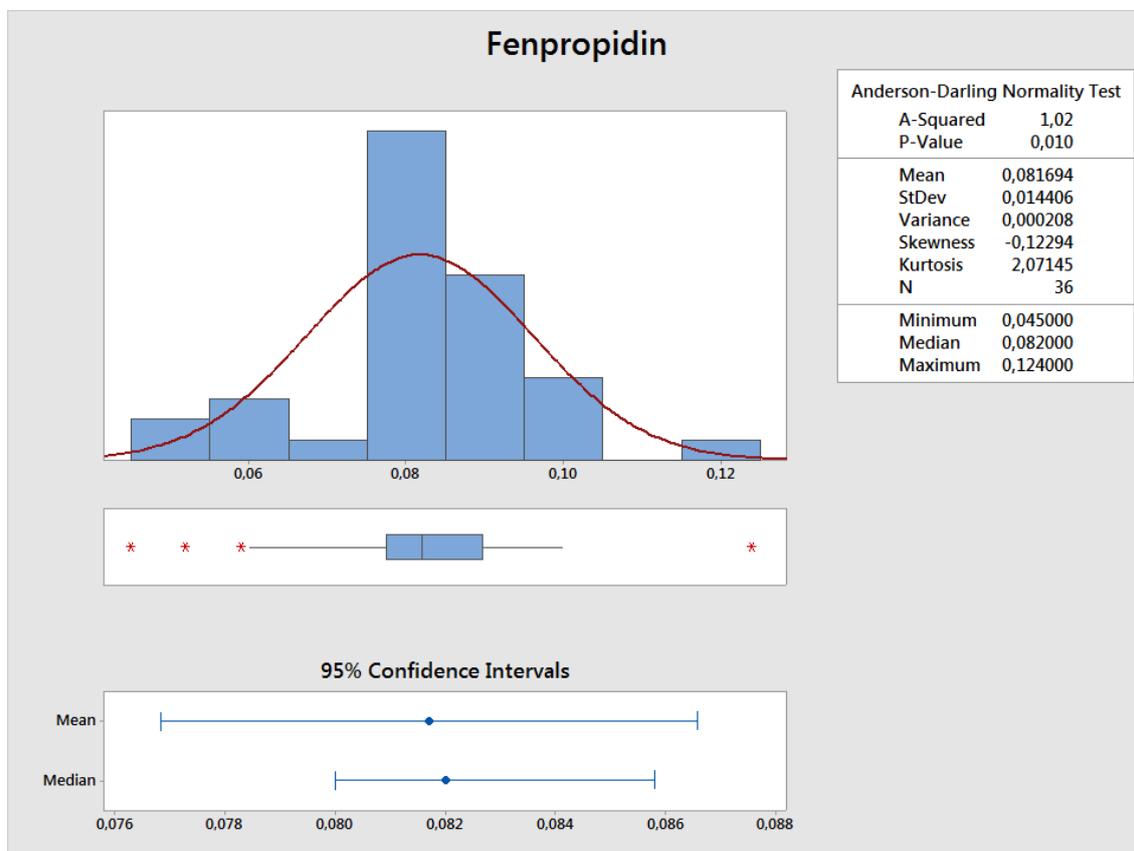


Grafico 15: Box plot Fenpropidin

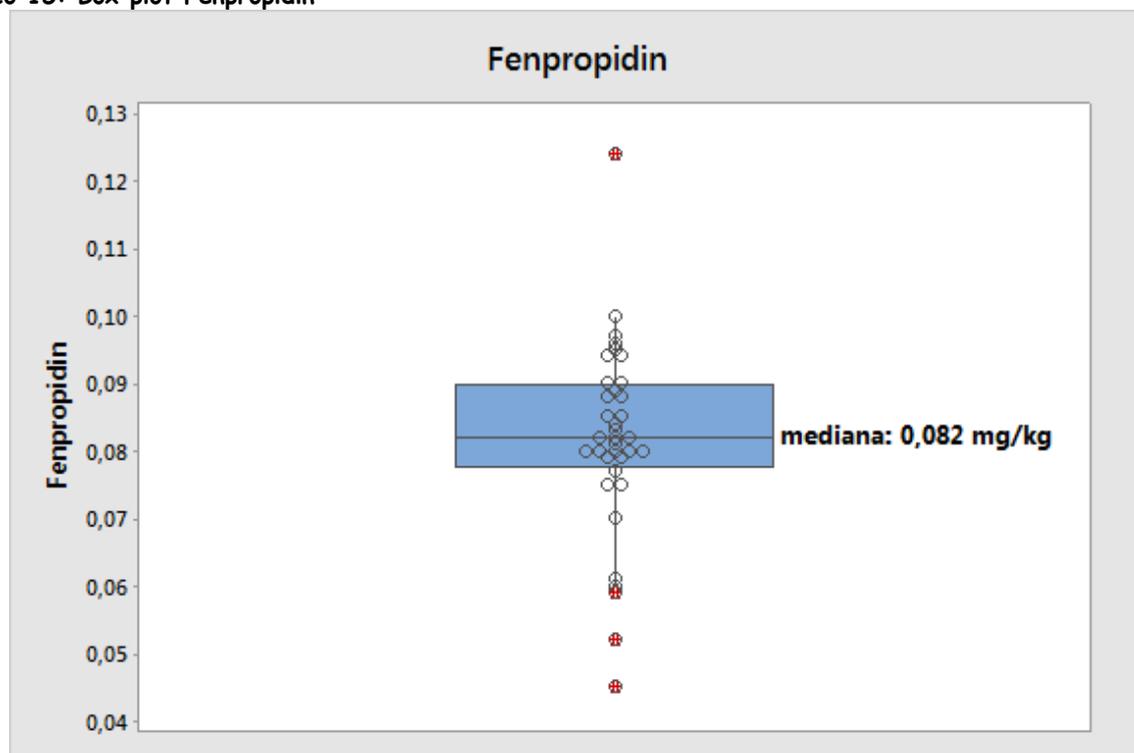


Grafico 16: Fenpropidin - z-score

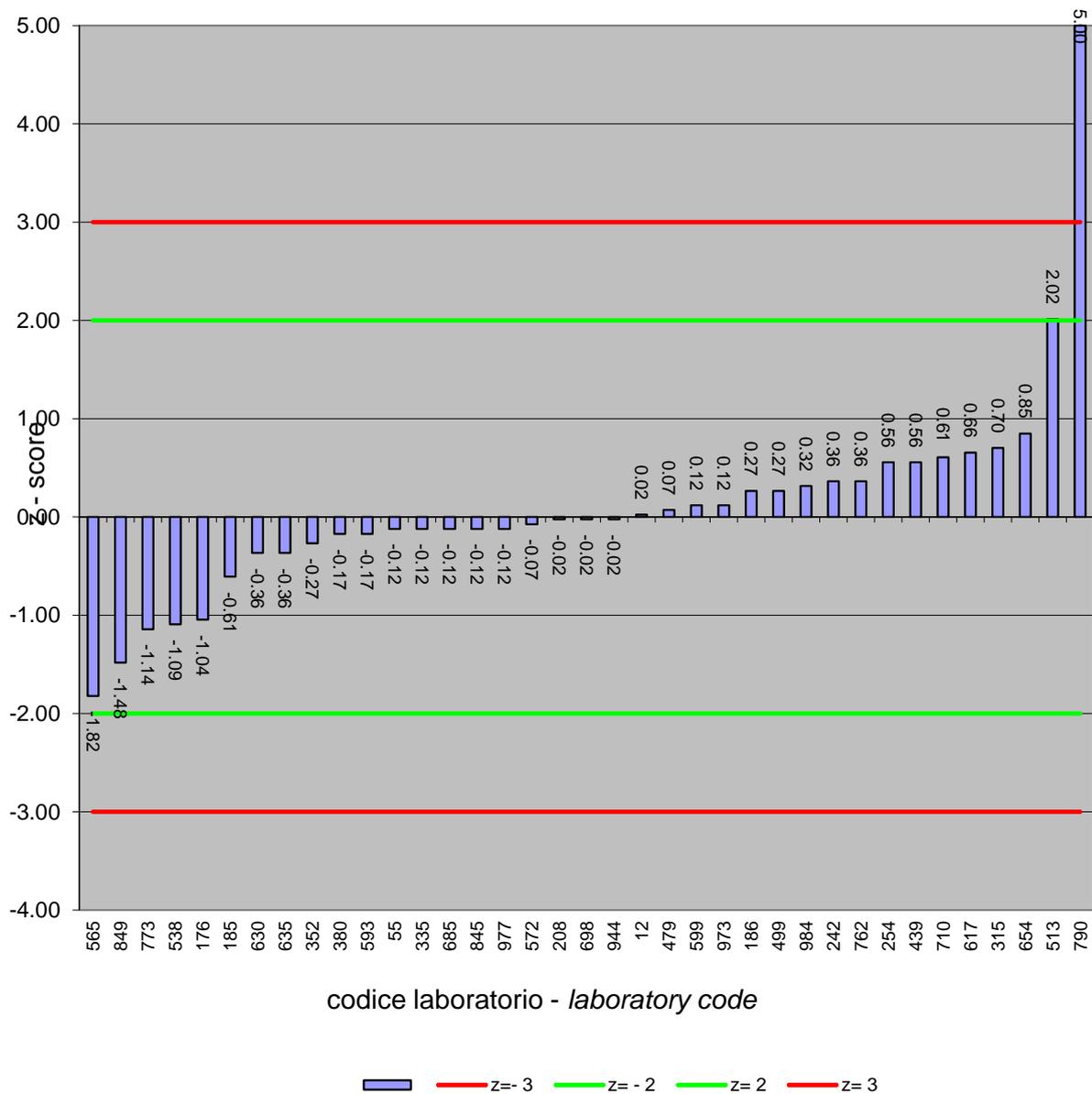


Tabella 18: risultati Ometoato (in mg/kg) -z-score

codice laboratorio - <i>laboratory code</i>	Ometoato	z-score Ometoato
12	0.378	1.05
55	0.27	-0.39
138	0.260	-0.52
176	0.353	0.72
185	0.25	-0.66
186	0.34	0.55
208	0.256	-0.58
231	ND	
242	0.35	0.68
254	0.289	-0.14
299	ND	
315	0.16	-1.86
335	0.30	0.01
352	0.306	0.09
380	0.271	-0.38
439	0.334	0.47
479	0.257	-0.56
499	0.313	0.18
513	ND	
538	0.26	-0.52
565	0.36	0.81
572	0.3	0.01
593	0.316	0.23
599	0.28	-0.26
617	0.323	0.32
630	0.237	-0.83
635	0.267	-0.43
654	0.38	1.08
685	0.307	0.10
698	0.29	-0.12
710	0.36	0.81
762	0.23	-0.93
773	0.36	0.81
790	0.251	-0.64
819	ND	
845	0.350	0.68
849	0	-4.00
944	0.29	-0.12
973	0.25	-0.66
974	ND	
977	0.282	-0.23
984	0.336	0.49

Nota:

- NR: non rilevato
- ND= non determinato

Vedi definizione paragrafo 18

Grafico 17: Ometoato

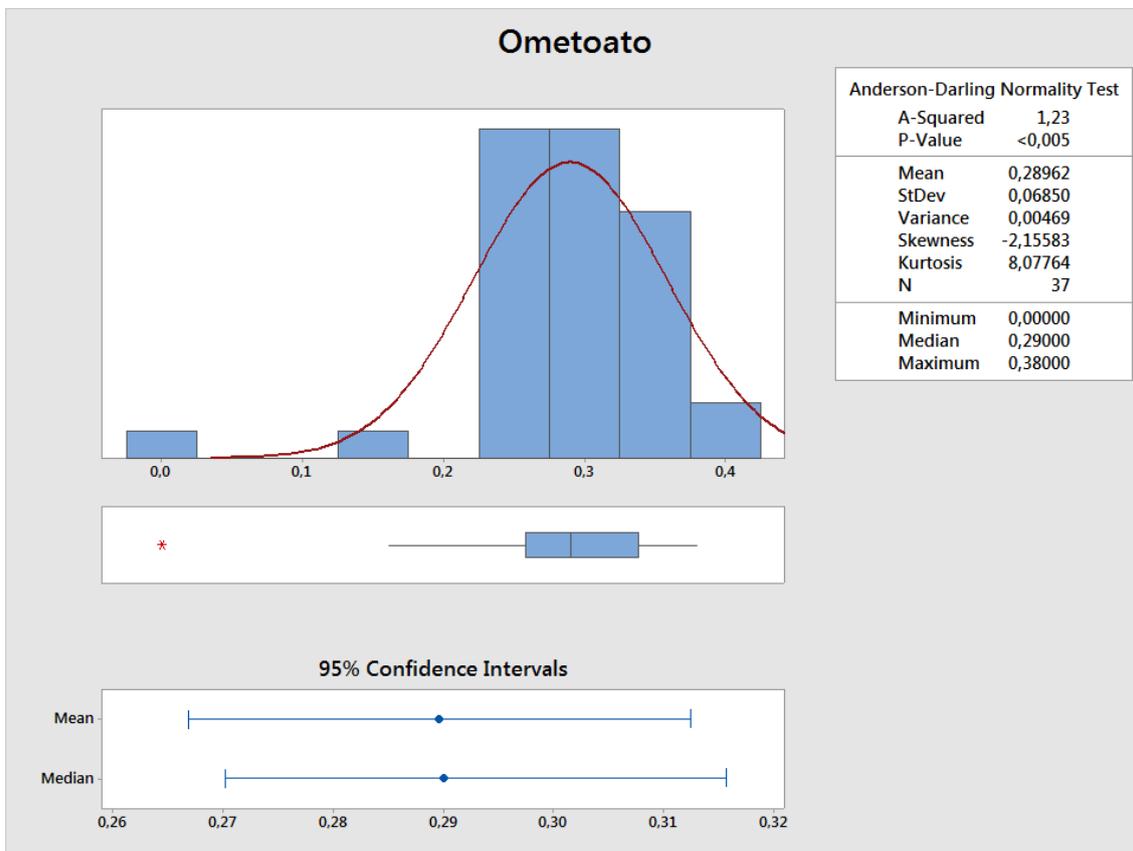


Grafico 18: Box plot Ometoato

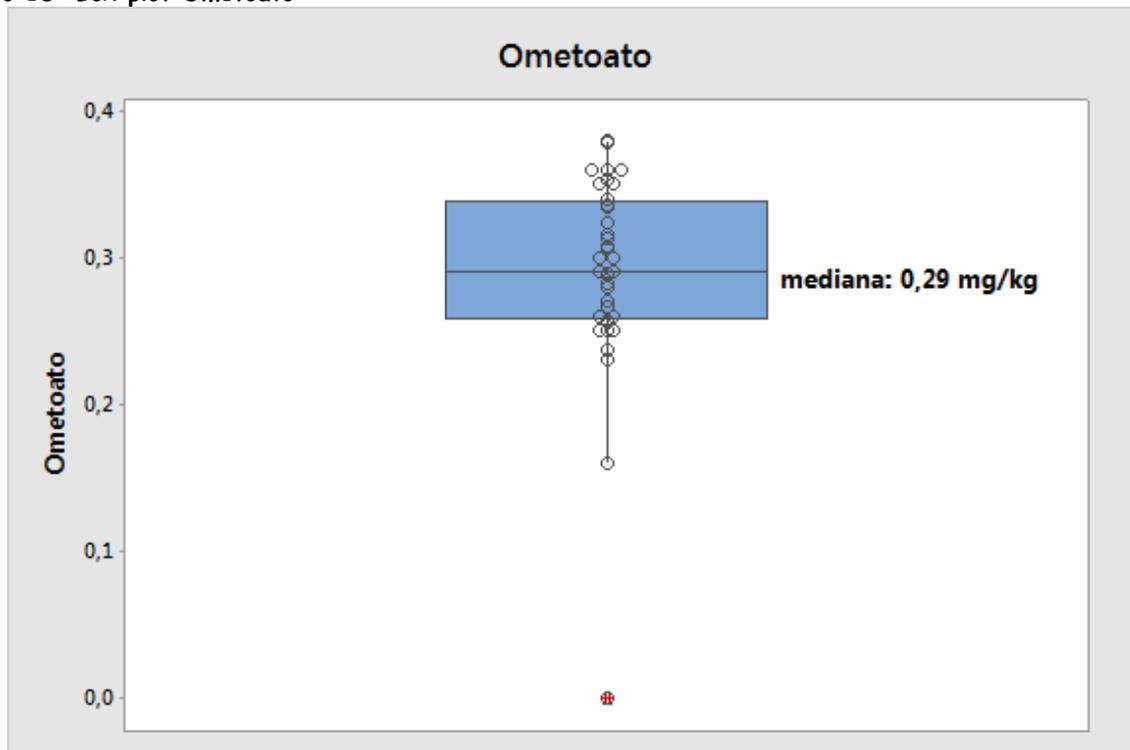
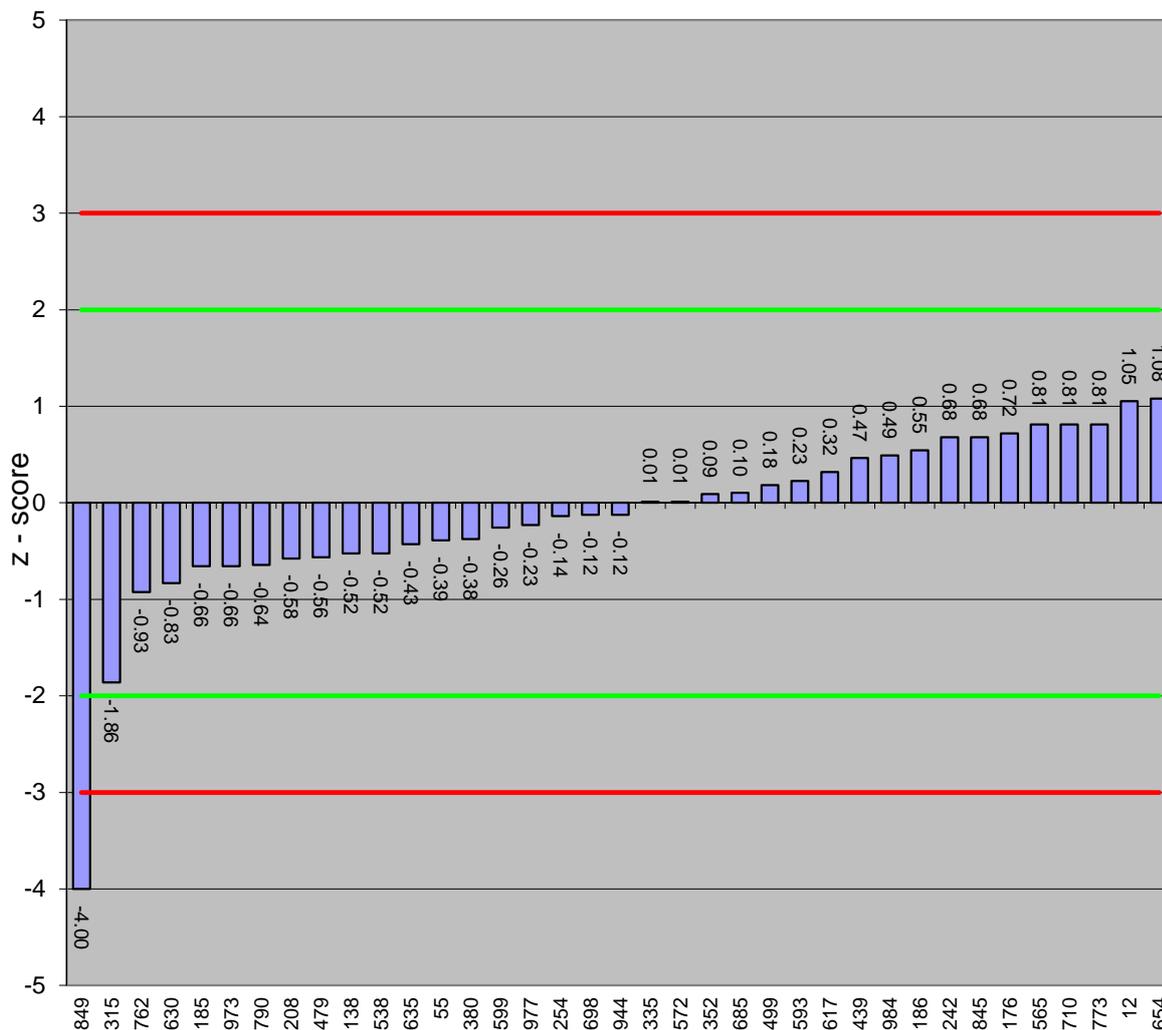


Grafico 19: Omototato - z-score



codice laboratorio - laboratory code

█
█ z=- 3
 █ z= - 2
 █ z= 2
 █ z= 3

Tabella 19: risultati Paclobutrazolo (in mg/kg) - z-score

codice laboratorio - <i>laboratory code</i>	Paclobutrazolo	z-score Paclobutrazolo
12	0.038	-0.24
55	0.037	-0.34
138	0.041	0.06
176	0.034	-0.63
185	0.035	-0.54
186	0.046	0.55
208	0.041	0.06
231	ND	
242	0.05	0.95
254	0.04	-0.04
299	ND	
315	0.032	-0.83
335	0.044	0.36
352	0.0380	-0.24
380	0.042	0.16
439	0.043	0.26
479	0.039	-0.14
499	0.043	0.26
513	0.042	0.16
538	0.026	-1.43
565	0.047	0.65
572	0.046	0.55
593	0.044	0.36
599	0.045	0.46
617	0.045	0.46
630	0.032	-0.83
635	0.034	-0.63
654	0.048	0.75
685	0.037	-0.34
698	0.037	-0.34
710	0.042	0.16
762	0.04	-0.04
773	0.026	-1.43
790	NR	5.00
819	0.038	-0.24
845	0.045	0.46
849	0.043	0.26
944	0.038	-0.24
973	0.035	-0.54
974	0.041	0.06
977	0.039	-0.14
984	0.049	0.85

Nota:

- NR: non rilevato
- ND= non determinato

Vedi definizione paragrafo 18

Grafico 20: Paclobutrazolo

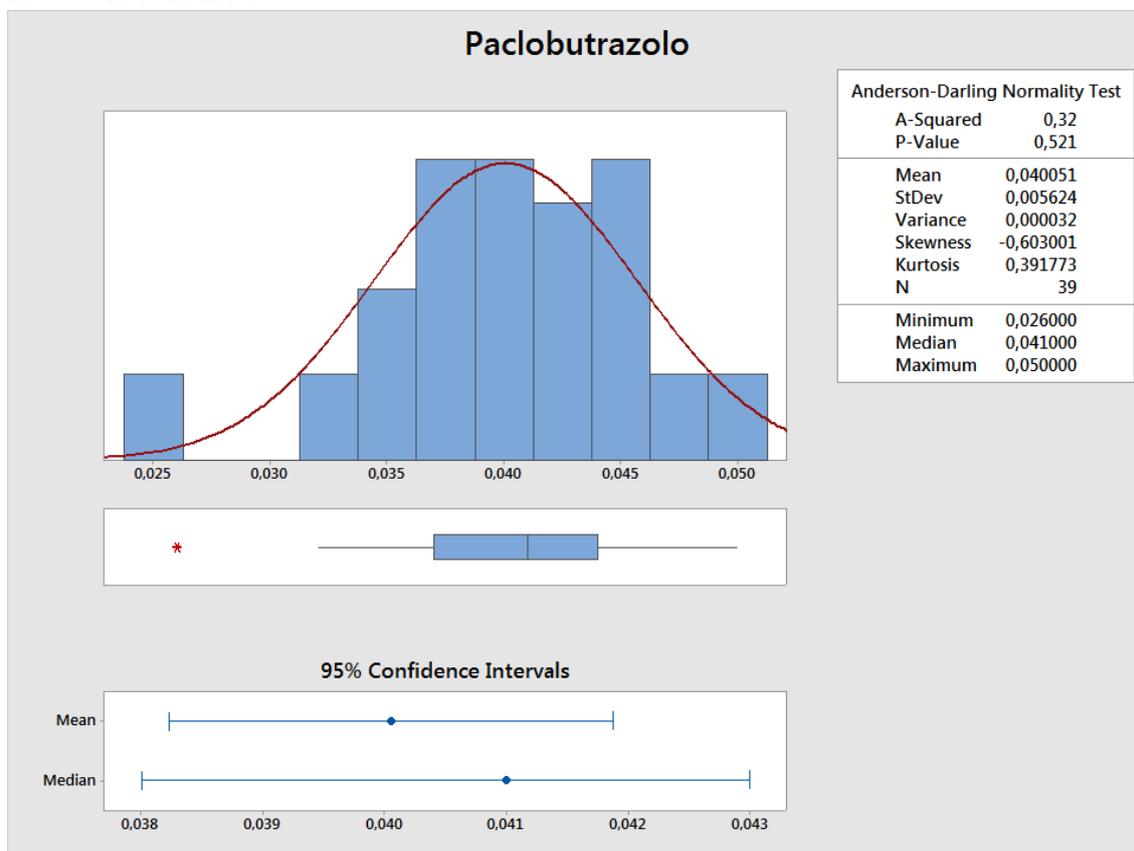


Grafico 21: Box plot Paclobutrazolo

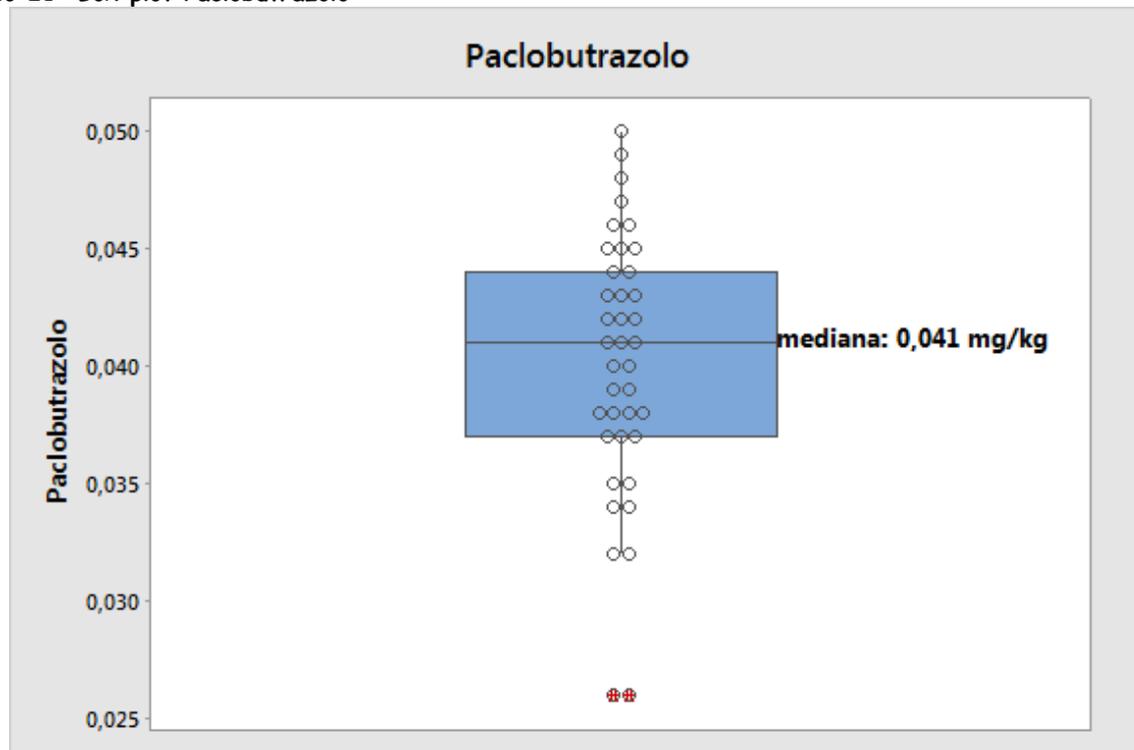
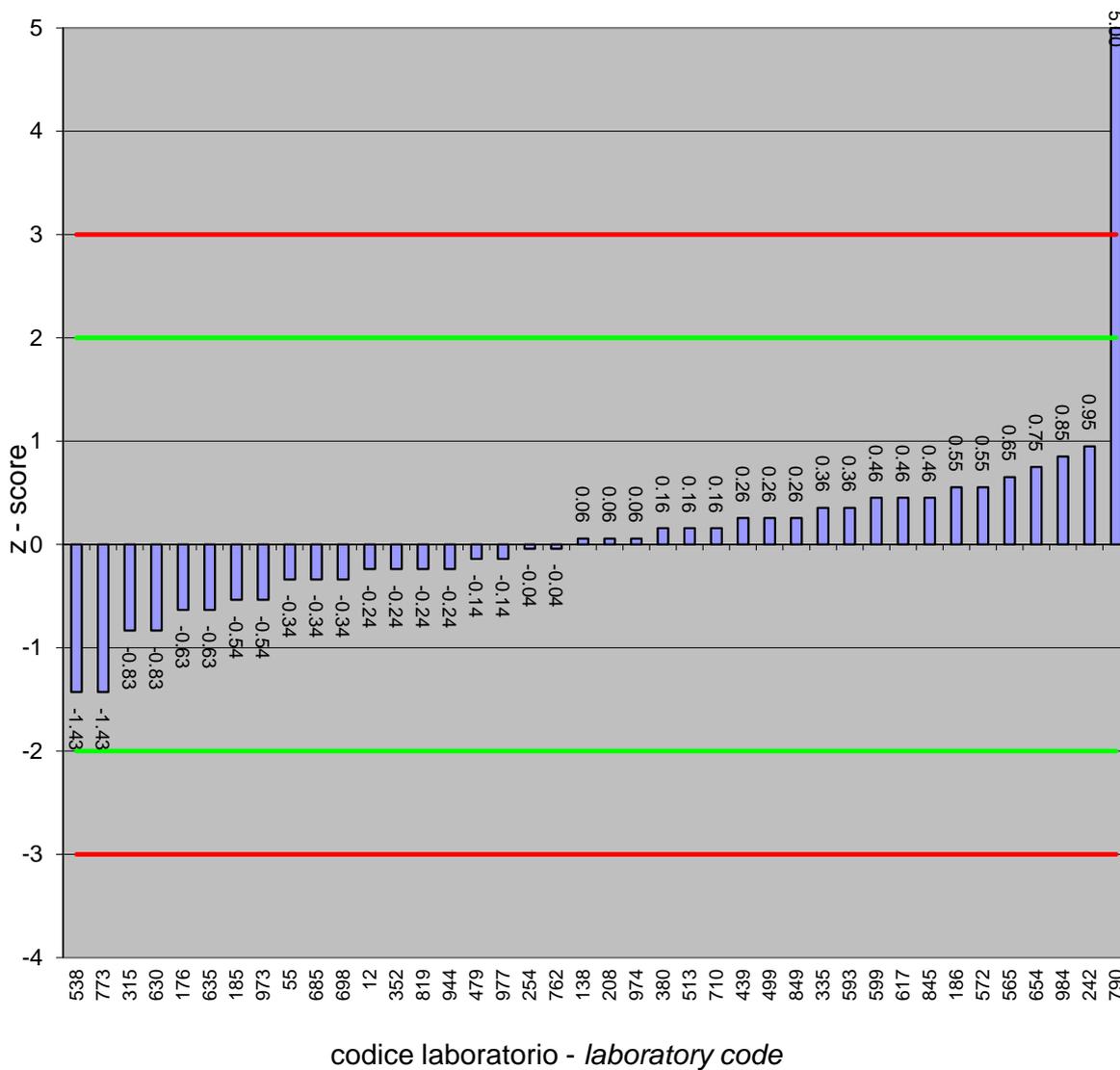


Grafico 22: Paclobutrazolo -z-score



█
█ z=- 3
 █ z= - 2
 █ z= 2
 █ z= 3

Tabella 20: risultati Teflubenzuron (in mg/kg) - z-score

codice laboratorio - <i>laboratory code</i>	Teflubenzuron	z-score Teflubenzuron
12	1.1	-0.23
55	1.1	-0.23
138	ND	
176	1.082	-0.29
185	1.1	-0.23
186	1.15	-0.06
208	1.322	0.53
231	ND	
242	1.45	0.97
254	1.008	-0.55
299	ND	
315	2.9	5.94
335	1.1	-0.23
352	1.18	0.04
380	1.317	0.51
439	1.225	0.20
479	1.123	-0.15
499	1.231	0.22
513	1.27	0.35
538	0.82	-1.19
565	0.99	-0.61
572	1.2	0.11
593	1.037	-0.45
599	1.25	0.28
617	1.022	-0.50
630	ND	
635	1.268	0.35
654	ND	
685	1.168	0.00
698	1.18	0.04
710	1.1	-0.23
762	1.21	0.15
773	1.1	-0.23
790	1.12	-0.16
819	ND	
845	1.040	-0.44
849	0.848	-1.09
944	1.12	-0.16
973	1.4	0.80
974	ND	
977	1.57	1.38
984	1.32	0.52

Nota:

- NR: non rilevato
- ND= non determinato

Vedi definizione paragrafo 18

Grafico 23: Teflubenzuron

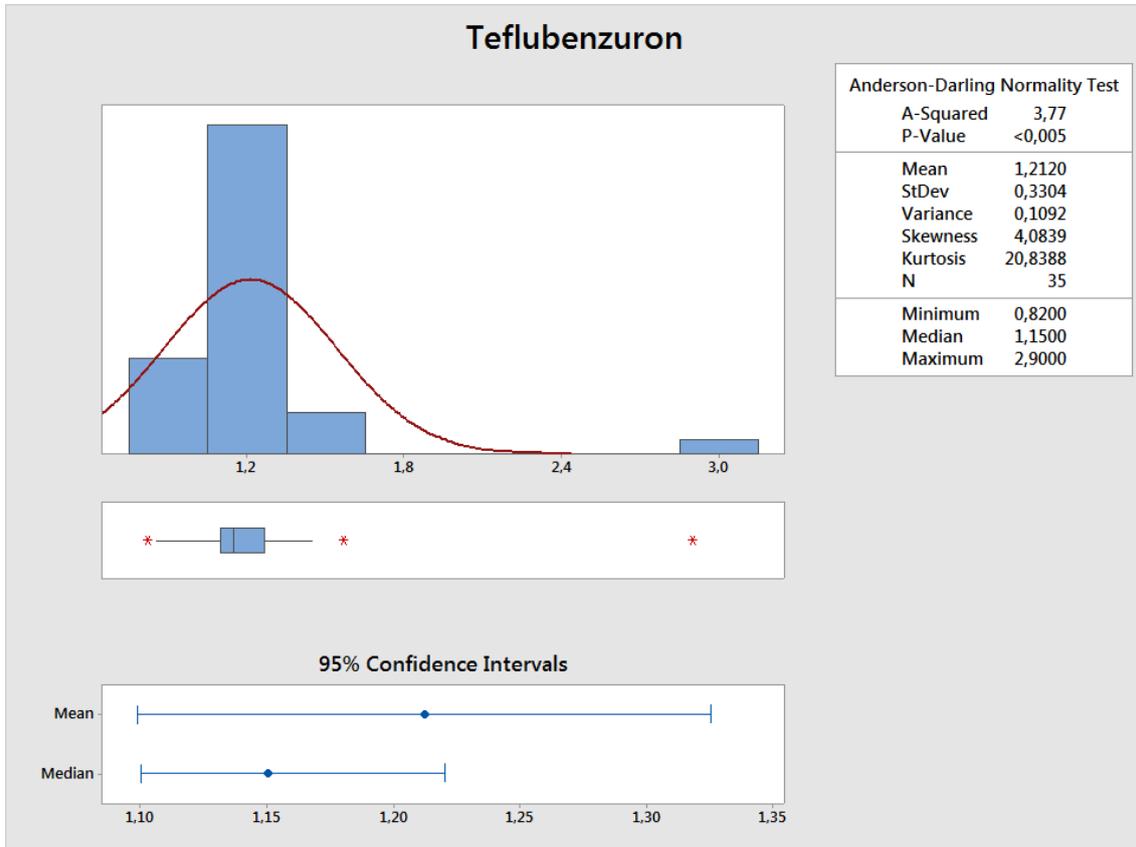


Grafico 24: Box plot Teflubenzuron

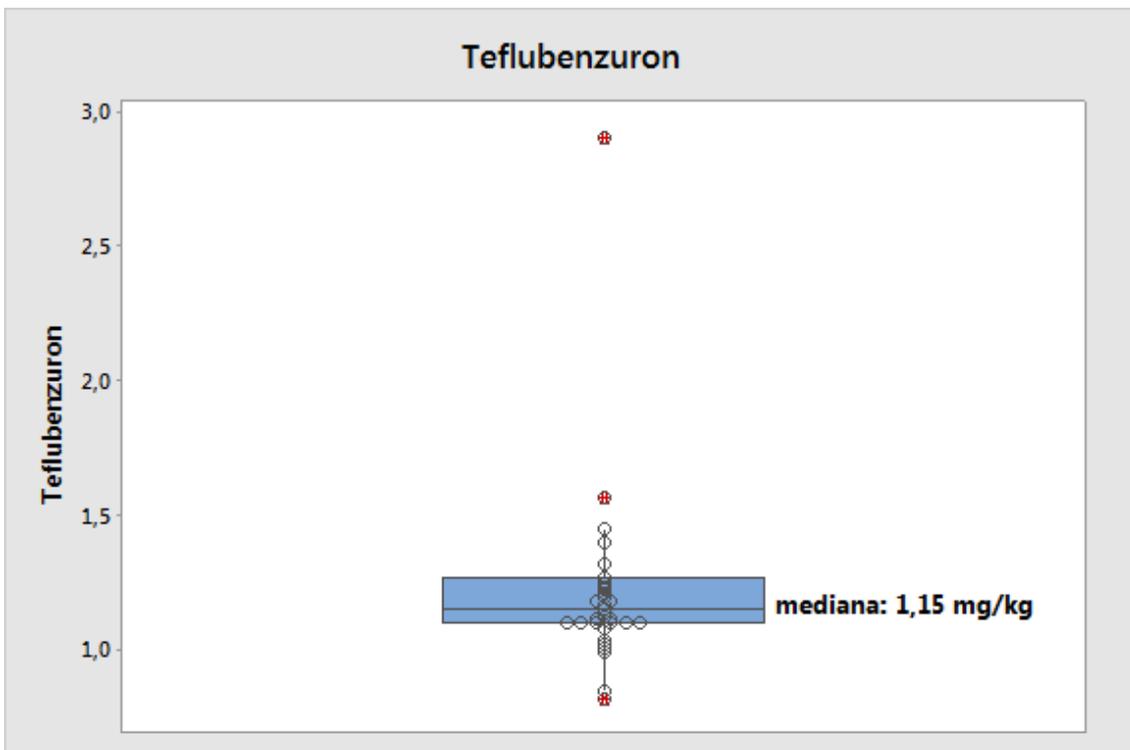


Grafico 25: Teflubenzuron -z-score

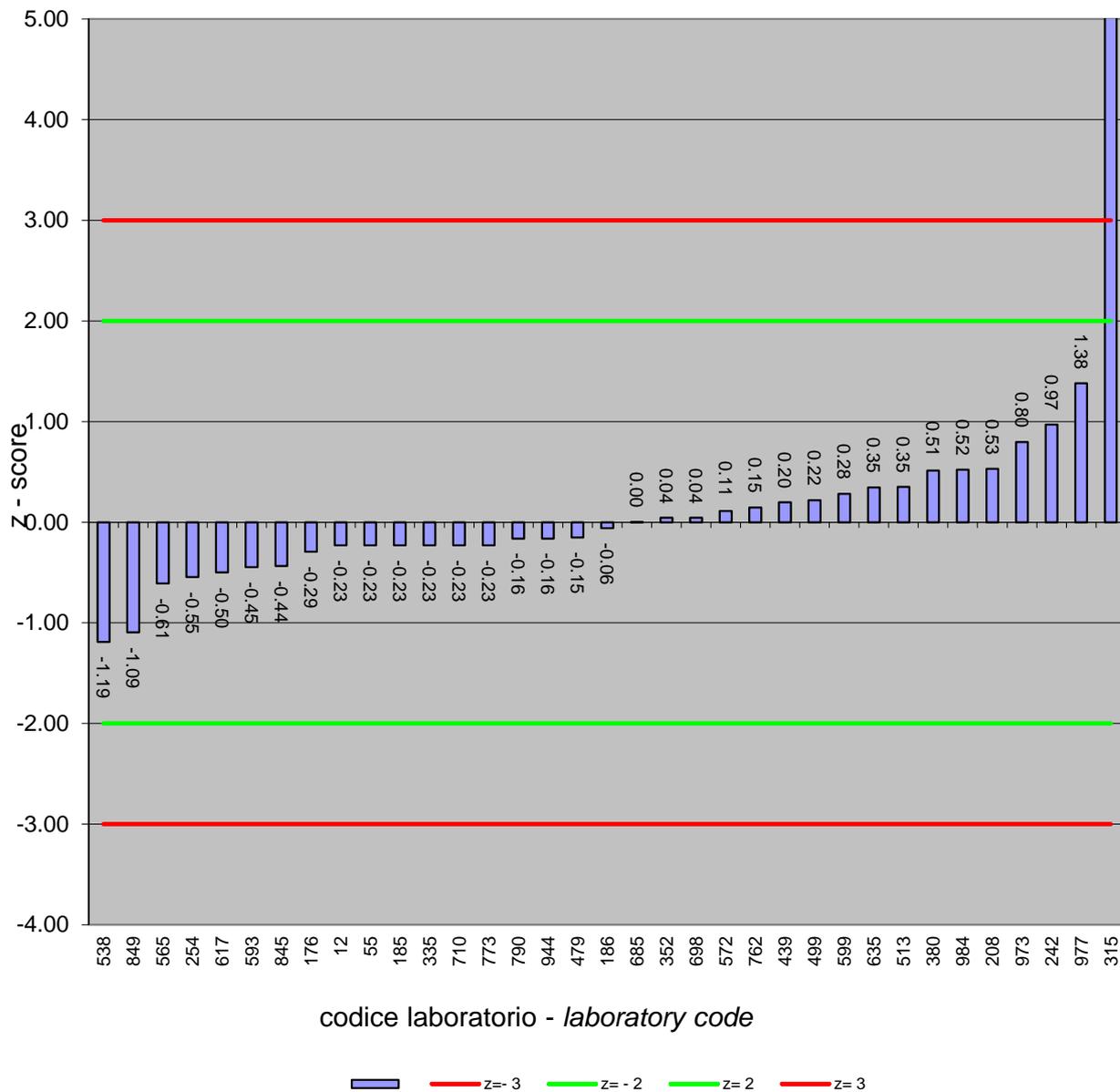


Tabella 21: risultati Zoxamide (in mg/kg) - z-score

codice laboratorio - <i>laboratory code</i>	Zoxamide	z-score Zoxamide
12	0.999	0.11
55	0.9	-0.30
138	0.940	-0.14
176	0.853	-0.49
185	0.92	-0.22
186	1.04	0.28
208	1.061	0.36
231	0	-4.00
242	1.01	0.15
254	1.028	0.23
299	1.01	0.15
315	0.99	0.07
335	1.1	0.52
352	1.09	0.48
380	1.003	0.12
439	1.045	0.30
479	0.921	-0.21
499	1.025	0.21
513	1.066	0.38
538	0.68	-1.21
565	0.98	0.03
572	0.96	-0.05
593	1	0.11
599	0.98	0.03
617	1.105	0.54
630	0.661	-1.28
635	0.889	-0.35
654	1.12	0.60
685	0.878	-0.39
698	0.85	-0.51
710	1.05	0.32
762	0.96	-0.05
773	1	0.11
790	0.853	-0.49
819	0.934	-0.16
845	1.050	0.32
849	0.864	-0.45
944	0.89	-0.34
973	0.92	-0.22
974	0.873	-0.41
977	1.01	0.15
984	1.07	0.40

Nota:

- NR: non rilevato
- ND= non determinato

Vedi definizione paragrafo 18

Grafico 26: Zoxamide

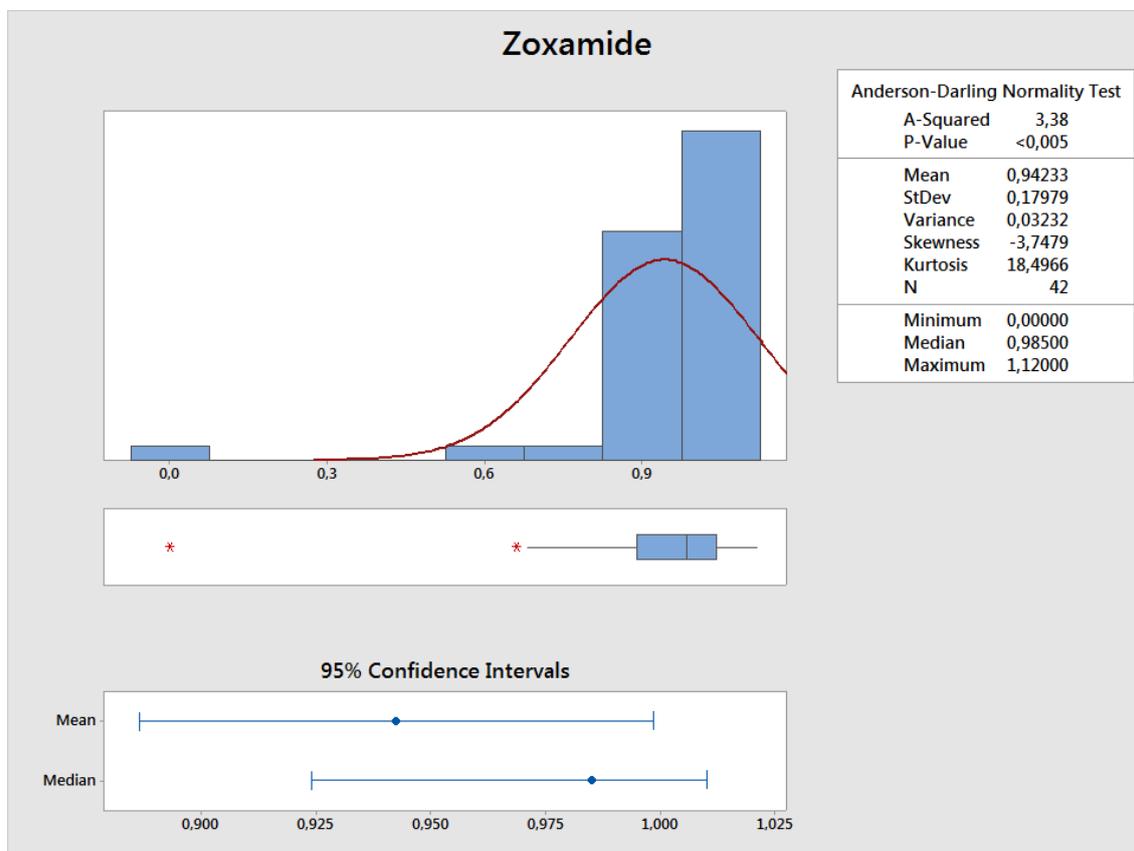


Grafico 27: Box plot Zoxamide

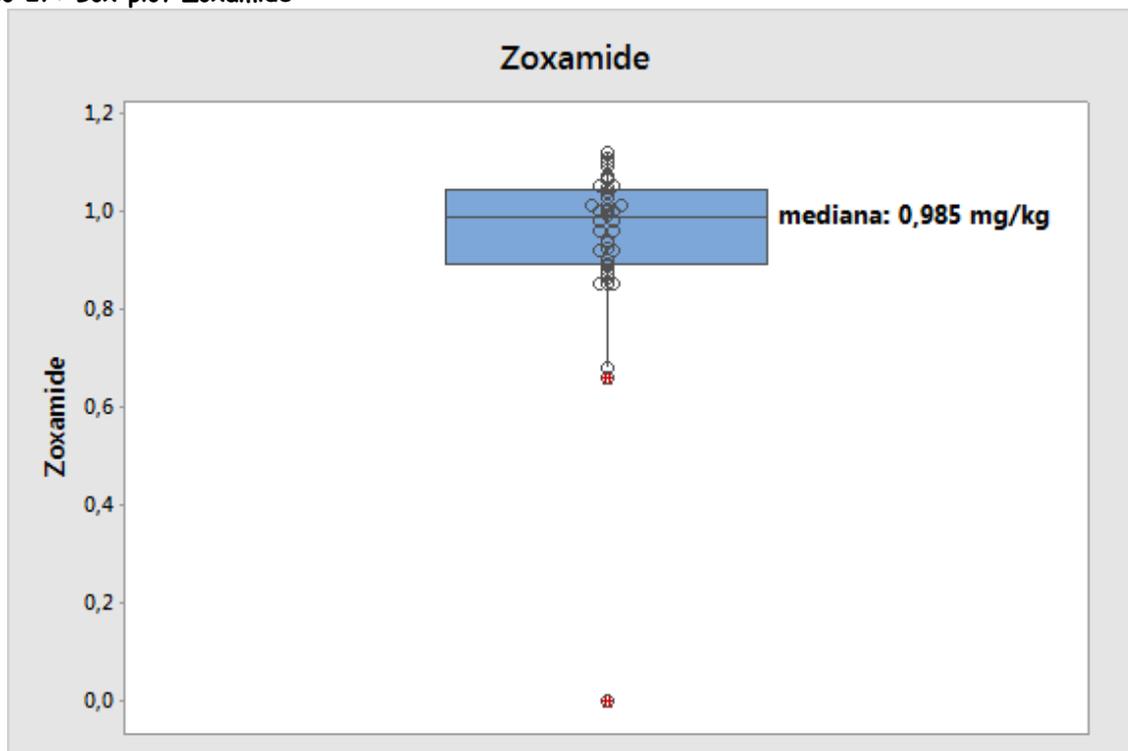
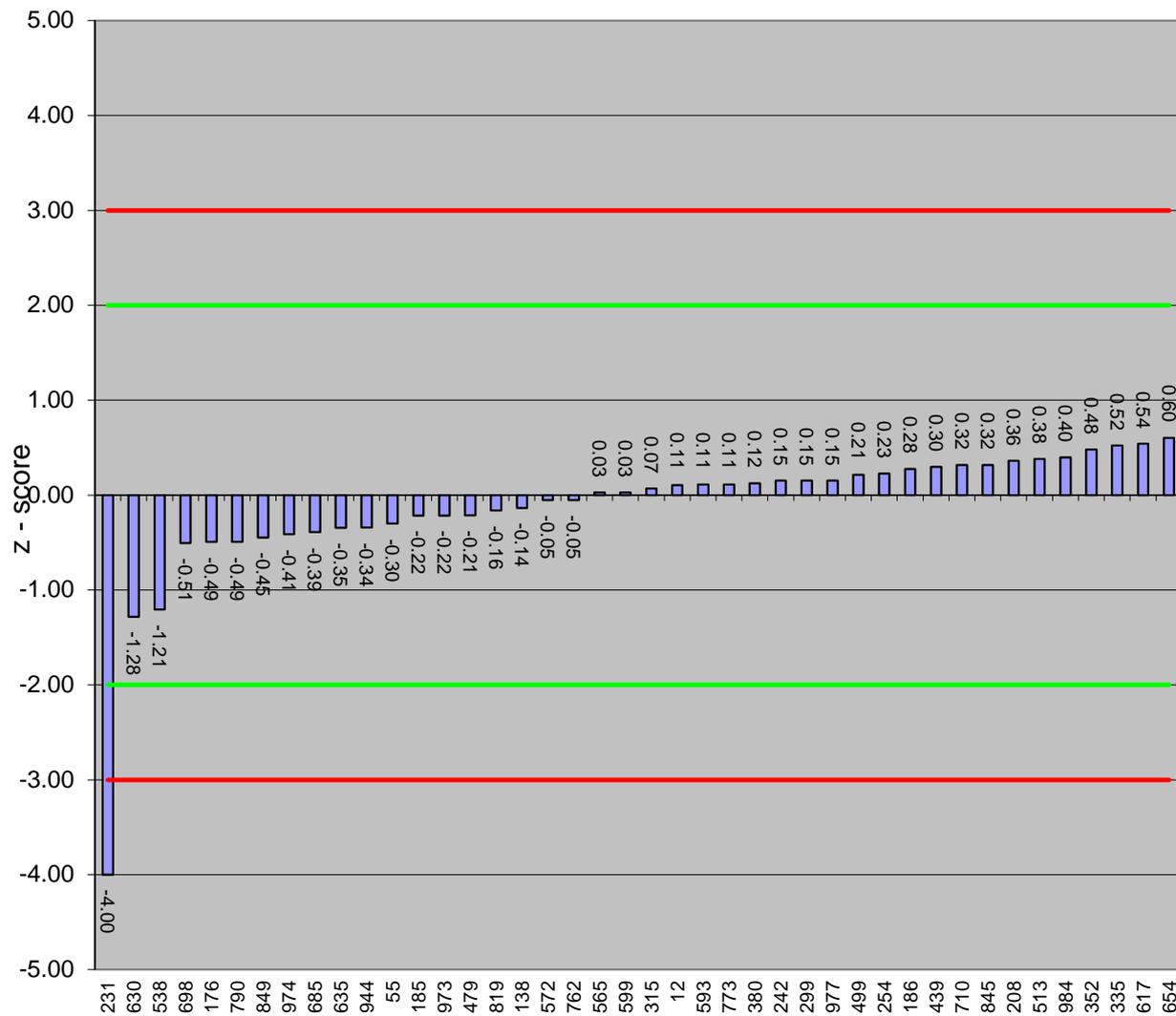


Grafico 28: Zoxamide -z-score



codice laboratorio - laboratory code

█ z=-3 █ z=-2 █ z=2 █ z=3

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

Di seguito sono riportate:

- Tabella 22: rappresentazione risultati attraverso z-score, consente una valutazione per sostanza attiva.
- Tabella 23: riassunto giudizi, consente una valutazione complessiva sull'intero test,
- Tabella 24:AZ2 tiene in considerazione il numero dei parametri "m" somma delle sostanze attive addizionate e rilevate nel test e il numero di sostanze attive rilevate ma non addizionate, vedi paragrafo 16 Errori Quali-Quantitativi.

Tabella 22: rappresentazione risultati attraverso z-score

Sostanze attive	Tot	Soddisfacente		Discutibile		Non Soddisfacente	
	s.a.	z ≤ 2		2 < z ≤ 3		z > 3	
	analizzati	n°	%	n°	%	n°	%
Acetamiprid	42	40	95	0	0	2	5
Carbendazim	36	34	94	0	0	2	6
EPN	32	31	97	0	0	1	3
Fenpropidin	37	35	95	1	3	1	3
Ometoato	37	36	97	0	0	1	3
Paclobutrazolo	40	39	98	0	0	1	3
Teflubenzuron	35	34	97	0	0	1	3
Zoxamide	42	41	98	0	0	1	2

Tabella 23: riassunto giudizi

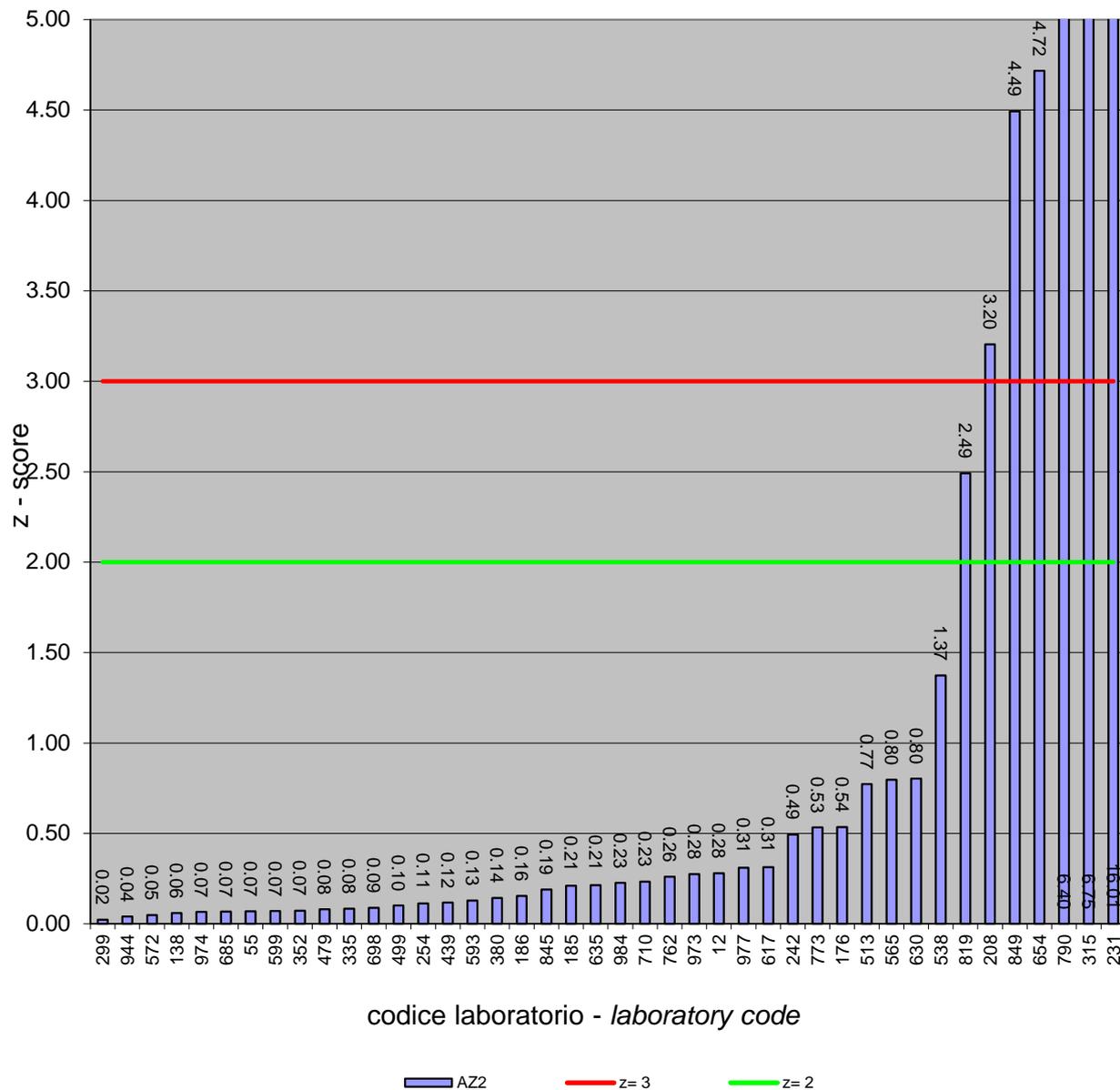
<i>Riassunto dei giudizi</i>	<i>AZ²</i>	
	n° lab	% lab
Soddisfacente	35	83.3
Discutibile	1	2.4
Non soddisfacente	6	14.3
<i>Totale laboratori</i>	42	100.0

Tabella 24:AZ²

Codice Laboratorio	Acetamiprid	Carbendazim	EPN	Fenpropidin	Ometoato	Paclobutrazolo	Teflubenzuron	Zoxamide	AZ ²	m	Valutazione rispetto AZ ²
12	0.56	0.64		0.02	1.05	-0.24	-0.23	0.11	0.28	7	Soddisf
55	0.10	-0.25	0.23	-0.12	-0.39	-0.34	-0.23	-0.30	0.07	8	Soddisf
138	0.07	0.01			-0.52	0.06		-0.14	0.06	5	Soddisf
176	-0.35	-0.86	-1.04	-1.04	0.72	-0.63	-0.29	-0.49	0.54	8	Soddisf
185	-0.55	-0.32	-0.30	-0.61	-0.66	-0.54	-0.23	-0.22	0.21	8	Soddisf
186	0.58	0.29	0.23	0.27	0.55	0.55	-0.06	0.28	0.16	8	Soddisf
208	-0.79	1.55	0.23	-0.02	-0.58	0.06	0.53	0.36	3.20	9	Non Soddisf
231	-4.00	-4.00						-4.00	16.01	3	Non Soddisf
242	0.50	0.54	0.98	0.36	0.68	0.95	0.97	0.15	0.49	8	Soddisf
254	-0.46	-0.07	0.02	0.56	-0.14	-0.04	-0.55	0.23	0.11	8	Soddisf
299	0.15							0.15	0.02	2	Soddisf
315	-0.75			0.70	-1.86	-0.83	5.94	0.07	6.75	6	Non Soddisf
335	0.10	-0.17	-0.40	-0.12	0.01	0.36	-0.23	0.52	0.08	8	Soddisf
352	0.32	-0.28	0.20	-0.27	0.09	-0.24	0.04	0.48	0.07	8	Soddisf
380	0.23	-0.18	0.77	-0.17	-0.38	0.16	0.51	0.12	0.14	8	Soddisf
439	0.38	0.12	0.23	0.56	0.47	0.26	0.20	0.30	0.12	8	Soddisf
479	0.15	0.05	0.45	0.07	-0.56	-0.14	-0.15	-0.21	0.08	8	Soddisf
499	0.24	0.66	0.23	0.27	0.18	0.26	0.22	0.21	0.10	8	Soddisf
513	0.60	0.08	-0.83	2.02	0.16	0.16	0.35	0.38	0.77	7	Soddisf
538	-1.00	-1.50		-1.09	-0.52	-1.43	-1.19	-1.21	1.37	7	Soddisf
565	0.10			-1.82	0.81	0.65	-0.61	0.03	0.80	6	Soddisf
572	0.15	0.15	0.13	-0.07	0.01	0.55	0.11	-0.05	0.05	8	Soddisf

Codice Laboratorio	Acetamiprid	Carbendazim	EPN	Fenpropidin	Ometoato	Paclobutrazolo	Teflubenzuron	Zoxamide	AZ ²	m	Valutazione rispetto AZ ²
593	0.48	0.61	-0.09	-0.17	0.23	0.36	-0.45	0.11	0.13	8	Soddisf
599	0.20	-0.32	0.23	0.12	-0.26	0.46	0.28	0.03	0.07	8	Soddisf
617	-0.21	-0.11	1.09	0.66	0.32	0.46	-0.50	0.54	0.31	8	Soddisf
630	-0.89	-0.94	-0.94	-0.36	-0.83	-0.83		-1.28	0.80	6	Soddisf
635	-0.34	0.79	0.13	-0.36	-0.43	-0.63	0.35	-0.35	0.21	8	Soddisf
654	5.00	0.69		0.85	1.08	0.75		0.60	4.72	6	Non Soddisf
685	-0.06	-0.39	-0.30	-0.12	0.10	-0.34	0.00	-0.39	0.07	8	Soddisf
698	0.08	-0.25	-0.51	-0.02	-0.12	-0.34	0.04	-0.51	0.09	8	Soddisf
710	0.10	-0.25	0.77	0.61	0.81	0.16	-0.23	0.32	0.23	8	Soddisf
762	-0.35		-0.83	0.36	-0.93	-0.04	0.15	-0.05	0.26	7	Soddisf
773	0.40	0.07	-0.19	-1.14	0.81	-1.43	-0.23	0.11	0.53	8	Soddisf
790	-0.29	-0.59	0.23	5.00	-0.64	5.00	-0.16	-0.49	6.40	8	Non Soddisf
819	-0.78	-3.05				-0.24		-0.16	2.49	4	Discut
845	0.65	0.34	0.02	-0.12	0.68	0.46	-0.44	0.32	0.19	8	Soddisf
849	0.34	-0.03	-4.02	-1.48	-4.00	0.26	-1.09	-0.45	4.49	8	Non Soddisf
944	0.05	-0.32	0.02	-0.02	-0.12	-0.24	-0.16	-0.34	0.04	8	Soddisf
973	-0.25	-0.17	-0.83	0.12	-0.66	-0.54	0.80	-0.22	0.28	8	Soddisf
974	-0.16					0.06		-0.41	0.07	3	Soddisf
977	-0.53	0.19	-0.40	-0.12	-0.23	-0.14	1.38	0.15	0.31	8	Soddisf
984	0.55	-0.03	-0.09	0.32	0.49	0.85	0.52	0.40	0.23	8	Soddisf

Grafico 29: AZ² - Graph 26: AZ²



16. Errori Quali-Quantitativi

Nella seguente tabella i laboratori che hanno effettuato errori del tipo falsi positivi.

Codice laboratorio	Sostanza attiva	concentrazione	LOQ dichiarato	z-score
208	Dimetoato	0.275 mg/kg	0.01 mg/kg	5

17. Confronto con altri test

La matrice "vino" è stata impiegata in test precedenti.

codice test	matrice	lab. partecipanti	Lab con SSZ e AZ ² soddisf.	
		n°		
3S20	vino	50	45	90
3S21	vino	43	38	88
3S22	vino	41	37	90
1S23	vino	43	37	86
1S24	Vino	42	35	83

Si riscontrano sostanze attive uguali a quelle impiegate nella prima sessione del 2024 nei seguenti test:

Tabella 25: confronto parametri comuni

Codice Test	Matrice	Parametri							
1997-1TF	mele								Teflubenzuron
1998-3TF	pere					Ometoato			
2004-2S04	pere				Fenpropidin				
2S07	pesche	Acetamiprid							
1S08	pere	Acetamiprid							
2S11	pesche								Teflubenzuron
2S12	pesche					Ometoato			
1S15	kiwi		Carbendazim	EPN					
2S15	kiwi	Acetamiprid							
3S17	cocomeri				Fenpropidin				
1S19	zucche								Zoxamide
2S20	kiwi						Paclobutrazolo		
1S21	spinaci	Acetamiprid							
1S24	vino	Acetamiprid	Carbendazim	EPN	Fenpropidin	Ometoato	Paclobutrazolo	Teflubenzuron	Zoxamide

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 26: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati

Codice Test	Parametri							
	<i>Acetamiprid</i>	<i>Carbendazim</i>	<i>EPN</i>	<i>Fenpropidin</i>	<i>Ometoato</i>	<i>Paclobutrazolo</i>	<i>Teflubenzuron</i>	<i>Zoxamide</i>
1997-1TF							92	
1998-3TF					72			
2004-2S04				80				
2S07	84							
1S08	93							
2S11							95	
2S12					89			
1S15		93	97					
2S15	98							
3S17				96				
1S19								100
2S20						92		
1S21	98							
1S24	95	94	97	95	97	98	97	98

Tabella 27: dettaglio risultati SSZ e AZ²

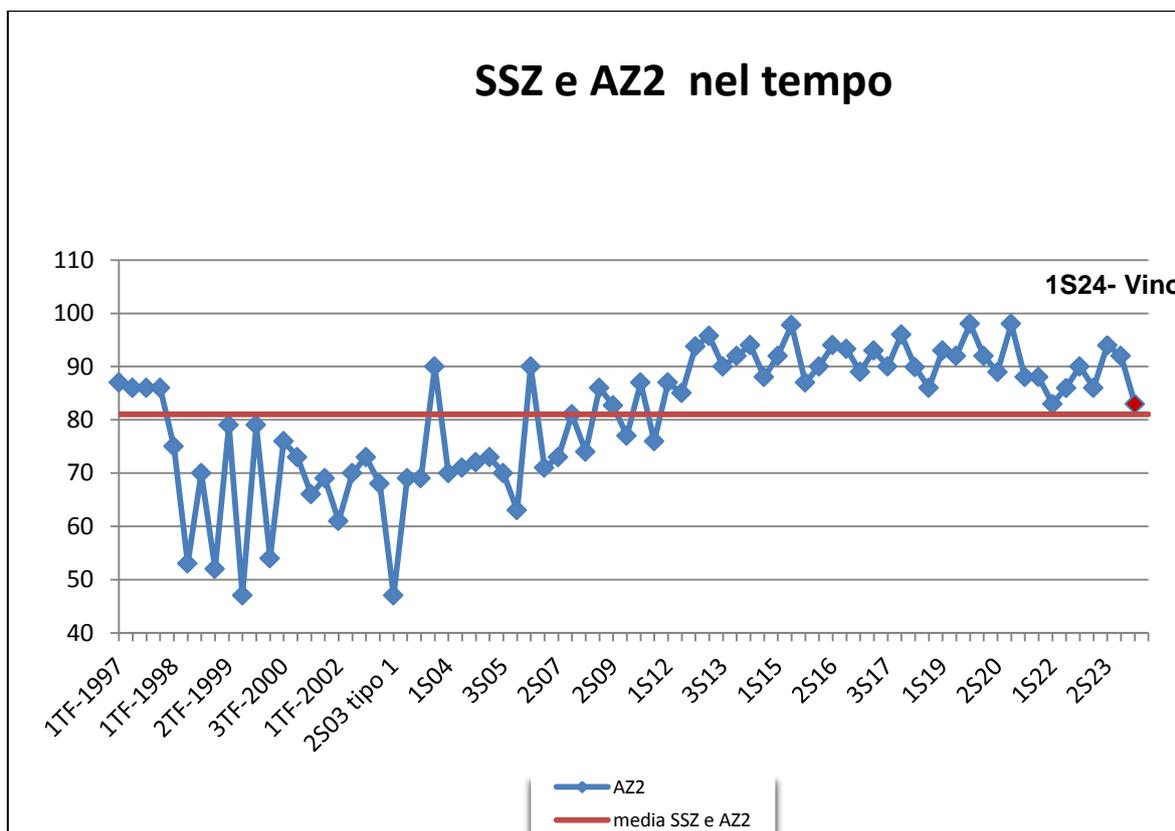
Codice Test	Matrice	Lab Partecipanti	Lab con SSZ o AZ ² soddisfacente	
		n°	n°	%
1TF-1997	mela	15	13	87
2TF-1997	fragola	21	18	86
3TF-1997	pesca	21	18	86
4TF-1997	arancia	22	19	86
1TF-1998	actinidia	28	21	75
2TF-1998	pomodoro	32	17	53
3TF-1998	pere	30	21	70
1TF-1999	actinidia	31	16	52
2TF-1999	zucchino	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
1S19	zucche	46	42	95
2S19	zucchine	48	43	92
3S19	pomodori(xvi)	49	48	98
1S20	spinaci	47	43	92
2S20	kiwi(xvii)	45	40	89
3S20	Vino	50	45	90
1S21	Spinaci	45	44	98
2S21	kiwi	52	46	88
3S21	Vino	43	38	88
1S22	patate	46	38	83
2S22	kiwi	49	42	86
3S22	Vino	41	37	90
1S23	Vino	43	37	86
2S23	Zucche	50	47	94
3S23	Succo di limoni	51	47	92
1S24	Vino	42	35	83

Note:

- (*) : 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, pirifenox, triadimenol, triflumuron

- (vi) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. toliifluanide
- (vii) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. buprofezin
- (viii) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. etofenprox
- (ix) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. diazinone
- (x) : con l'esclusione del parametro cipermetrina
- (xi) : con l'esclusione del parametro clofentezina
- (xii) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. fenitroton
- (xiii) : con l'esclusione dei parametri fenamifos e toliifluanide
- (xiv) : con l'esclusione del parametro pimetrozina
- (xv) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. carbaril
- (xvi) : con l'esclusione del parametro dimetomorf
- (xvii) : con l'esclusione del parametro clorpirifos metile

Grafico 30: risultati nel tempo SSZ e AZ²



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

$$SSZ = \sum z^2$$

dove:

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

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

18. Statistica

- **Errori qualitativi - falsi negativi - falsi positivi**

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

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

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

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

- **Verifica omogeneità e stabilità**

Il controllo dell'omogeneità e della stabilità dei campioni viene attuato in accordo alle indicazioni della norma ISO 13528:2022: "Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons".

- **Omogeneità:**

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

Per cui:

$$S_s \leq 0.3\sigma_{om} \quad (1)$$

con:

- 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

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 13528:2022, Annex B.

Si definiscono come:

- Giorno 1 = momento della spedizione degli oggetti (campioni).
- Giorno 2 = 24 ore dopo il giorno 1, aliquota conservata a temperatura refrigerata $5^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$.
- Giorno 3 = dead line: ultimo giorno utile per la consegna dei risultati da parte dei partecipanti; aliquota mantenuta a temperatura di congelamento $-20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Una sostanza attiva può essere considerata adeguatamente stabile se:

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

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.
- $\sigma_{(PT)}$ = deviazione standard usata nella valutazione del PT d'interesse
- 0,3: valore ricavato dall' Annex E.2 della ISO 13528:2022.

- **Valore assegnato**

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 non inferiore a 12 ($n > 12$). Nel caso non si disponga di un numero sufficiente di dati verrà eseguita la valutazione statistica, specificando nel report finale che tali parametri non saranno oggetto di valutazione delle prestazioni.

Data la tipologia di oggetti da valutare, è ritenuto adeguato l'approccio statistico dell'"Algoritmo A" presente nell'Annex C della ISO 13528:2022

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

- eliminazione dei valori anomali grossolani ovi, 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 ISO13528:2022, 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 FoodChemistry", 2011, 59(14), 7609-7619

• **Valutazione delle performances**

A corredo del valore assegnato viene calcolata l'incertezza associata utilizzando la formula riportata al punto 7.7.7 della ISO 13528:2022.

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

dove:

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

Il calcolo della deviazione standard "fit for purpose" corrisponde al 25% della media robusta per i PT Fitofarmaci, così come riportato nell'articolo del "Journal of Agricultural and FoodChemistry", 2011, 59 (14), 7609-7619.

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:

- $x_{(i)}$: valore riscontrato dal laboratorio per una sostanza attiva
- $x_{(pt)}$: valore riscontrato dall'elaborazione statistica robusta per il PT
- $\sigma_{(pt)}$: deviazione standard FFP del PT d'interesse

Qualora si riscontrasse che:

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

dove:

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

viene calcolato il parametro z' score come descritto al punto 9.5.1 della norma ISO 13528:2022 inserendo al denominatore il contributo dell'incertezza $u(x_{pt})$:

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

dove:

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

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

$ z \leq 2$	Soddisfacente
$2 < z < 3$	Discutibile
$ z \geq 3$	Non soddisfacente

- **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$	Non soddisfacente

Definizioni

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

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

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

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

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

gdl: gradi di libertà

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

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

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

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

$M_{robusta}$: Media robusta, calcolata dalla popolazione di dati dei partecipanti, seguendo l'approccio statistico dell'Algoritmo A" presente nell'Annex C della ISO 13528:2022

$ds_{robusta}$: Deviazione standard robusta, calcolata dalla popolazione di dati dei partecipanti, seguendo l'approccio statistico dell'Algoritmo A" presente nell'Annex C della ISO 13528:2022

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

Varianza (V): quadrato della deviazione standard.

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

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

Tabella A: Valori di riferimento Anderson Darling

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

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

Definizione operativa della statistica test di Anderson-Darling:

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

Lunghezza campione
Indice del campione ordinato
Valore della distribuzione teorica calcolato in corrispondenza dell' i-esimo valore campionario

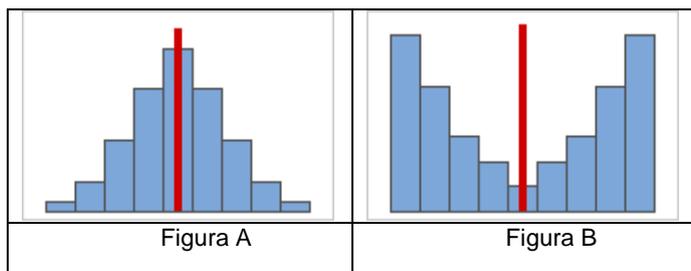
dove:

- n: rappresenta la dimensione del campione;
- F(x): rappresenta una funzione di ripartizione che restituisce la probabilità cumulativa associata alla funzione.
- i: rappresenta l'iesimo campione

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

P-Value: 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.

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

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

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

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

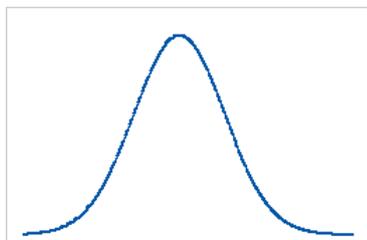


figura A

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

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

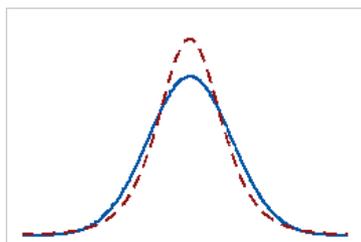


figura B

Kurtosis positiva (figura B)

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

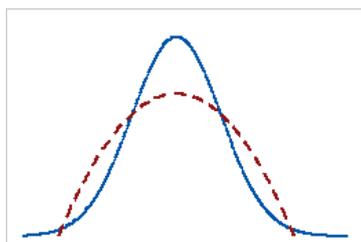


figura C

Kurtosis negativa (figura C)

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

19. Appelli o Reclami

In accordo con il SGQ di Arpae, i partecipanti ai PT hanno la possibilità di presentare appelli o reclami all'ente organizzatore compilando il format presente all'indirizzo:

https://service.arpae.it/interview/Reclami_Informazioni/index.asp?pg=2

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

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

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

20. Oggetti residui

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

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

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

21. Riferimenti

- UNI CEI ISO/IEC 17043:2010 requisiti generali per proficiency testing
- UNI CEI ISO/IEC 17025:2018
- ISO 13528:2022 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison
- I71101/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 rev 5

sostanza attiva
2-Fenilfenolo
Acefate
Acetamiprid
Acrinatrina
Alaclor
Aldicarb
Ametocradin
Azinfos metile
Azoxistrobin
Benalaxil (somma di isomeri)
Benfluralin
Benzovindiflupyr
Bifenazate
Bifenile
Bifentrin
Bitertanolo
Boscalid
Bromopropilato
Bromuconazolo
Bupirimate
Buprofezin
Cadusafos
Carbaril
Carbendazim e benomil (somma di benomil e carbendazim espressa in carbendazim)
Ciantraniliprolo
Ciazofamid
Ciflufenamide
Ciflumetofen
Ciflutrin (somma degli isomeri)
Cimoxanil
Cipermetrina (somma degli isomeri)
Ciproconazolo
Ciprodinil
Clofentezine
Clomazone
Clorantraniliprolo
Clorfenapir
Clorfenvinfos
Clorfluazuron
Cloridazon

Clorpirifos E
Clorpirifos M
Clorprofam
Clortalonil
Clotianidin
Deltametrina
Demeton-S-metilsulfone
Diazinone
Dicloran
Diclorvos
Dicofol
Dicrotofos
Dietofencarb
Difenilammina
Difenoconazolo
Diflubenzuron
Dimetoato
Dimetomorf
Diniconazolo
Disulfoton
Diuron
DMST
Endosulfan alfa
Endosulfan beta
Endosulfan solfato
EPN
Epossiconazolo
Esaconazolo
Esaflumuron
Etion
Etirimol
Etopenprox
Etoprofos
Etossazolo
Exitiazox
Famoxadone
Fenamidone
Fenarimol
Fenazaquin
Fenbuconazolo
Fenexamide
Fenitroton
Fenoxicarb
Fenpicoxamide
Fenpirazamina
Fenpirossimato
Fenpropatrin

Fenpropidin
Fenpropimorf
Fention
Fentoato
Fenvalerate e esfenvalerate (somma degli isomeri RS, SR, RR e SS)
Fipronil
Flonicamide
Florpirauxyfen-benzile
Fluazifop-P
Fluazinam
Fludioxonil
Flufenoxuron
Fluopicolide
Fluopiram
Fluquinconazolo
Flusilazolo
Flutolanil
Flutriafol
Fluvalinate
Fluxapiroxad
Formetanato
Formotion
Fosalone
Fosmet
Fostiazato
Foxim
Imazalil
Imidacloprid
Indoxacarb
Iprodione
Iprovalicarb
Isocarbofos
Isofenfos metile
Isofetamid
Isoprocarb
Isoprotiolano
Isopyrazam
Isoxaflutole
Kresoxim metile
Lambdacialotrina
Lufenuron
Malaoxon
Malation
Mandipropamide
Mepanipirim
Metaflumizone (somma degli isomeri E e Z)
Metalaxyl e metalaxyl-M

Metamidofos
Metconazolo
Metidation
Metiocarb
Metobromuron
Metolachlor e metolachlor-S
Metomil
Metossicloro
Metossifenzide
Metrafenone
Metribuzin
Miclobutanil
Molinate
Monocrotofos
Nitenpiram
Ometoato
Ossidemeton-metile
Oxadixil
Oxamil
Oxathiapiprolin
Paclobutrazolo
Paraoxon metile
Paration etile
Paration metile
Pencicuron
Penconazolo
Pendimetalin
Penflufen
Penthiopirad
Permetrina
Pimetrozine
Piraclostrobin
Piridaben
Piridalil
Pirimetanil
Pirimicarb
Pirimifos etile
Pirimifos metile
Piriproxifen
Procimidone
Procloraz (solo Procloraz tal quale)
Profenofos
Promecarb
Propamocarb
Propargite
Propiconazolo
Propoxur

Proquinazid
Prosulfocarb
Protioconazolo (Protioconazolo destio(somma di isomeri))
Protiofos
Pyriofenone
Quinalfos
Quinoxifen
Rotenone
Spinetoram
Spinosad (somma di spinosyn A e spinosyn D, espressa in spinosad)
Spirodiclofen
Spiromesifen
Spiroxamina
Sulfoxaflor
Taufluvalinate
Tebuconazolo
Tebufenozide
Tebufenpirad
Teflubenzuron
Teflutrin
Terbutilazina
Tetraconazolo
Tetradifon
Tetrametrina
Tiabendazolo
Tiaclopid
Tiametoxam
Tiodicarb
Tolclofos M
Tolfenpirad
Tolilfluanide
Triazofos
Triciclazolo
Trifloxistrobin
Triflumizolo
Triflumuron
Trifluralin
Triticonazolo
Vinclozolin
Zoxamide
Nitrati (NO ₃)

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

Hanno partecipato alla realizzazione del test:

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

fine rapporto
