

1a sessione  
test prodotti fitosanitari  
anno 2017



Organizzato da:  
ARPA Emilia Romagna

Ferrara, 12 Giugno 2017



## Indice

Premessa.....	5
1. Riservatezza dei laboratori.....	7
2. Matrice .....	7
3. Verifica dell'eventuale presenza di residui di prodotti fitosanitari.....	7
4. Preparazione della matrice.....	7
5. Preparazione del bianco e relativo codice .....	8
6. Preparazione degli standard .....	8
7. Preparazione delle soluzioni per incrementare l'omogenato.....	8
8. Preparazione dei campioni incrementati e relativo codice .....	8
9. Conservazione dei bianchi e dei campioni incrementati.....	8
10. Consegna dei test al corriere .....	8
11. Elenco dei sostanze attive e valore assegnato della concentrazione.....	8
12. Ricevimento dei risultati .....	9
13. Verifica dell'omogeneità e della stabilità.....	13
14. Errori Quali-Quantitativi.....	41
15. Confronto con altri test .....	41
16. Statistica.....	45
17. Riferimenti .....	51

## Tabelle

Tabella 1: aspetti generali .....	6
Tabella 2: elenco dei laboratori.....	7
Tabella 3: valore assegnato della concentrazione.....	8
Tabella 4: riassunto informazioni dai laboratori .....	9
Tabella 5: informazione dai laboratori .....	11
Tabella 6: verifica omogeneità.....	13
Tabella 7: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità.....	13
Tabella 8: verifica stabilità A .....	14
Tabella 9: verifica stabilità B.....	14
Tabella 10: risultati dai laboratori.....	15
Tabella 11: valori errori grossolani.....	16
Tabella 12: statistica risultati tal quali ricevuti dai laboratori.....	16
Tabella 13: statistica risultati dopo l'eliminazione dei dati grossolani .....	16
Tabella 14: risultati bitertanolo .....	17
Tabella 15: risultati clorantraniliprolo.....	20
Tabella 16: risultati fostiazato.....	23
Tabella 17: risultati imidacloprid.....	26
Tabella 18: risultati metaflumizone.....	29
Tabella 19: risultati pirimetanil .....	32
Tabella 20: risultati tiodicarb.....	35
Tabella 21: riassunto giudizi .....	38
Tabella 22: rappresentazione risultati attraverso z-score .....	38
Tabella 23: $AZ^2$ .....	39
Tabella 24: performance per test con uguale matrice.....	41
Tabella 25: confronto parametri comuni .....	42
Tabella 26: riassunto risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati.....	42
Tabella 27: dettaglio risultati SSZ e $AZ^2$ .....	43

## Grafici

Grafico 1: tempo, in giorni, per effettuare il test .....	10
Grafico 2: numero laboratori e stato di arrivo dei campioni .....	10
Grafico 3: confronto medie e incremento teorico .....	12
Grafico 4: confronto medie e incremento teorico alte concentrazioni .....	12
Grafico 5: bitertanolo .....	18
Grafico 6: bitertanolo - z-score .....	19
Grafico 7: clorantraniliprololo .....	21
Grafico 8: clorantraniliprololo - z-score .....	22
Grafico 9: fostiazato .....	24
Grafico 10: fostiazato - z-score .....	25
Grafico 11: imidacloprid .....	27
Grafico 12: imidacloprid - z-score .....	28
Grafico 13: metaflumizone .....	30
Grafico 14: metaflumizone - z-score .....	31
Grafico 15: pirimetanil .....	33
Grafico 16: pirimetanil - z-score .....	34
Grafico 17: Tiodicarb .....	36
Grafico 18: Tiodicarb - z-score .....	37
Grafico 19: AZ2 .....	40
Grafico 20: confronto SSZ o AZ <sup>2</sup> per matrici uguali .....	41
Grafico 21: risultati nel tempo SSZ e AZ <sup>2</sup> .....	44

## **Premessa**

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

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

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

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

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

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

**Tabella 1: aspetti generali**

<i>Data di preparazione del test</i>	17/02/2017
<i>Data di consegna al corriere per la spedizione ai laboratori</i>	20/03/2017
<i>Corriere utilizzato.</i>	Traser
<i>Campioni (incrementati e bianco) conservati con</i>	ghiaccio secco
<i>Tempo di consegna campioni e risultati</i>	Tabella 5: informazione dai laboratori
<i>Numero campioni incrementati preparati</i>	80
<i>Numero campioni bianchi</i>	80
<i>Numero laboratori cui è stato inviato il test</i>	46
<i>Numero laboratori che hanno fornito risultati</i>	46 (100%)
<i>Elenco dei laboratori che hanno partecipato al test</i>	Tabella 2: elenco dei laboratori
<i>Matrice utilizzata</i>	mele
<i>Numero dei sostanze attive nel test</i>	7
<i>Descrizione sostanze attive</i>	bitertanolo, clorantraniliprololo, fostiazato, imidacloprid, metaflumizone, pirimetanil, tiodicarb.
<i>Livello di concentrazione</i>	Tabella 3: valore assegnato della concentrazione

Nel mese di Febbraio 2017 è stato preparato il primo test sui prodotti fitosanitari dell'anno 2017. Il test è stato inviato a 46 laboratori di cui alla Tabella 2: elenco dei laboratori

**Tabella 2: elenco dei laboratori**

ADESUD
AGRIBIOECO
AGRIPARADIGMA
AGROBIOLAB
ALPHA ECOLOGIA
ANALISIS
BONASSISA
BONDUELLE FRESCO ITALIA
CADIR LAB
CAMPOVERDE
CENTRO ANALISI BIOCHIMICHE DR VENTRE
CENTRO ANALISI DR G. VECCHIO
CHELAB PO ex SILLIKER
CHELAB TV
CHEMISERVICE
CHEMSERVICE
CHI.BI.LAB (ECOSCREENING)
CONSERVE ITALIA
D'ANIELLO
ECOCONTROL SUD
EOS
EPTANORD
EUROFINS (CHEMICAL CONTROL)

EUROLAB
EUROQUALITY LAB
FLORAMO
FRUTTAGE
GE.PRO.TER.
GREIT
LA LINEA VERDE
LABCAM ex C.C.I.A.A. di SV
LABORATORIO BUCCIARELLI
LABORATORIO GIUSTO
LEOCHIMICA
MARINO
MOFLAB GLOBAL QUALITY
NUTROPLANT
PH
R&C SCIENTIFICA
SAMER c/o C.C.I.A.A. DI BA
SECURITY AND QUALITY
SIALAB ex CEFIT
SICURAL ex FRUTTADORO
SYNLAB ex SETTIMELLI
VASSANELLILAB ex ENOCENTRO
WATER & LIFE

### **1. Riservatezza dei laboratori**

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

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

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

### **2. Matrice**

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

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

Dall'intera quantità della matrice, è stato ricavato un campione rappresentativo, sul quale si è ricercata l'eventuale presenza di sostanze attive, con particolare attenzione per quelli del test di cui alla Tabella 3: valore assegnato della concentrazione

### **4. Preparazione della matrice**

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

## 5. Preparazione del bianco e relativo codice

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

Quindi è stata suddivisa in contenitori, su ognuno dei quali è stata posta un'etichetta riportante la dicitura: PT FITOFARMACI- CAMPIONE BIANCO, matrice MELE, codice 1S17.

## 6. Preparazione degli standard

A partire dagli standards puri, sono state preparate le soluzioni primarie. Il solvente utilizzato è acetone.

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

La vetreria impiegata è esclusivamente di classe A.

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

## 7. Preparazione delle soluzioni per incrementare l'omogenato

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

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

## 8. Preparazione dei campioni incrementati e relativo codice

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

Su ognuno di questi è stata posta un'etichetta riportante la dicitura: PT FITOFARMACI - CAMPIONE INCREMENTATO matrice MELE, codice test 1S17.

## 9. Conservazione dei bianchi e dei campioni incrementati

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

## 10. Consegna dei test al corriere

La consegna dei campioni al corriere per la spedizione è avvenuta in data 20/03/2017. Ad ogni laboratorio sono stati consegnati un bianco ed un campione incrementato.

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

## 11. Elenco dei sostanze attive e valore assegnato della concentrazione

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

**Tabella 3: valore assegnato della concentrazione**

<i>parametri</i>	<i>media robusta (mg/kg)</i>
bitertanolo	0,153
cloranttraniiprilo	0,158
fostiazato	0,0350
imidacloprid	0,0739
metaflumizone	0,0667
pirimetanil	0,679
tiodicarb	0,0477



## 12. Ricevimento dei risultati

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

**Tabella 4: riassunto informazioni dai laboratori**

INVIO CAMPIONI E STATO ALL'ARRIVO			ARRIVO RISULTATI DAI LABORATORI		
	<i>n°</i>	<i>%</i>	<i>Giorni</i>	<i>n°</i>	<i>%</i>
Campioni inviati	46				
			1	1	2
ottimo	44	96	2	1	2
buono	2	4	3	3	7
scarso	0		4	14	30
			5	23	50
			> 5	4	9
Moduli ricevuti	46	100	Risultati ricevuti	46	100

*Legenda:*

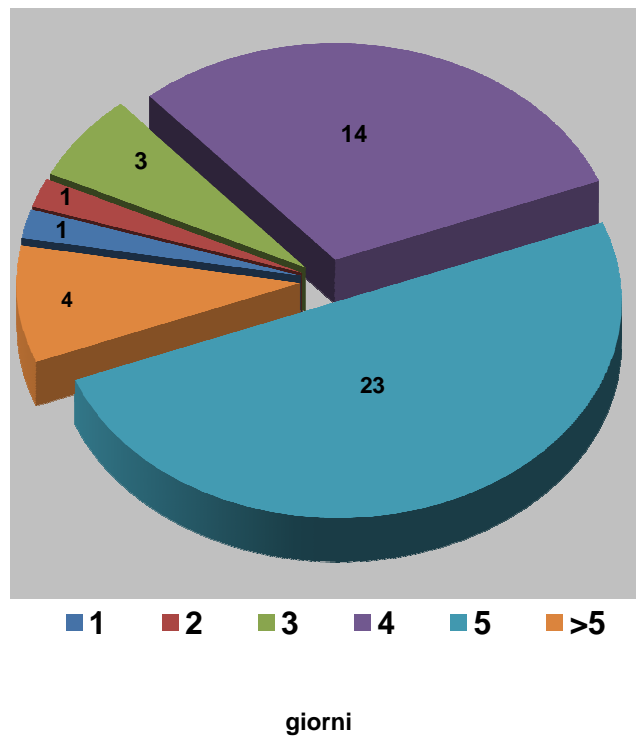
### - Invio campioni al Laboratorio

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

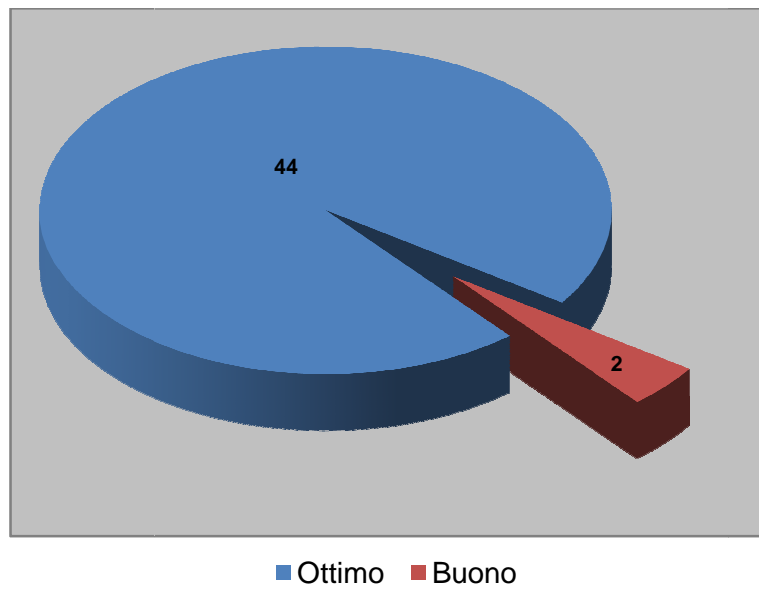
### - Arrivo risultati dal Laboratorio

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

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



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



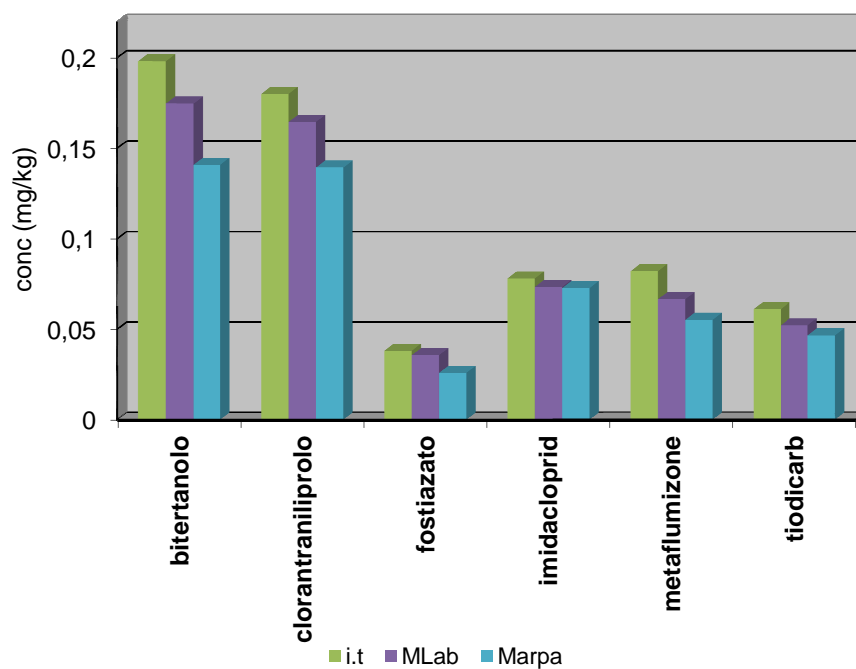
**Tabella 5: informazione dai laboratori**

Cod lab	Arrivo campione al laboratorio		Arrivo risultati dai laboratori			
	Data	stato	Data	gg	fest	tot
51	21 03 2017	ottimo	27 03 2017	6	2	4
53	21 03 2017	ottimo	28 03 2017	7	2	5
64	20 03 2017	ottimo	27 03 2017	7	2	5
76	21 03 2017	ottimo	23 03 2017	2	0	2
90	21 03 2017	ottimo	27 03 2017	6	2	4
93	20 03 2017	ottimo	24 03 2017	4	0	4
98	21 03 2017	ottimo	28 03 2017	7	2	5
100	21 03 2017	ottimo	28 03 2017	7	2	5
103	21 03 2017	ottimo	28 03 2017	7	2	5
125	21 03 2017	ottimo	03 04 2017	13	4	9
127	21 03 2017	ottimo	28 03 2017	7	2	5
151	21 03 2017	ottimo	28 03 2017	7	2	5
153	20 03 2017	ottimo	27 03 2017	7	2	5
162	21 03 2017	ottimo	28 03 2017	7	2	5
164	21 03 2017	buono	27 03 2017	6	2	4
201	20 03 2017	ottimo	24 03 2017	4	0	4
205	21 03 2017	ottimo	27 03 2017	6	2	4
207	20 03 2017	ottimo	24 03 2017	4	0	4
253	21 03 2017	ottimo	28 03 2017	7	2	5
275	20 03 2017	ottimo	27 03 2017	7	2	5
277	20 03 2017	ottimo	27 03 2017	7	2	5
299	20 03 2017	ottimo	27 03 2017	7	2	5
306	20 03 2017	ottimo	27 03 2017	7	2	5

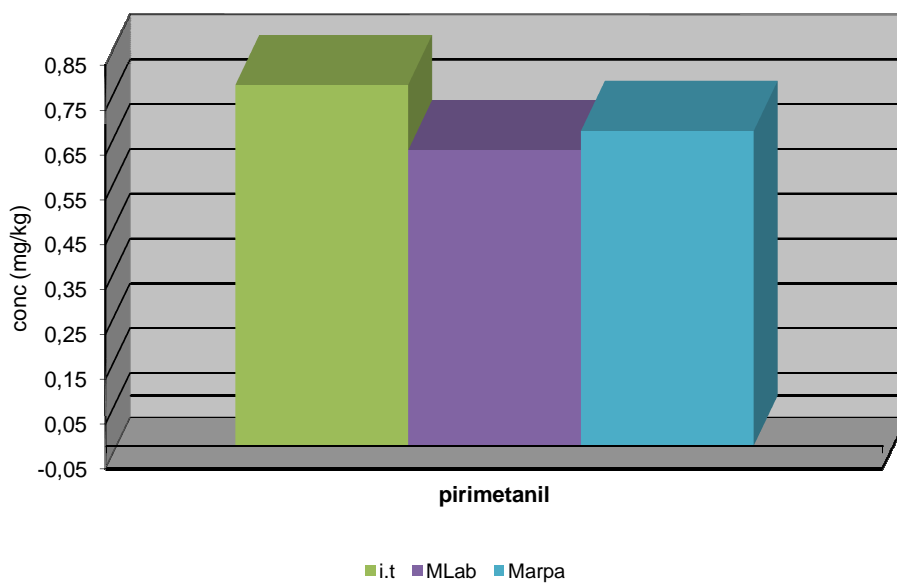
Cod lab	Arrivo campione al laboratorio		Arrivo risultati dai laboratori			
	Data	stato	Data	gg	fest	tot
313	21 03 2017	ottimo	25 03 2017	4	0	4
395	20 03 2017	ottimo	27 03 2017	7	2	5
415	20 03 2017	ottimo	27 03 2017	7	2	5
455	21 03 2017	ottimo	28 03 2017	7	2	5
462	21 03 2017	buono	22 03 2017	1	0	1
513	21 03 2017	ottimo	27 03 2017	6	2	4
528	21 03 2017	ottimo	27 03 2017	6	2	4
577	21 03 2017	ottimo	27 03 2017	6	2	4
585	21 03 2017	ottimo	28 03 2017	7	2	5
587	20 03 2017	ottimo	23 03 2017	3	0	3
593	20 03 2017	ottimo	23 03 2017	3	0	3
603	20 03 2017	ottimo	27 03 2017	7	2	5
626	21 03 2017	ottimo	28 03 2017	7	2	5
640	21 03 2017	ottimo	28 03 2017	7	2	5
654	20 03 2017	ottimo	24 03 2017	4	0	4
658	20 03 2017	ottimo	28 03 2017	8	2	6
661	20 03 2017	ottimo	27 03 2017	7	2	5
685	21 03 2017	ottimo	27 03 2017	6	2	4
695	22 03 2017	ottimo	27 03 2017	5	2	3
721	21 03 2017	ottimo	12 04 2017	22	6	16
731	21 03 2017	ottimo	29 03 2017	8	2	6
758	20 03 2017	ottimo	24 03 2017	4	0	4
797	20 03 2017	ottimo	27 03 2017	7	2	5

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

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



**Grafico 4: confronto medie e incremento teorico alte concentrazioni**



### 13. Verifica dell'omogeneità e della stabilità

Prima della spedizione ai laboratori, da parte dell'Ente che ha preparato il test è stata verificata l'omogeneità dei campioni. Su 10 campioni, scelti a caso sulla globalità, sono state eseguite, in doppio, le analisi delle sostanze attive oggetto del test.

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

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

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

**Tabella 6: verifica omogeneità**

Descrizione s.a.	bitertanolo	cloranttrniliprilo	foztiazato	imidacloprid	metaflumizone	pirimetanil	tiodicarb
incremento teorico (mg/kg)	0.198	0.180	0.036	0.078	0.078	0.805	0.061
Media ARPA ( $M_{ar\text{pae}}$ )	0.141	0.139	0.0258	0.0727	0.0551	0.702	0.0465
Mediana ( $m_{ar\text{pae}}$ )	0.139	0.143	0.0258	0.0729	0.0548	0.700	0.0468
num. misure (n)	20	20	20	20	20	20	20
gradi di libertà (gdl)	19	19	19	19	19	19	19
valore minimo ( $vm_{ar\text{pae}}$ )	0.127	0.119	0.0250	0.0690	0.0502	0.633	0.0444
valore massimo ( $VM_{ar\text{pae}}$ )	0.155	0.151	0.0265	0.0784	0.0623	0.811	0.0478
$ds_{ar\text{pae}}$	0.0082	0.0080	0.00049	0.0024	0.003	0.045	0.0010
dev. std. media ( $Sm_{ar\text{pae}}$ )	0.0018	0.0018	0.00011	0.00054	0.0006	0.0101	0.0002
Varianza	0.00007	0.00006	0.0000002	0.000006	0.000008	0.0020	0.000001
$CV_{ar\text{pae}}$	5.8	5.8	1.9	3.3	5.2	6.4	2.1
Accuratezza ( $Acc_{ar\text{pae}}$ )	-0.057	-0.041	-0.010	-0.005	-0.023	-0.103	-0.014
Precisione ( $P_{ar\text{pae}}$ )	0.0082	0.0080	0.0005	0.002	0.003	0.045	0.001
$L.F_{ar\text{pae}}$	0.0036	0.0035	0.0002	0.001	0.001	0.020	0.0004
err. Ass. it	-0.057	-0.041	-0.010	-0.005	-0.023	-0.103	-0.014
err. % it	-28.9	-22.6	-28.3	-6.9	-29.3	-12.8	-23.7

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

Test /sostanza attiva	Secondo lo schema del FAPAS	Secondo "Il Controllo di qualità" di G.Calaresu - B.C.I. n° 43/1996 S6
bitertanolo	0,0302	suff. omog.
cloranttrniliprilo	0,0300	suff. omog.
foztiazato	0,0072	suff. omog.
imidacloprid	0,0172	suff. omog.
metaflumizone	0,0136	suff. omog.
pirimetanil	0,1185	suff. omog.
tiodicarb	0,0118	suff. omog.

La sostanza attiva tiodicarb ha come metabolita la sostanza attiva metomil e la definizione legale di residuo fino al 06/05/2017 era "Metomil e tiodicarb (somma di metomil e tiodicarb, espressa in metomil)" secondo il regolamento 159/2010. Dal 07/05/2017, con l'entrata in vigore del regolamento 2016/1822, il metomil si esprime come "Metomil" ed il tiodicarb come "Tiodicarb".

I campioni del PT sono stati incrementati con tiodicarb ed all'analisi per la verifica dell'omogeneità si rilevano tracce di metomil al di sotto del limite di quantificazione, così pure qualche laboratorio indica quantità di metomil prossime a 0.01 mg/kg.

I partecipanti che hanno ottenuto un risultato non soddisfacente in termini di z-score per tiodicarb hanno sovrastimato il risultato. Si ritiene pertanto di non dover escludere la sostanza attiva dal trattamento statistico.

**Tabella 8: verifica stabilità A**

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 2 1a analisi campione 3	giorno 2 2a analisi campione 4	MEDIA 2	(M2-M1)/ M1	%	rif: Rapporti ISTISAN 97/24
bitertanolo	0.140	0.144	0.142	0.146	0.136	0.141	-0.0041	0.4	15
clorantraniliprololo	0.147	0.151	0.149	0.138	0.144	0.141	-0.0496	5.0	15
fostiazato	0.0257	0.0261	0.0259	0.0261	0.0254	0.0258	-0.0057	0.6	21
imidacloprid	0.0732	0.0743	0.0738	0.0696	0.0756	0.0726	-0.0160	1.6	21
metaflumizone	0.0529	0.0549	0.0539	0.0543	0.0535	0.0539	0.000	0.0	21
pirimetanil	0.694	0.706	0.700	0.749	0.645	0.697	-0.0037	0.4	15
tiodicarb	0.0464	0.0468	0.0466	0.0477	0.0451	0.0464	-0.0035	0.3	21

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

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

**Tabella 9: verifica stabilità B**

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 2 1a analisi campione 5	giorno 2 2a analisi campione 6	MEDIA 2	(M2-M1)/ M1	%	rif: Rapporti ISTISAN 97/24
bitertanolo	0.140	0.144	0.142	0.155	0.144	0.149	0.0525	0.140	15
clorantraniliprololo	0.147	0.151	0.149	0.143	0.145	0.144	-0.0294	0.147	15
fostiazato	0.0257	0.0261	0.0259	0.0263	0.0265	0.0264	0.0184	0.0257	21
imidacloprid	0.0732	0.0743	0.0738	0.0754	0.0729	0.0742	0.0051	0.0732	21
metaflumizone	0.0529	0.0549	0.0539	0.0575	0.0528	0.0551	0.023	0.0529	21
pirimetanil	0.694	0.706	0.700	0.747	0.722	0.734	0.0495	0.694	15
tiodicarb	0.0464	0.0468	0.0466	0.0475	0.0470	0.0473	0.0148	0.0464	21

Nota: giorno 1 = giorno della spedizione

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

Tabella 10: risultati dai laboratori

Descrizione p.a. <i>incremento teorico (mg/kg)</i>	bitertanolo <i>0.198</i>	clorantraniliprololo <i>0.180</i>	fostiazato <i>0.036</i>	imidacloprid <i>0.078</i>	metaflumizone <i>0.078</i>	pirimetanil <i>0.805</i>	tiodicarb <i>0.061</i>
51	0,119	0,168	0,034	0,081	0,071	0,697	0,042
53	0,148	0,154	0,035	0,067	0,066	0,738	0,045
64	0,160	0,144	0,0261	0,0642	0,0700	0,700	0,0409
76	0,141	0,144	0,0500	0,0810	ND	0,0640	0,0510
90	0,167	0,162	0,036	0,075	0,055	0,665	0,063
93	0,190	0,165	0,044	0,075	0,073	0,759	0,045
98	0,138	0,150	0,037	0,070	0,058	0,685	0,045
100	0,145	0,163	0,0290	0,0670	0,0440	0,739	0,0390
103	0,160	ND	ND	0,046	ND	0,400	ND
125	1,110	ND	ND	0,068	ND	0,753	ND
127	0,155	0,164	0,034	0,071	0,057	0,724	0,043
151	0,12	0,14	0,032	0,059	0,052	0,71	0,044
153	0,143	0,146	0,030	0,073	0,068	0,687	0,050
162	0,137	0,159	0,042	0,074	0,051	0,689	0,043
164	ND	0,172	0,041	0,079	0,077	0,848	0,050
201	0,15	0,16	0,035	0,075	0,072	0,68	0,045
205	0,160	0,163	0,031	0,080	0,070	0,605	0,045
207	0,144	0,147	0,0352	0,0651	0,0644	0,715	0,0432
253	0,144	0,186	0,025	0,081	0,066	0,620	0,062
275	0,14	0,16	0,035	0,072	0,066	0,68	0,043
277	0,133	0,140	0,032	0,070	0,060	0,685	0,038
299	0,172	0,168	ND	0,075	0,069	0,735	ND
306	0,167	0,162	0,036	0,071	0,073	0,713	0,047
313	0,140	0,170	0,034	0,068	0,042	0,740	0,042
395	ND	ND	ND	0,080	0,071	0,603	0,061
415	0,152	0,152	0,035	0,076	0,078	0,630	0,044
455	0,15	ND	ND	0,085	ND	0,65	0,042
462	0,171	0,175	0,0394	0,0784	0,0750	0,657	0,0743
513	0,170	0,170	0,070	0,074	0,064	0,650	0,038
528	0,164	0,325	0,022	0,053	ND	0,505	0,112
577	ND	0,146	ND	0,0672	0,0462	0,495	0,0534
585	0,150	0,160	0,035	0,075	0,072	0,675	0,044
587	0,195	0,147	ND	0,089	0,086	0,650	0,080
593	0,18	0,15	0,043	0,086	0,074	0,71	0,054
603	0,155	0,160	0,0360	0,0800	0,0650	0,736	0,0420
626	0,17	0,15	0,029	0,091	0,076	0,57	0,06
640	0,132	0,145	0,0352	0,0701	0,0650	0,694	0,0473
654	0,18	0,18	0,04	0,08	0,09	0,75	0,05
658	0,145	0,153	0,0374	0,0695	0,0695	0,669	0,0485
661	0,15	0,15	0,034	0,075	0,078	0,65	0,040
685	0,160	0,165	0,038	0,088	0,073	0,590	0,050
695	0,130	0,153	ND	0,065	0,050	0,671	0,046
721	0,142	0,148	0,035	0,077	0,078	0,706	0,046
731	0,148	0,280	0,022	0,051	0,056	0,610	0,145
758	0,136	0,160	0,035	0,075	0,060	0,720	0,045
797	0,145	0,150	0,032	0,08	0,075	0,70	0,05

**Tabella 11: valori errori grossolani**

<i>parametri</i>	<i>concentrazione (mg/kg)</i>	<i>codice lab</i>
bitertanolo	1.110	125
pirimetanil	0.0640	76

**Tabella 12: statistica risultati tal quali ricevuti dai laboratori**

<i>Statistica</i> <i>i.t. (mg/kg)</i>	<i>bitertanolo</i> <i>0.198</i>	<i>clorantprilipolo</i> <i>0.180</i>	<i>fosfiazato</i> <i>0.036</i>	<i>imidacloprid</i> <i>0.078</i>	<i>metaflumizone</i> <i>0.078</i>	<i>pirimetanil</i> <i>0.805</i>	<i>tiodicarb</i> <i>0.061</i>
Media Robusta	0.153	0.158	0.0350	0.0739	0.0667	0.677	0.0477
Mediana (m <sub>Lab</sub> )	0.150	0.160	0.0350	0.0750	0.0690	0.685	0.0450
num. misure (n)	43	42	38	46	41	46	43
gradi di libertà (gdl)	42	41	37	45	40	45	42
n° lab. con nr	0	0	0	0	0	0	0
n° lab. con nd	3	4	8	0	5	0	3
n° lab. con np	0	0	0	0	0	0	0
valore minimo (vm <sub>Lab</sub> )	0.119	0.140	0.0220	0.0460	0.0420	0.0640	0.0380
valore massimo (VM <sub>Lab</sub> )	1.110	0.325	0.0700	0.0910	0.0900	0.848	0.145
ds robusta	0.0175	0.0124	0.00516	0.00796	0.0107	0.0610	0.00732
std dev 25%	0.0381	0.0395	0.00874	0.0185	0.0167	0.169	0.0119
ds <sub>Lab</sub>	0.147	0.0334	0.00805	0.00929	0.0109	0.117	0.0196
dev. std. media (Sm <sub>Lab</sub> )	0.0224	0.00516	0.00131	0.00137	0.00170	0.0173	0.00298
Varianza	0.022	0.0011	0.000065	0.000086	0.00012	0.014	0.00038
CV <sub>Lab</sub>	96.4	21.1	23.0	12.6	16.3	17.4	41.0
Accuratezza (Acc <sub>Lab</sub> )	-0.045	-0.022	-0.0010	-0.0041	-0.011	-0.13	-0.013
Precisione (P <sub>Lab</sub> )	0.15	0.033	0.0080	0.0093	0.011	0.12	0.020
err. ass. (M <sub>Lab</sub> -it)	-0.045	-0.022	-0.0010	-0.0041	-0.011	-0.13	-0.013
err. % it	-22.9	-12.1	-2.9	-5.2	-14.4	-15.9	-21.8

**Tabella 13: statistica risultati dopo l'eliminazione dei dati grossolani**

<i>Statistica</i> <i>i.t. (mg/kg)</i>	<i>bitertanolo</i> <i>0.198</i>	<i>clorantprilipolo</i> <i>0.180</i>	<i>fosfiazato</i> <i>0.036</i>	<i>imidacloprid</i> <i>0.078</i>	<i>metaflumizone</i> <i>0.078</i>	<i>pirimetanil</i> <i>0.805</i>	<i>tiodicarb</i> <i>0.061</i>
Media Robusta	0,153	0,158	0,0350	0,0739	0,0667	0,679	0,0477
Mediana (m <sub>Lab</sub> )	0,150	0,160	0,0350	0,0750	0,0690	0,685	0,0450
num. misure (n)	42	42	38	46	41	45	43
gradi di libertà (gdl)	41	41	37	45	40	44	42
n° lab. con nr	0	0	0	0	0	0	0
n° lab. con nd	3	4	8	0	5	0	3
n° lab. con np	0	0	0	0	0	0	0
valore minimo (vm <sub>Lab</sub> )	0,119	0,140	0,0220	0,0460	0,0420	0,4000	0,0380
valore massimo (VM <sub>Lab</sub> )	0,195	0,325	0,0700	0,0910	0,0900	0,848	0,145
ds robusta	0,0175	0,0124	0,00516	0,00796	0,0107	0,0583	0,00732
std dev 25%	0,0381	0,0395	0,00874	0,0185	0,0167	0,170	0,0119
ds <sub>Lab</sub>	0,017	0,0334	0,00805	0,00929	0,0109	0,077	0,0196
dev. std. media (Sm <sub>Lab</sub> )	0,0026	0,00516	0,00131	0,00137	0,00170	0,0114	0,00298
Varianza	0,000	0,0011	0,000065	0,000086	0,00012	0,006	0,00038
CV <sub>Lab</sub>	11,3	21,1	23,0	12,6	16,3	11,3	41,0
Accuratezza (Acc <sub>Lab</sub> )	-0,045	-0,022	-0,0010	-0,0041	-0,011	-0,13	-0,013
Precisione (P <sub>Lab</sub> )	0,02	0,033	0,0080	0,0093	0,011	0,08	0,020
err. ass. (M <sub>Lab</sub> -it)	-0,045	-0,022	-0,0010	-0,0041	-0,011	-0,13	-0,013
err. % it	-22,9	-12,1	-2,9	-5,2	-14,4	-15,6	-21,8



## Analisi statistica dei dati per parametro

Tabella 14: risultati bitertanolo

codice laboratorio	bitertanolo
51	0,119
53	0,148
64	0,160
76	0,141
90	0,167
93	0,190
98	0,138
100	0,145
103	0,160
125	1,110
127	0,155
151	0,12
153	0,143
162	0,137
164	ND
201	0,15
205	0,160
207	0,144
253	0,144
275	0,14
277	0,133
299	0,172
306	0,167
313	0,140
395	ND
415	0,152
455	0,15
462	0,171
513	0,170
528	0,164
577	ND
585	0,150
587	0,195
593	0,18
603	0,155
626	0,17
640	0,132
654	0,18
658	0,145
661	0,15
685	0,160
695	0,130
721	0,142
731	0,148
758	0,136
797	0,145

Grafico 5: bitertanolo

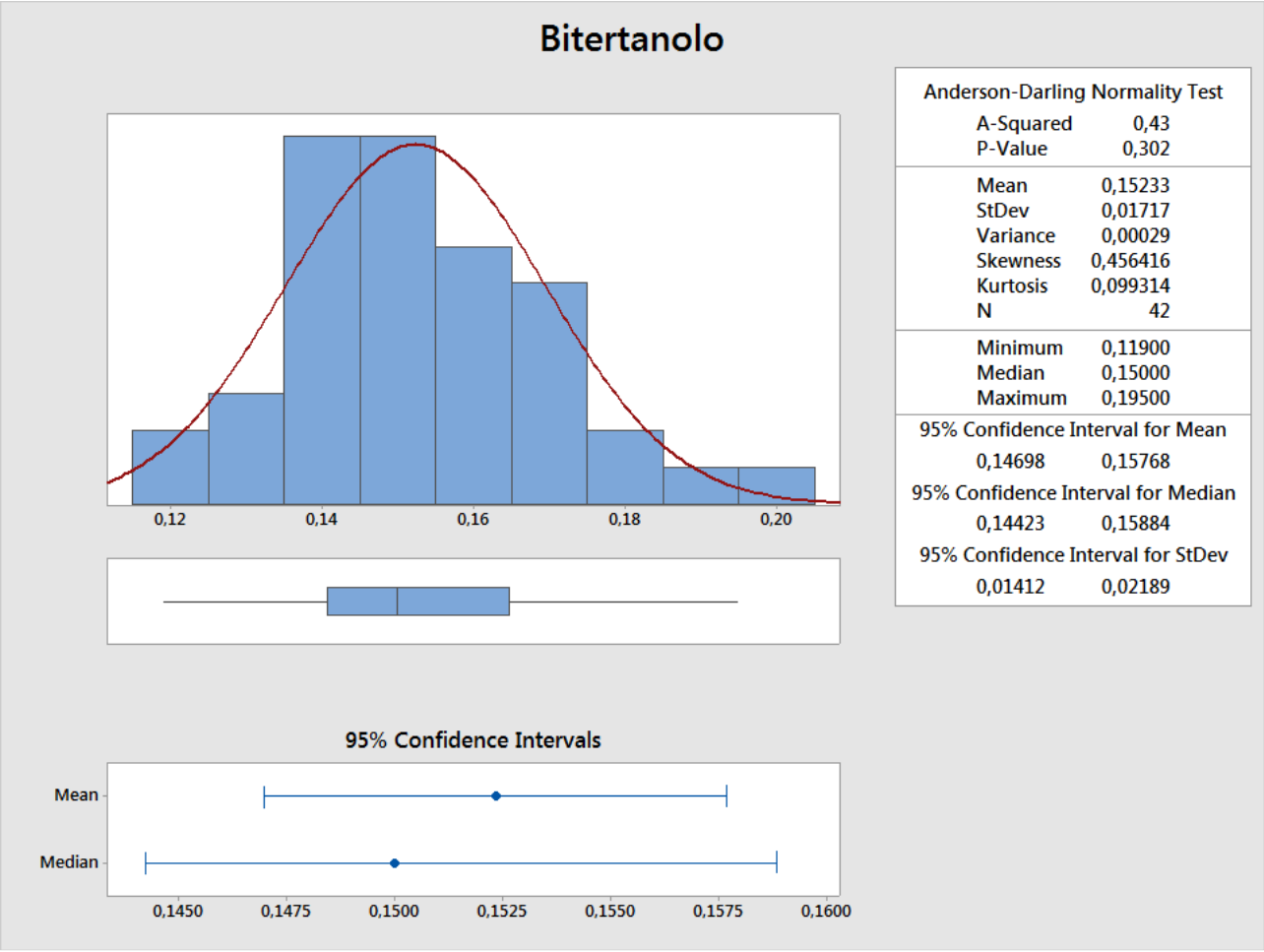
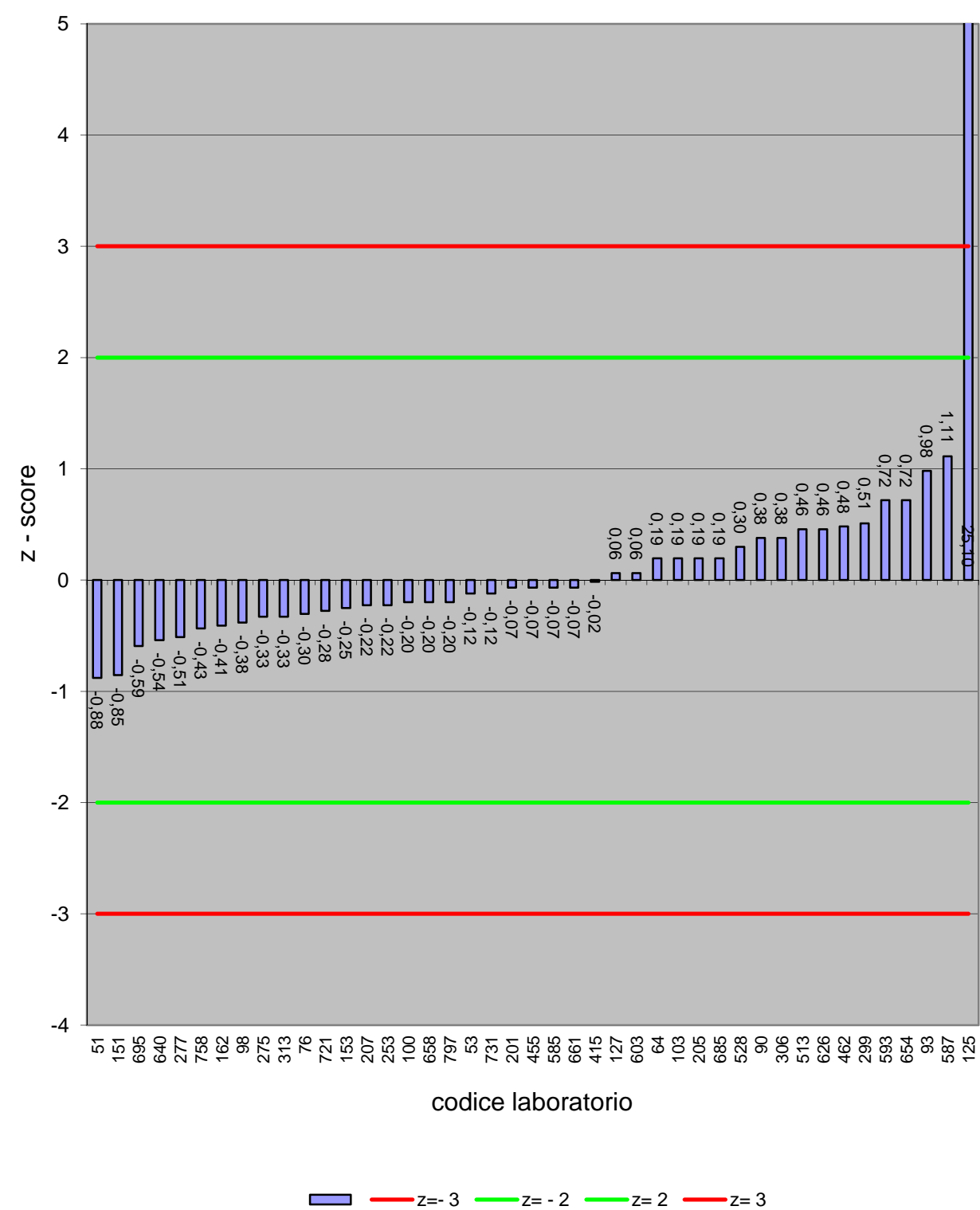


Grafico 6: bitertanolo - z-score



**Tabella 15: risultati clorantranilipolo**

<b>codice laboratorio</b>	<b>clorantranilipolo</b>
51	0,168
53	0,154
64	0,144
76	0,144
90	0,162
93	0,165
98	0,150
100	0,163
103	ND
125	ND
127	0,164
151	0,14
153	0,146
162	0,159
164	0,172
201	0,16
205	0,163
207	0,147
253	0,186
275	0,16
277	0,140
299	0,168
306	0,162
313	0,170
395	ND
415	0,152
455	ND
462	0,175
513	0,170
528	0,325
577	0,146
585	0,160
587	0,147
593	0,15
603	0,160
626	0,15
640	0,145
654	0,18
658	0,153
661	0,15
685	0,165
695	0,153
721	0,148
731	0,280
758	0,160
797	0,150

Grafico 7: clorantraniliprola

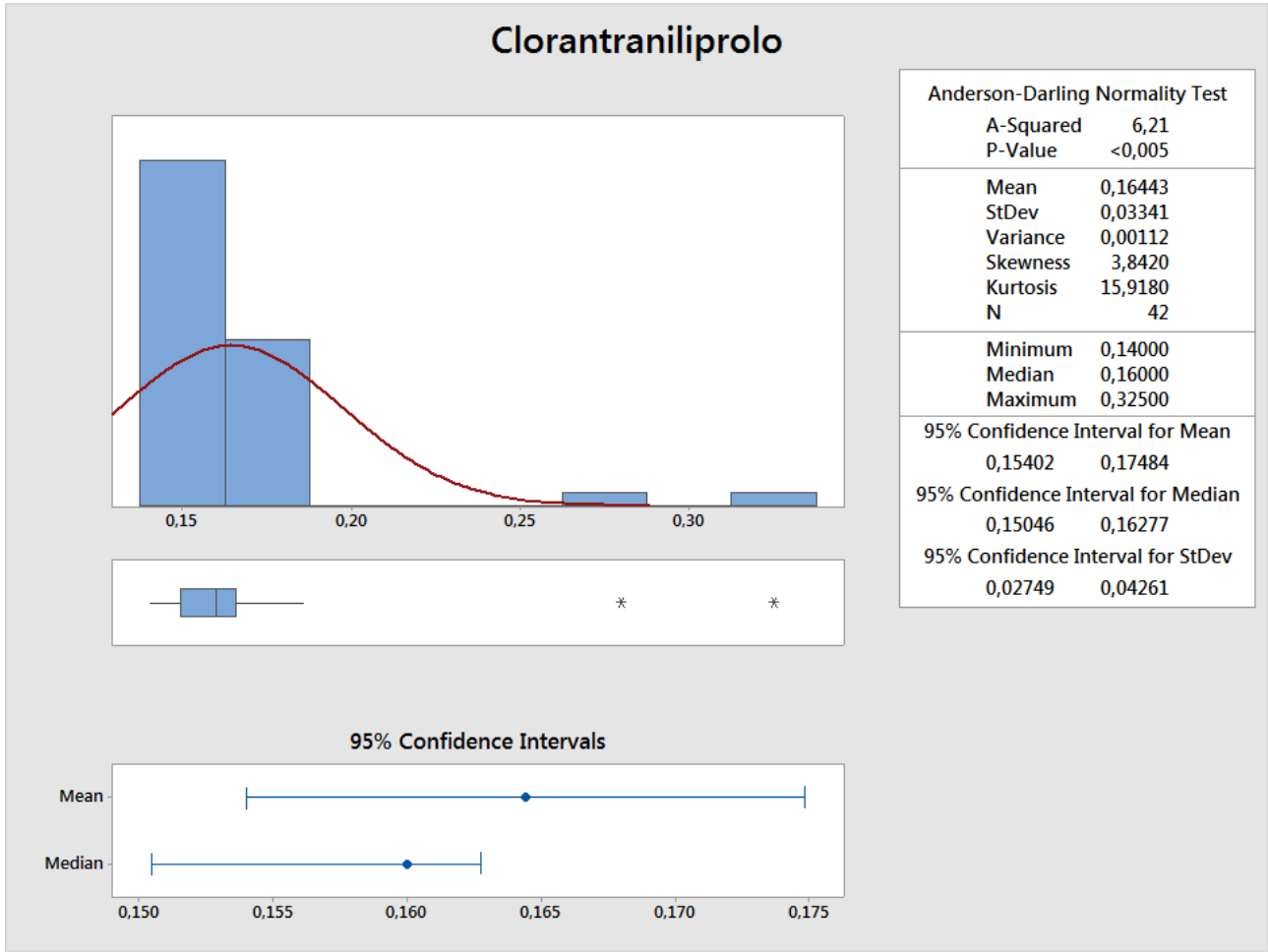
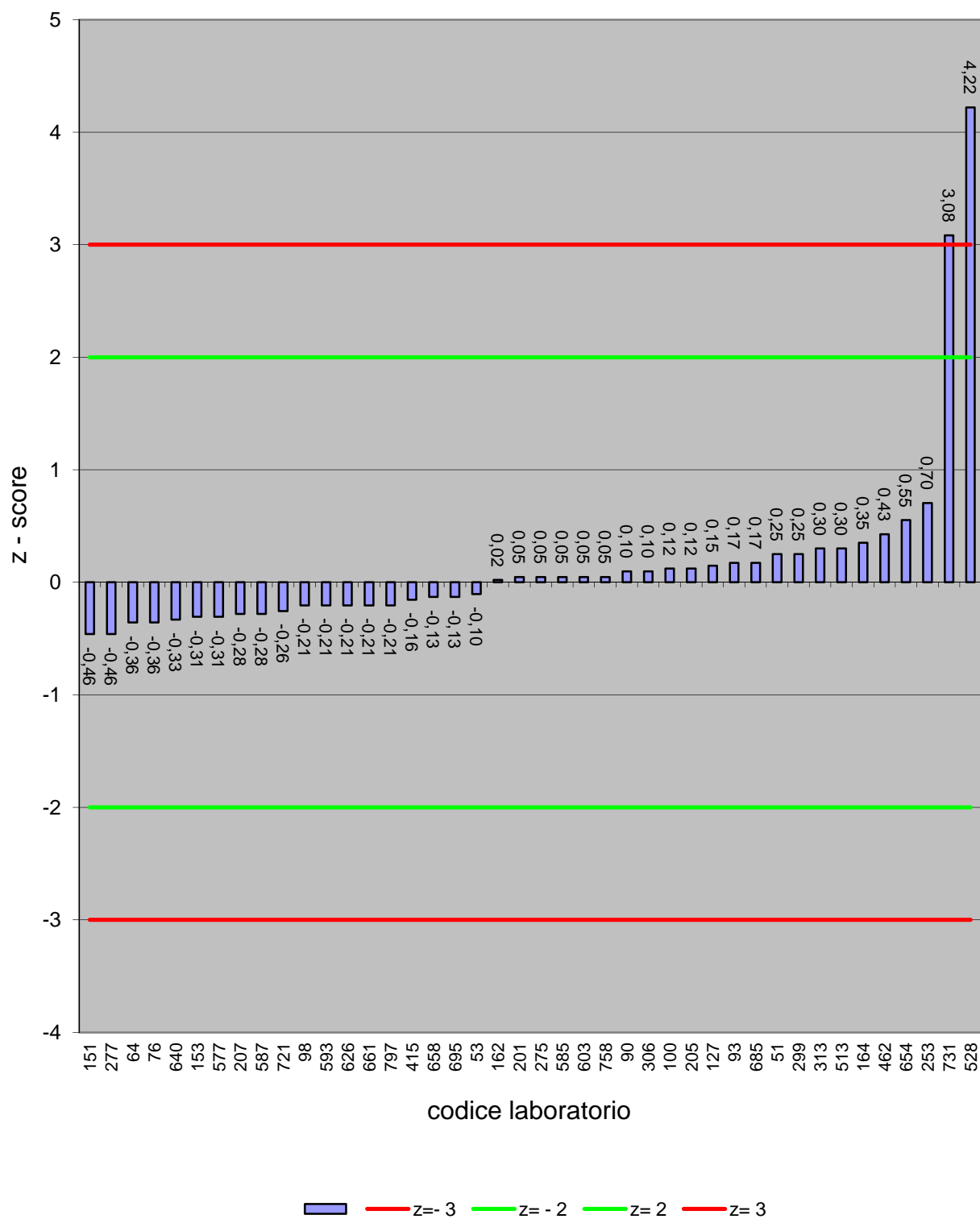


Grafico 8: clorantraniliprololo - z-score



**Tabella 16: risultati fostiazato**

<b>codice laboratorio</b>	<b>fostiazato</b>
51	0,034
53	0,035
64	0,0261
76	0,0500
90	0,036
93	0,044
98	0,037
100	0,0290
103	ND
125	ND
127	0,034
151	0,032
153	0,030
162	0,042
164	0,041
201	0,035
205	0,031
207	0,0352
253	0,025
275	0,035
277	0,032
299	ND
306	0,036
313	0,034
395	ND
415	0,035
455	ND
462	0,0394
513	0,070
528	0,022
577	ND
585	0,035
587	ND
593	0,043
603	0,0360
626	0,029
640	0,0352
654	0,04
658	0,0374
661	0,034
685	0,038
695	ND
721	0,035
731	0,022
758	0,035
797	0,032

Grafico 9: fostiazato

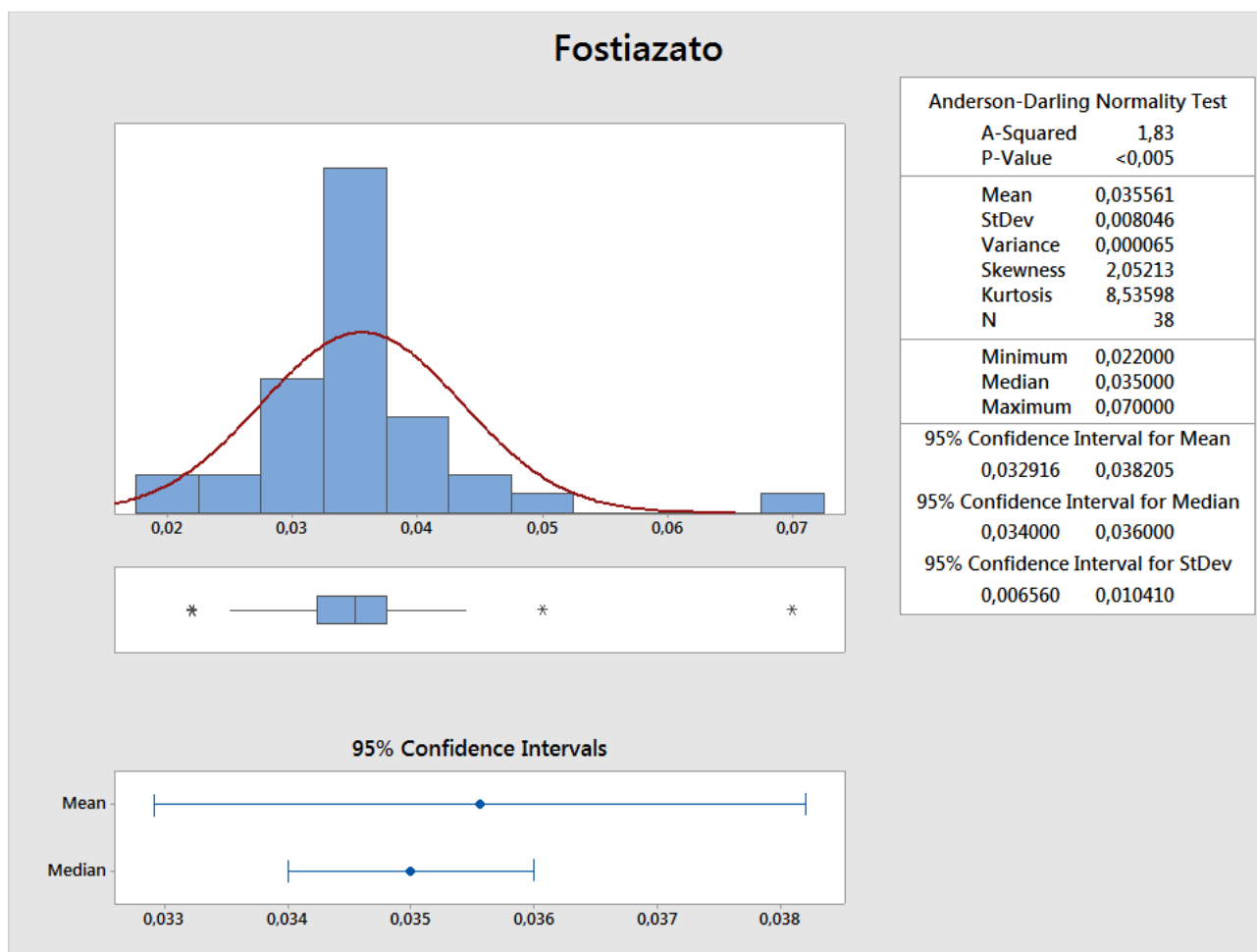
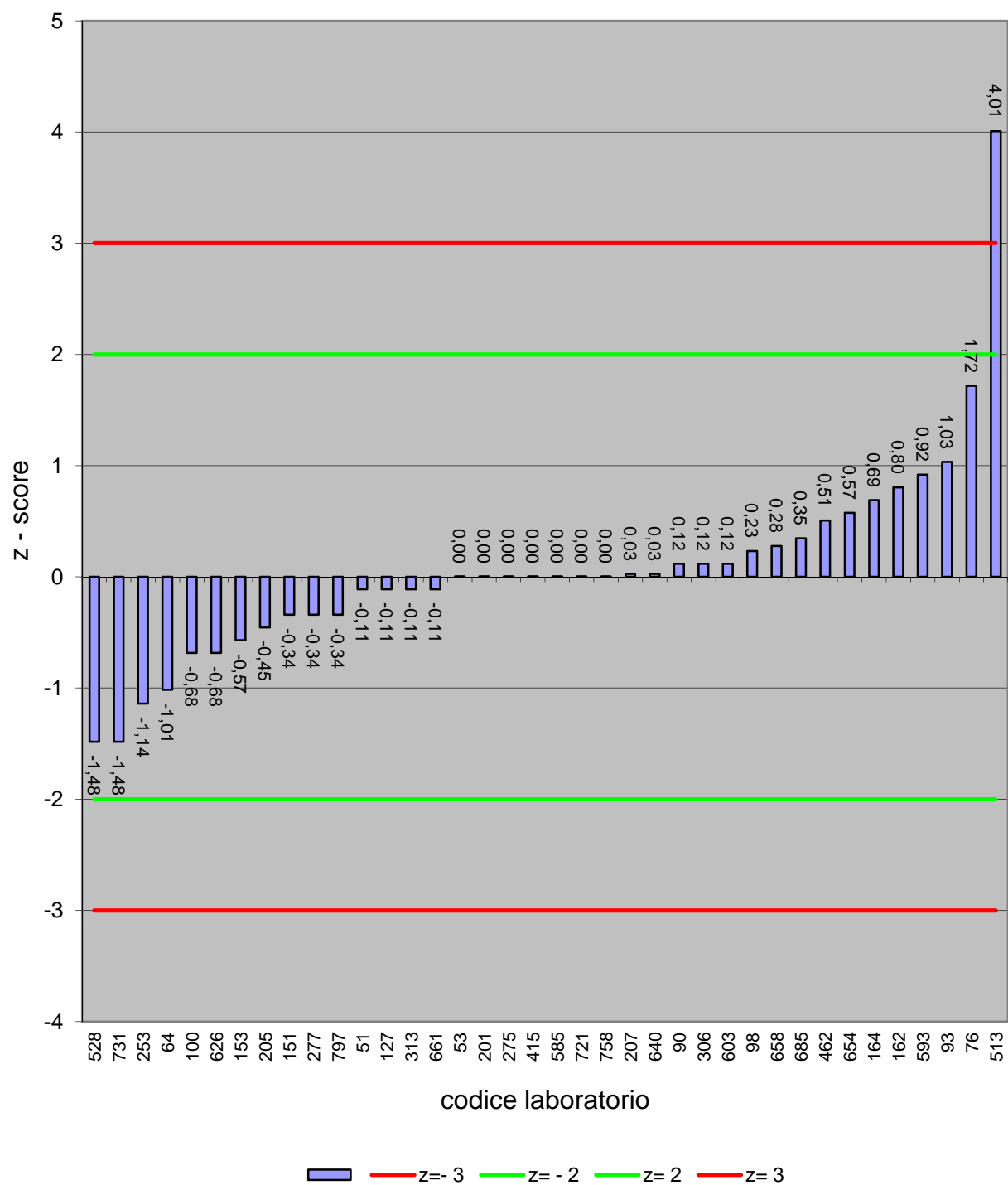




Grafico 10: fostiazato - z-score



**Tabella 17: risultati imidacloprid**

<b>codice laboratorio</b>	<b>imidacloprid</b>
51	0,081
53	0,067
64	0,0642
76	0,0810
90	0,075
93	0,075
98	0,070
100	0,0670
103	0,046
125	0,068
127	0,071
151	0,059
153	0,073
162	0,074
164	0,079
201	0,075
205	0,080
207	0,0651
253	0,081
275	0,072
277	0,070
299	0,075
306	0,071
313	0,068
395	0,080
415	0,076
455	0,085
462	0,0784
513	0,074
528	0,053
577	0,0672
585	0,075
587	0,089
593	0,086
603	0,0800
626	0,091
640	0,0701
654	0,08
658	0,0695
661	0,075
685	0,088
695	0,065
721	0,077
731	0,051
758	0,075
797	0,08

Grafico 11: imidacloprid

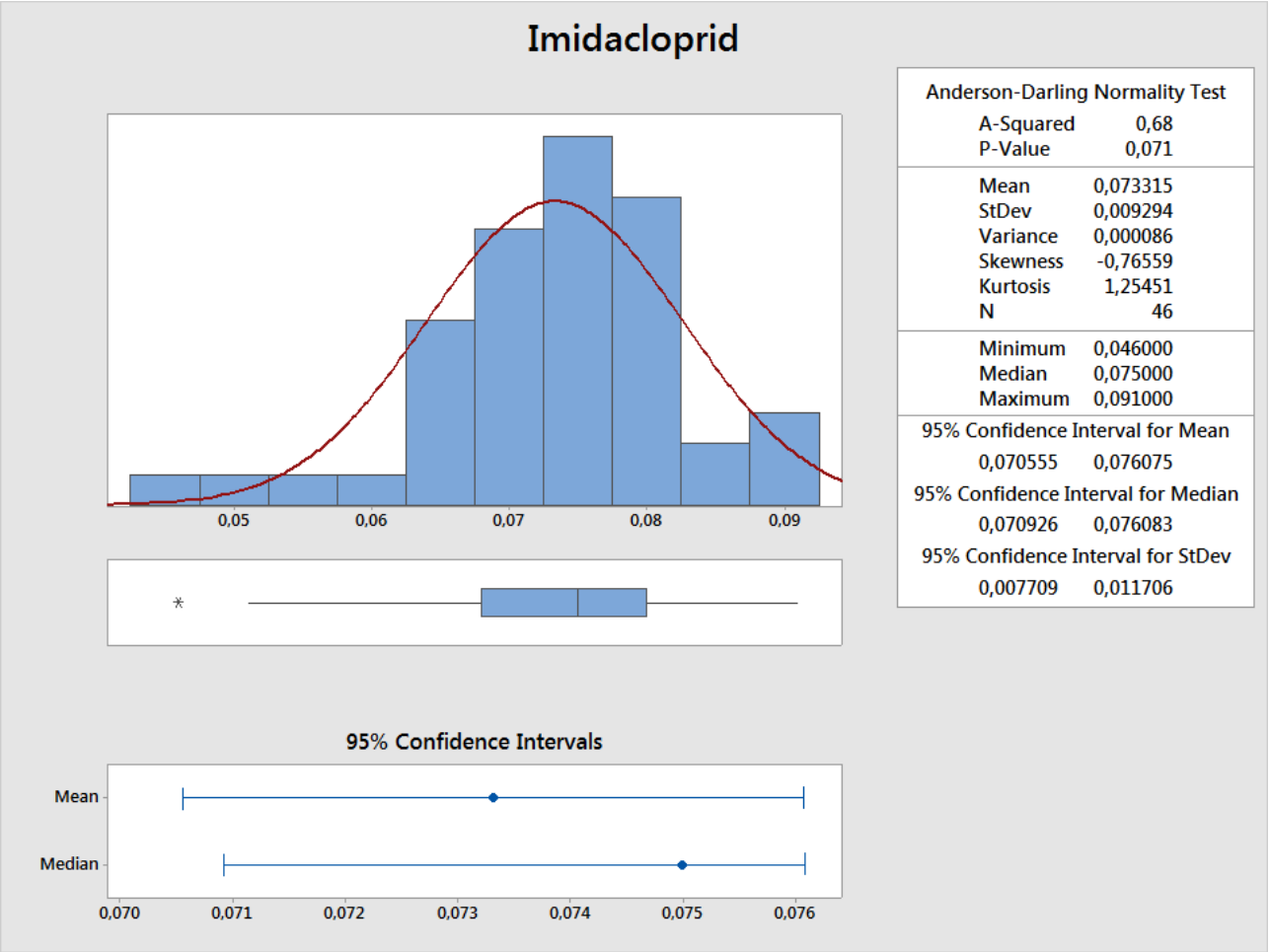
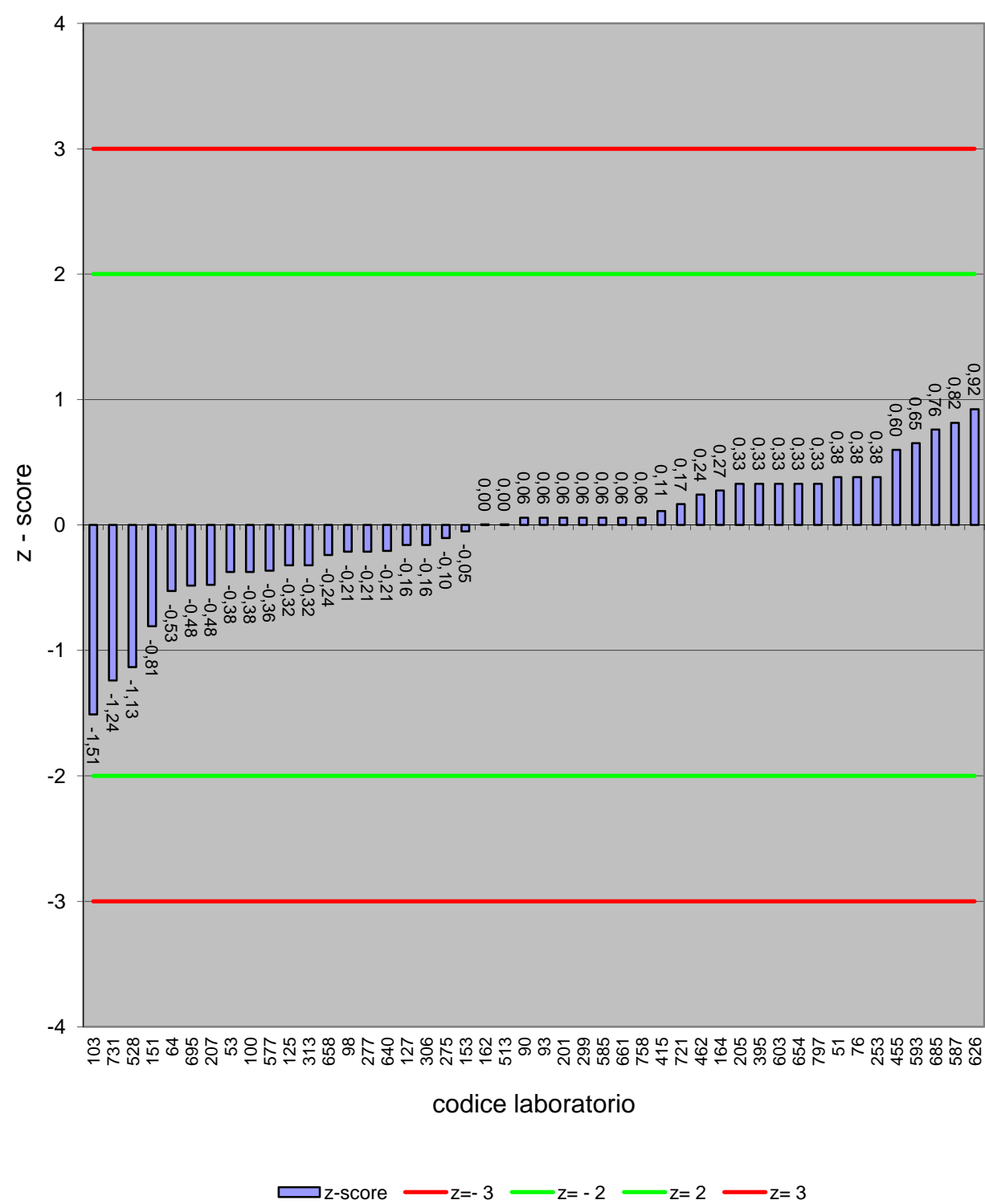


Grafico 12: imidacloprid - z-score



**Tabella 18: risultati metaflumizone**

<b>codice laboratorio</b>	<b>metaflumizone</b>
51	0,071
53	0,066
64	0,0700
76	ND
90	0,055
93	0,073
98	0,058
100	0,0440
103	ND
125	ND
127	0,057
151	0,052
153	0,068
162	0,051
164	0,077
201	0,072
205	0,070
207	0,0644
253	0,066
275	0,066
277	0,060
299	0,069
306	0,073
313	0,042
395	0,071
415	0,078
455	ND
462	0,0750
513	0,064
528	ND
577	0,0462
585	0,072
587	0,086
593	0,074
603	0,0650
626	0,076
640	0,0650
654	0,09
658	0,0695
661	0,078
685	0,073
695	0,050
721	0,078
731	0,056
758	0,060
797	0,075

Grafico 13: metaflumizone

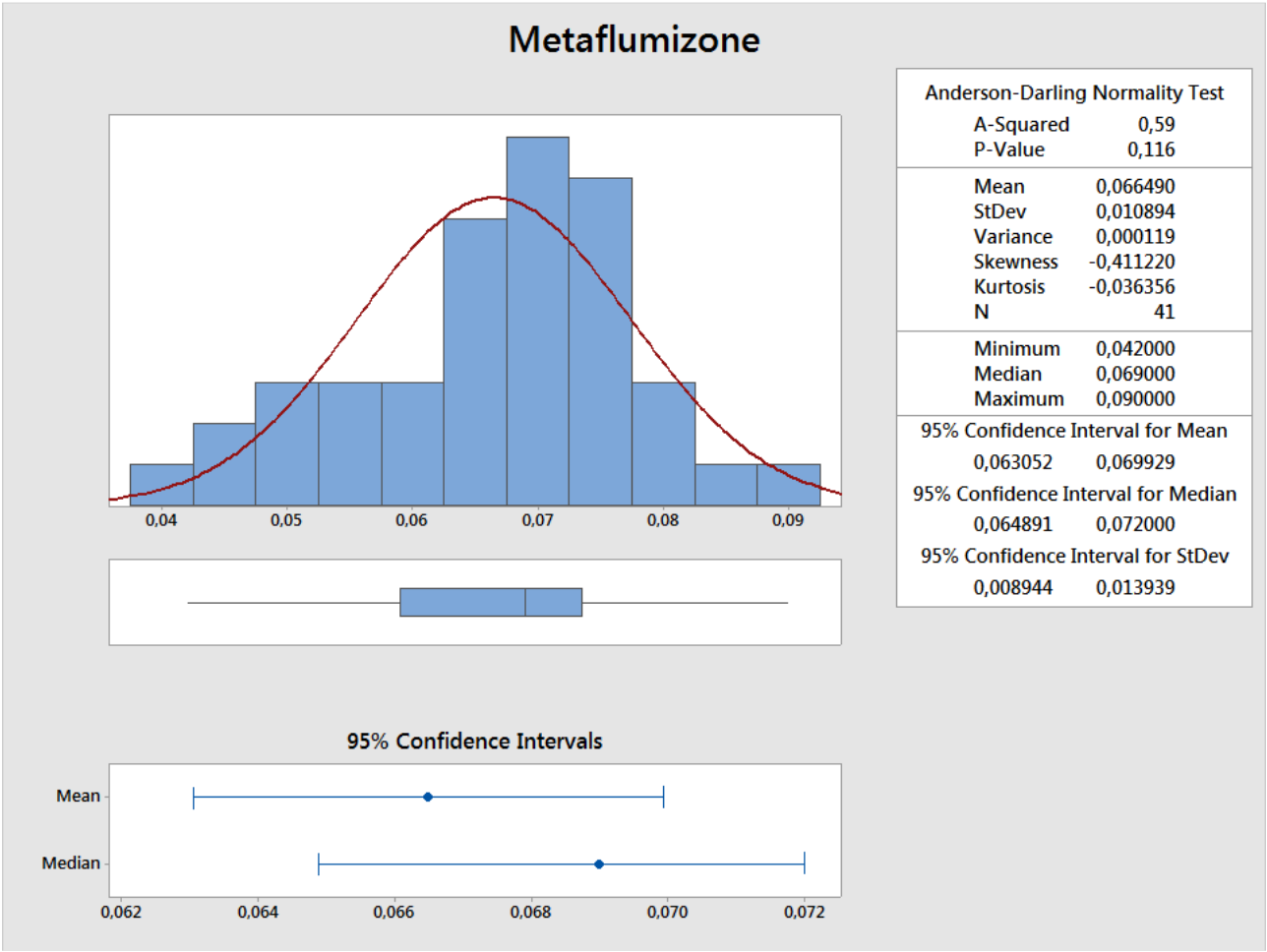
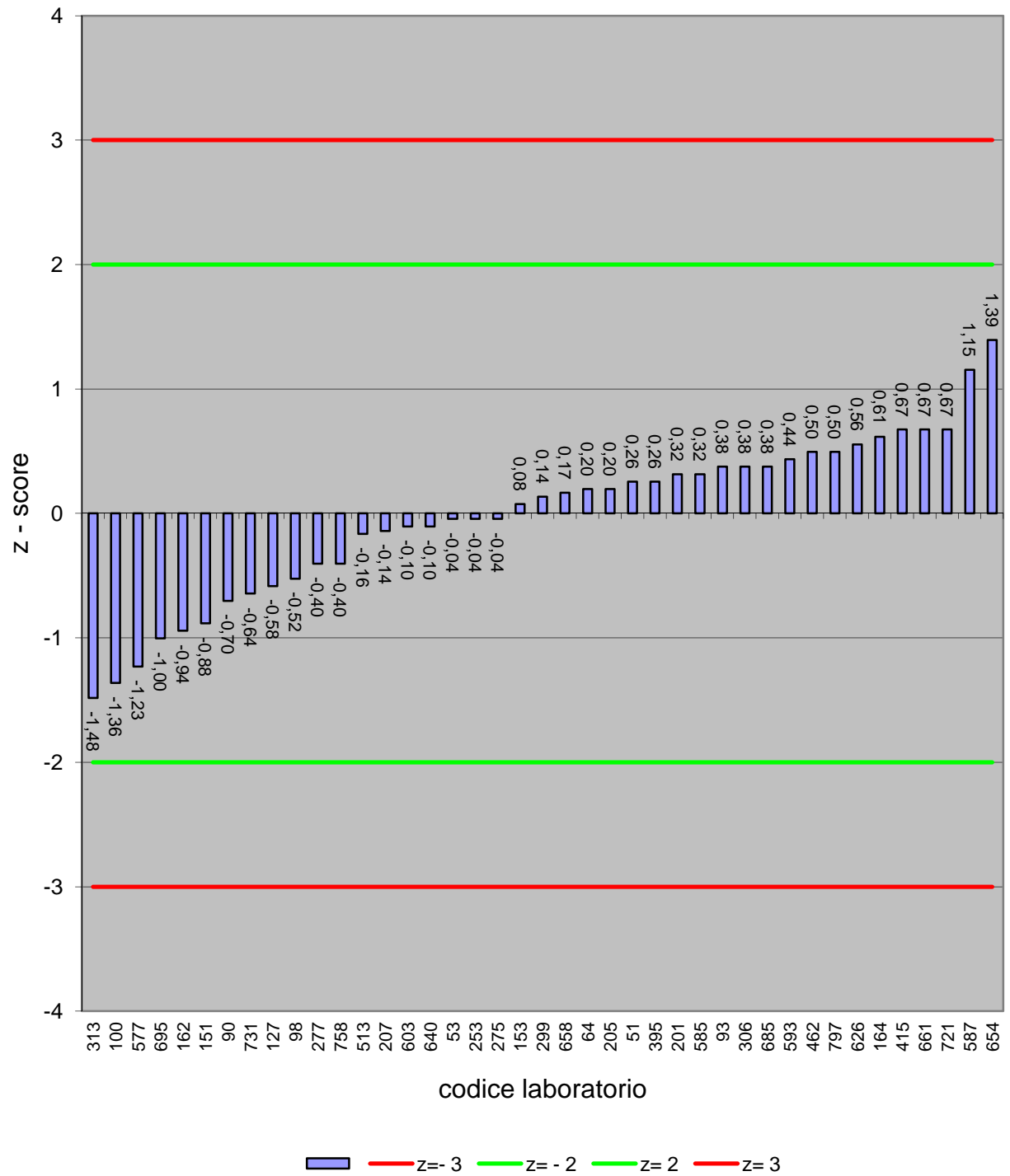


Grafico 14: metaflumizone - z-score



**Tabella 19: risultati pirimetanil**

<b>codice laboratorio</b>	<b>pirimetanil</b>
51	0,697
53	0,738
64	0,700
76	0,0640
90	0,665
93	0,759
98	0,685
100	0,739
103	0,400
125	0,753
127	0,724
151	0,71
153	0,687
162	0,689
164	0,848
201	0,68
205	0,605
207	0,715
253	0,620
275	0,68
277	0,685
299	0,735
306	0,713
313	0,740
395	0,603
415	0,630
455	0,65
462	0,657
513	0,650
528	0,505
577	0,495
585	0,675
587	0,650
593	0,71
603	0,736
626	0,57
640	0,694
654	0,75
658	0,669
661	0,65
685	0,590
695	0,671
721	0,706
731	0,610
758	0,720
797	0,70



Grafico 15: pirimetanil

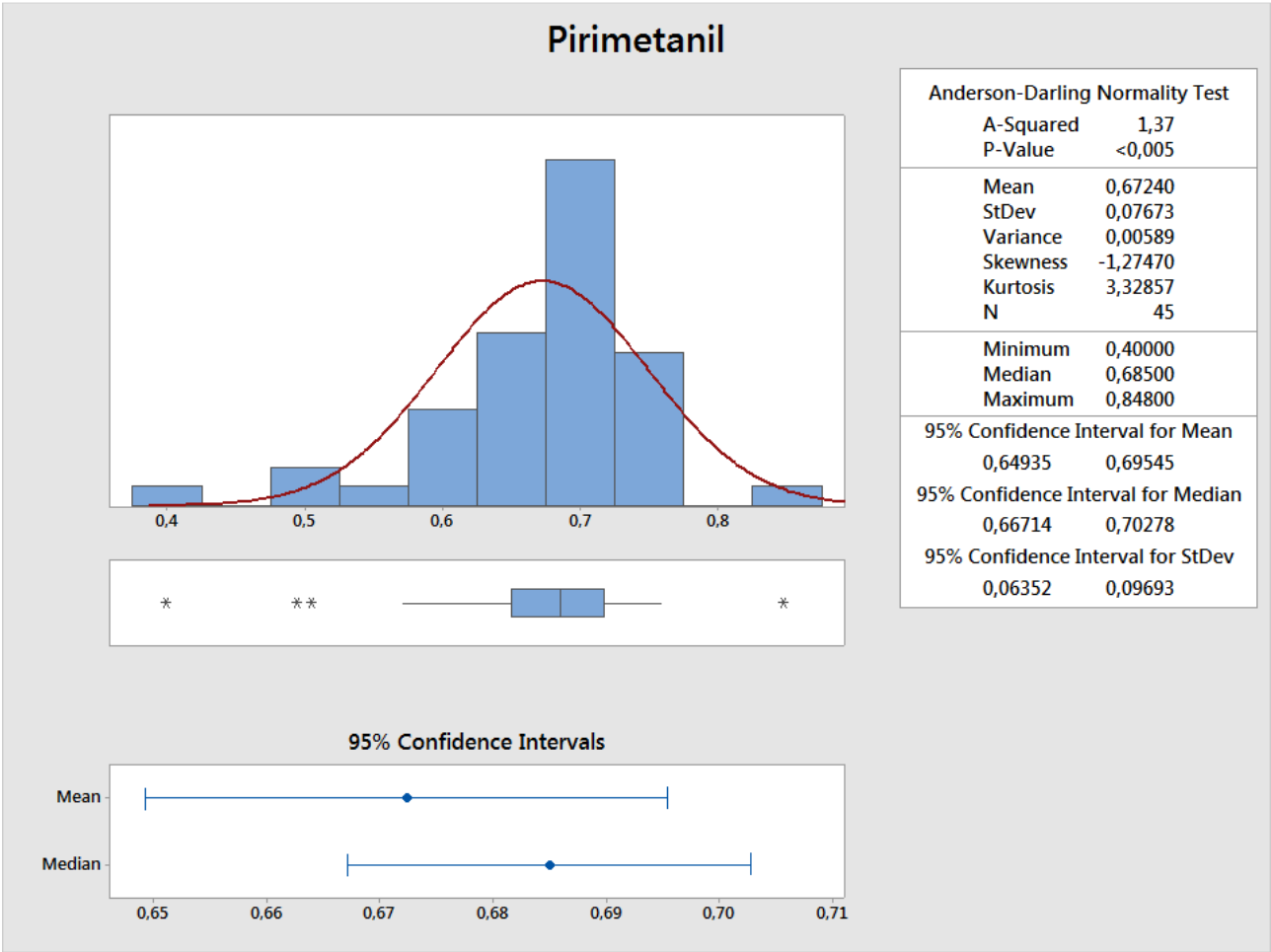
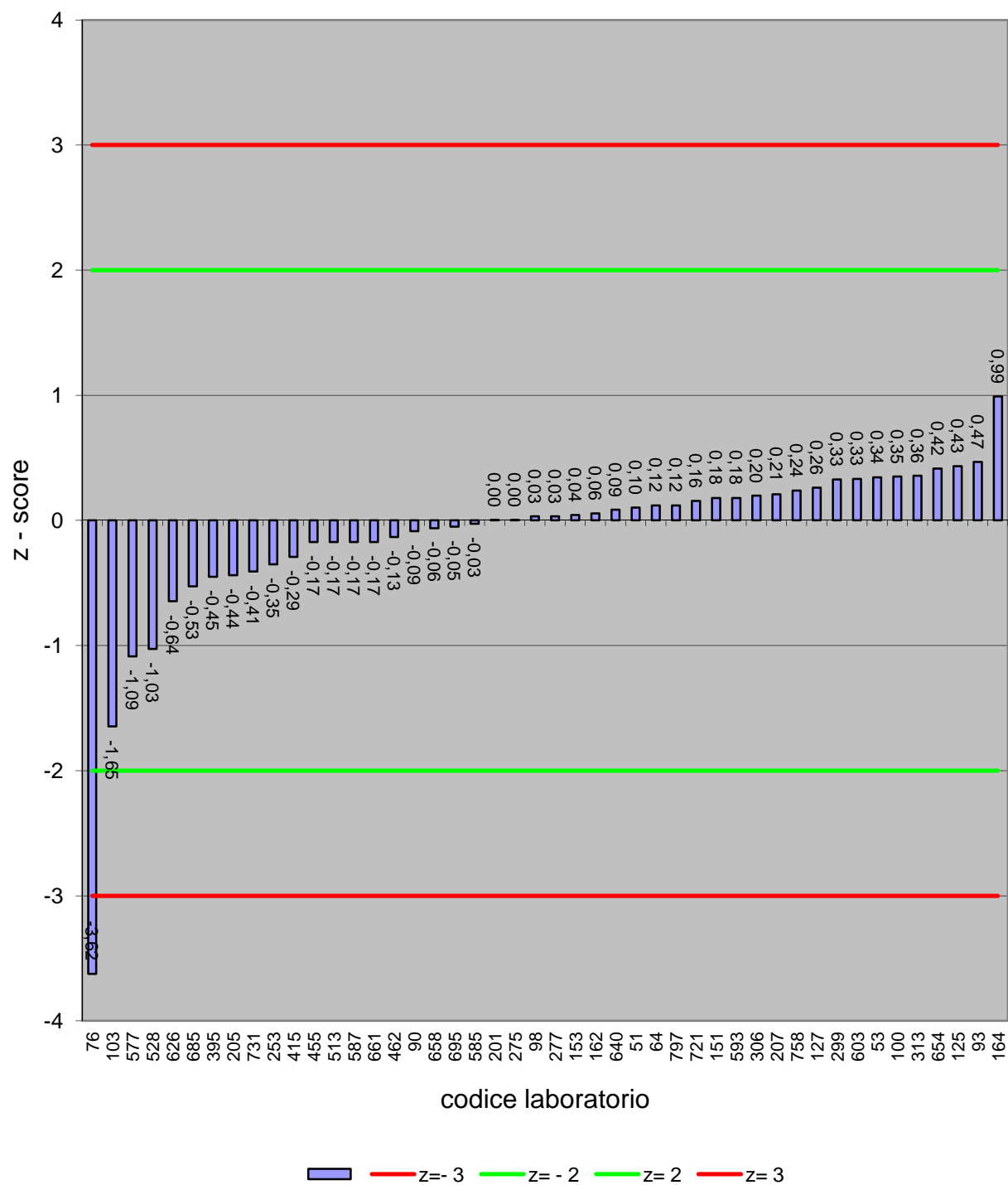


Grafico 16: pirimetanil - z-score



**Tabella 20: risultati tiodicarb**

<b>codice laboratorio</b>	<b>tiodicarb</b>
51	0,042
53	0,045
64	0,0409
76	0,0510
90	0,063
93	0,045
98	0,045
100	0,0390
103	ND
125	ND
127	0,043
151	0,044
153	0,050
162	0,043
164	0,050
201	0,045
205	0,045
207	0,0432
253	0,062
275	0,043
277	0,038
299	ND
306	0,047
313	0,042
395	0,061
415	0,044
455	0,042
462	0,0743
513	0,038
528	0,112
577	0,0534
585	0,044
587	0,080
593	0,054
603	0,0420
626	0,06
640	0,0473
654	0,05
658	0,0485
661	0,040
685	0,050
695	0,046
721	0,046
731	0,145
758	0,045
797	0,05

Grafico 17: Tiodicarb

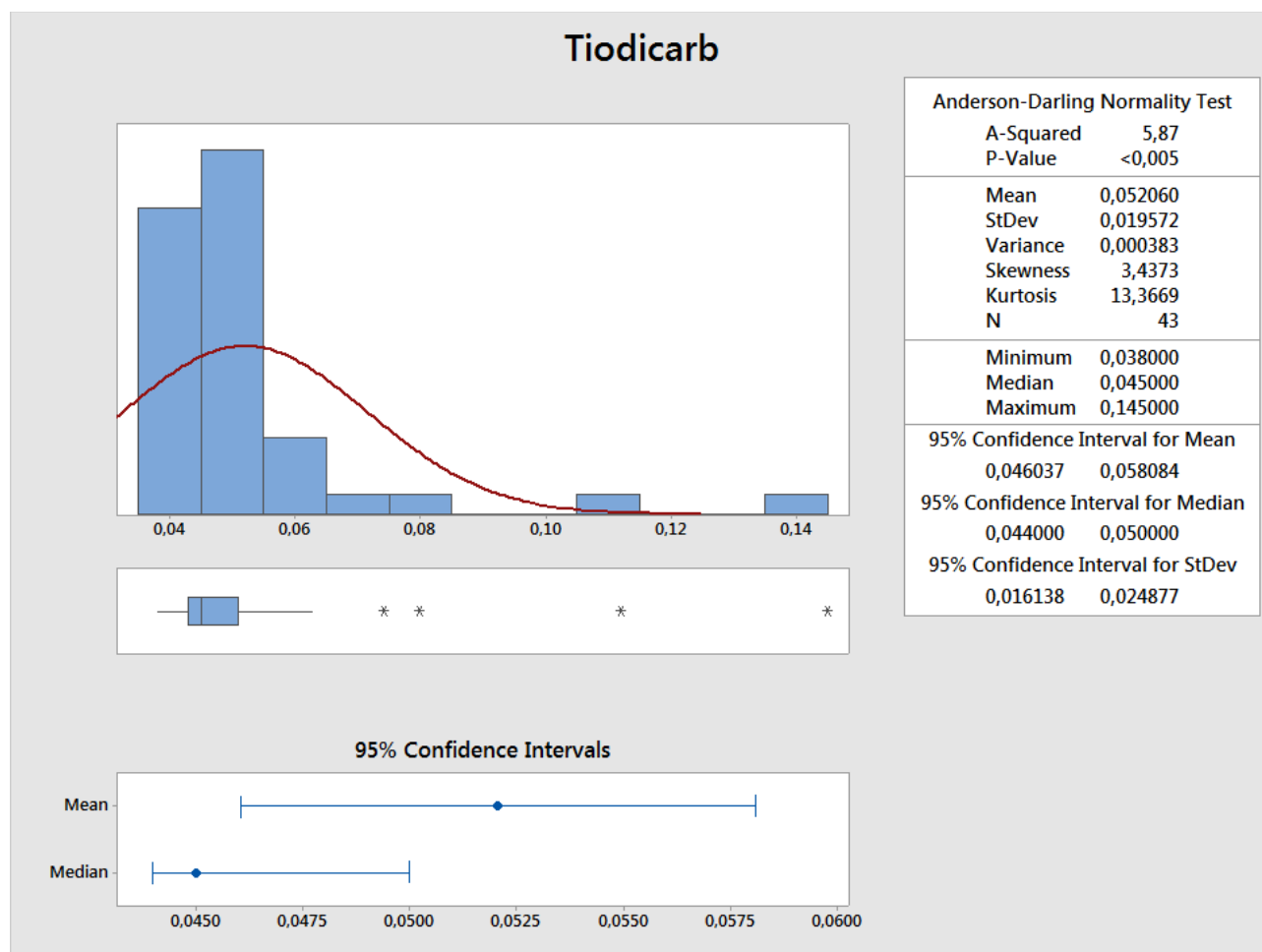
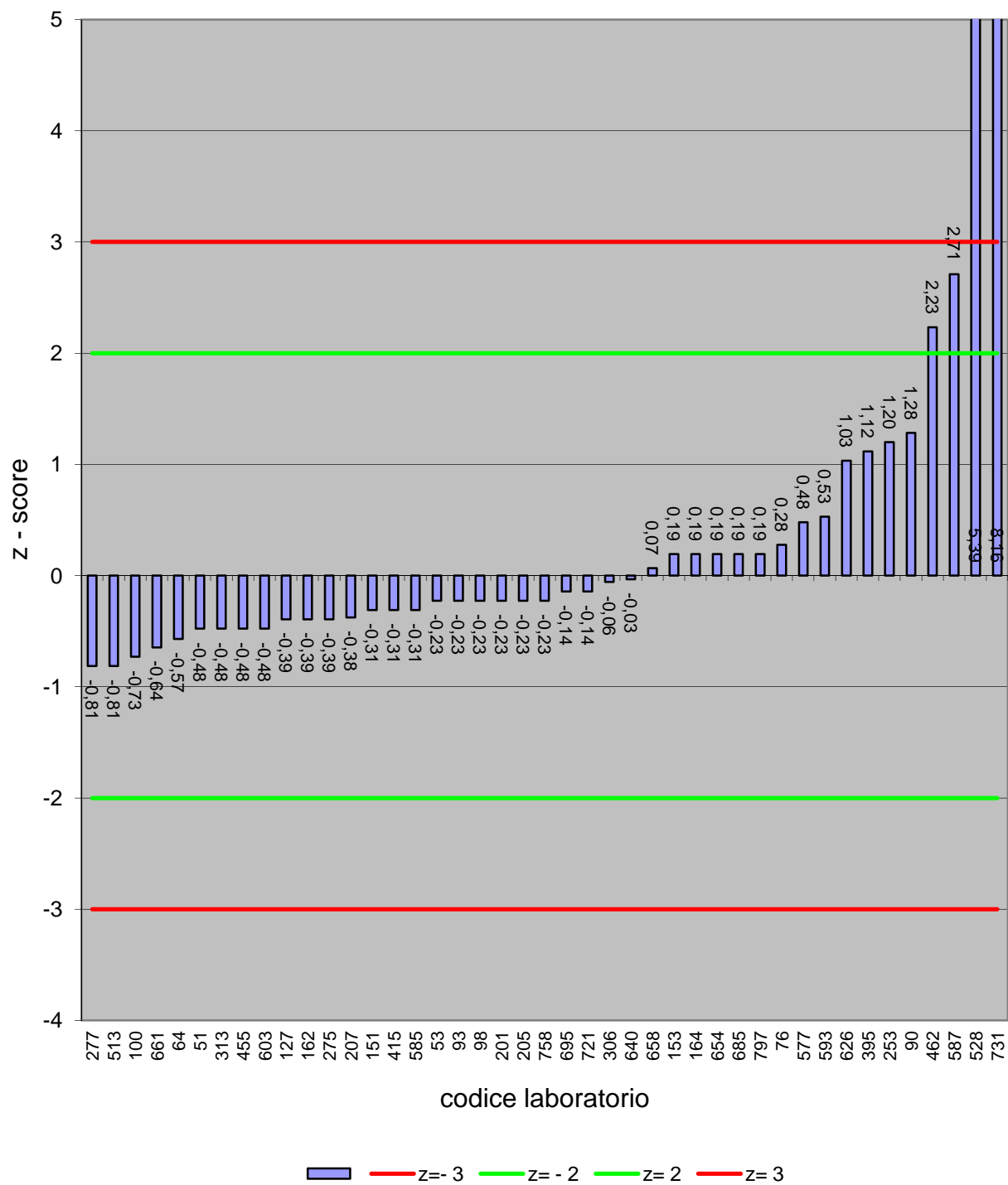


Grafico 18: Tiodicarb - z-score



Di seguito sono riportate le tabelle: Tabella 21: riassunto giudizi, consente una valutazione complessiva sull'intero test, Tabella 22: rappresentazione risultati attraverso z-score, consente una valutazione per sostanza attiva, Tabella 23: AZ2 tiene in considerazione il numero dei parametri riscontrati nel test e delle sostanze attive non addizionate.

**Tabella 21: riassunto giudizi**

<i><b>Riassunto dei giudizi</b></i>	<i><b>AZ<sup>2</sup></b></i>	
	n° lab	% lab
Soddisfacente	41	89,1
Discutibile	2	4,4
Non soddisfacente	3	6,5
<i>Totale laboratori</i>	<i>46</i>	<i>100,0</i>

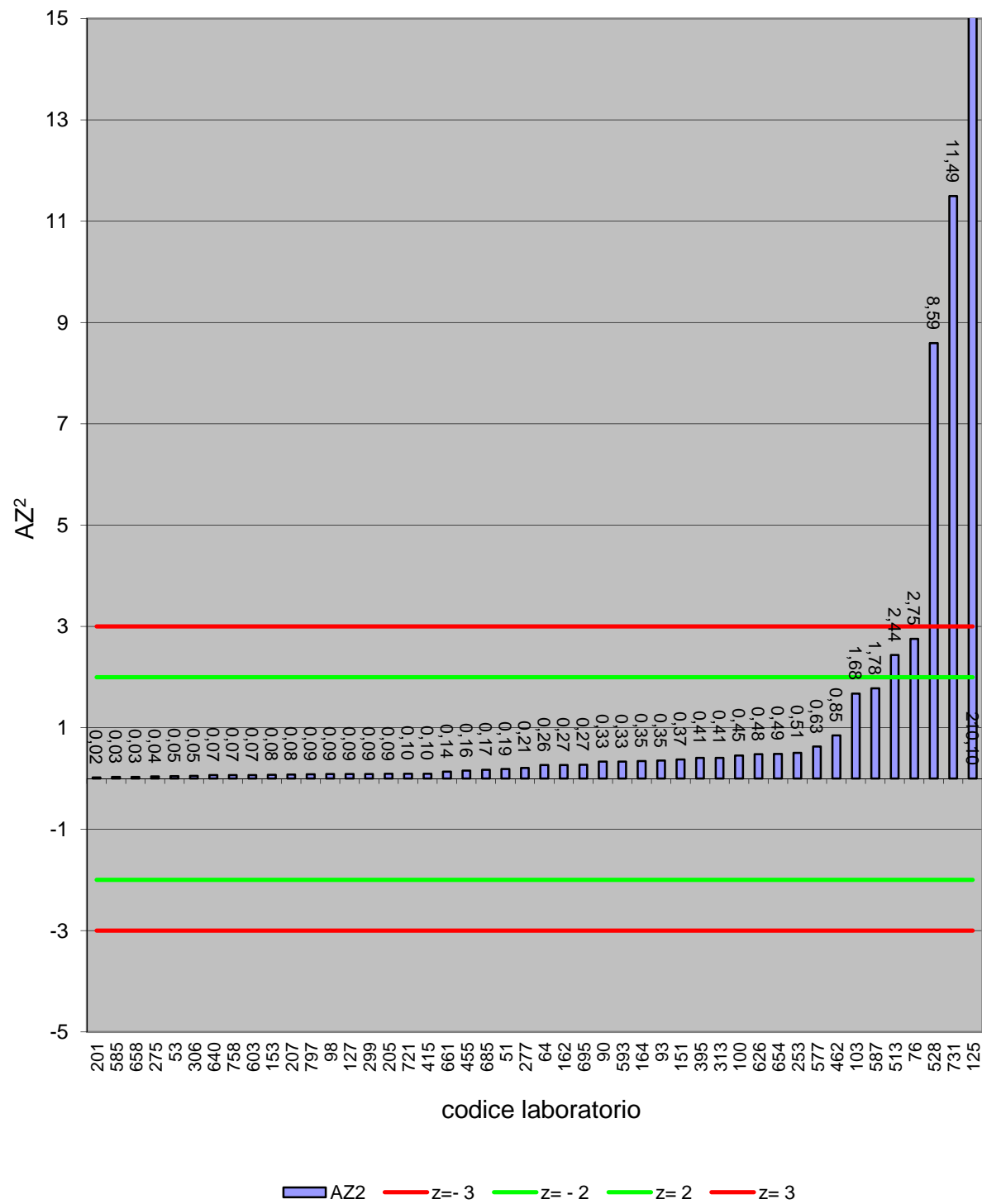
**Tabella 22: rappresentazione risultati attraverso z-score**

<b>Sostanze attive</b>	<b>Tot</b>	<b>Soddisfacente</b>		<b>Discutibile</b>		<b>Non Soddisfacente</b>	
	s.a.	$ z  \leq 2$		$2 <  z  \leq 3$		$ z  > 3$	
	analizzati	n°	%	n°	%	n°	%
bitertanolo	43	42	98	0	0	1	2
clorantraniliprolo	42	40	95	0	0	2	5
fostiazato	38	37	97	0	0	1	3
imidacloprid	46	46	100	0	0	0	0
metaflumizone	41	41	100	0	0	0	0
pirimetanil	46	45	98	0	0	1	2
tiodicarb	43	39	91	2	5	2	5

**Tabella 23: AZ<sup>2</sup>**

Laboratorio	m	bitertanolo	cloranttraniipprolo	fostiazato	imidacloprid	metaflumizone	pirimetanil	tiodicarb	AZ <sup>2</sup>	Giudizio
51	7	-0,88	0,25	-0,11	0,38	0,26	0,10	-0,48	0,19	Soddisf
53	7	-0,12	-0,10	0,00	-0,38	-0,04	0,34	-0,23	0,05	Soddisf
64	7	0,19	-0,36	-1,01	-0,53	0,20	0,12	-0,57	0,26	Soddisf
76	6	-0,30	-0,36	1,72	0,38		-3,62	0,28	2,75	Discut
90	7	0,38	0,10	0,12	0,06	-0,70	-0,09	1,28	0,33	Soddisf
93	7	0,98	0,17	1,03	0,06	0,38	0,47	-0,23	0,35	Soddisf
98	7	-0,38	-0,21	0,23	-0,21	-0,52	0,03	-0,23	0,09	Soddisf
100	7	-0,20	0,12	-0,68	-0,38	-1,36	0,35	-0,73	0,45	Soddisf
103	3	0,19			-1,51		-1,65		1,68	Soddisf
125	3	25,10			-0,32		0,43		210,10	Non Soddisf
127	7	0,06	0,15	-0,11	-0,16	-0,58	0,26	-0,39	0,09	Soddisf
151	7	-0,85	-0,46	-0,34	-0,81	-0,88	0,18	-0,31	0,37	Soddisf
153	7	-0,25	-0,31	-0,57	-0,05	0,08	0,04	0,19	0,08	Soddisf
162	7	-0,41	0,02	0,80	0,00	-0,94	0,06	-0,39	0,27	Soddisf
164	6		0,35	0,69	0,27	0,61	0,99	0,19	0,35	Soddisf
201	7	-0,07	0,05	0,00	0,06	0,32	0,00	-0,23	0,02	Soddisf
205	7	0,19	0,12	-0,45	0,33	0,20	-0,44	-0,23	0,09	Soddisf
207	7	-0,22	-0,28	0,03	-0,48	-0,14	0,21	-0,38	0,08	Soddisf
253	7	-0,22	0,70	-1,14	0,38	-0,04	-0,35	1,20	0,51	Soddisf
275	7	-0,33	0,05	0,00	-0,10	-0,04	0,00	-0,39	0,04	Soddisf
277	7	-0,51	-0,46	-0,34	-0,21	-0,40	0,03	-0,81	0,21	Soddisf
299	5	0,51	0,25		0,06	0,14	0,33		0,09	Soddisf
306	7	0,38	0,10	0,12	-0,16	0,38	0,20	-0,06	0,05	Soddisf
313	7	-0,33	0,30	-0,11	-0,32	-1,48	0,36	-0,48	0,41	Soddisf
395	4				0,33	0,26	-0,45	1,12	0,41	Soddisf
415	7	-0,02	-0,16	0,00	0,11	0,67	-0,29	-0,31	0,10	Soddisf
455	4	-0,07			0,60		-0,17	-0,48	0,16	Soddisf
462	7	0,48	0,43	0,51	0,24	0,50	-0,13	2,23	0,85	Soddisf
513	7	0,46	0,30	4,01	0,00	-0,16	-0,17	-0,81	2,44	Discut
528	6	0,30	4,22	-1,48	-1,13		-1,03	5,39	8,59	Non Soddisf
577	5		-0,31		-0,36	-1,23	-1,09	0,48	0,63	Soddisf
585	7	-0,07	0,05	0,00	0,06	0,32	-0,03	-0,31	0,03	Soddisf
587	6	1,11	-0,28		0,82	1,15	-0,17	2,71	1,78	Soddisf
593	7	0,72	-0,21	0,92	0,65	0,44	0,18	0,53	0,33	Soddisf
603	7	0,06	0,05	0,12	0,33	-0,10	0,33	-0,48	0,07	Soddisf
626	7	0,46	-0,21	-0,68	0,92	0,56	-0,64	1,03	0,48	Soddisf
640	7	-0,54	-0,33	0,03	-0,21	-0,10	0,09	-0,03	0,07	Soddisf
654	7	0,72	0,55	0,57	0,33	1,39	0,42	0,19	0,49	Soddisf
658	7	-0,20	-0,13	0,28	-0,24	0,17	-0,06	0,07	0,03	Soddisf
661	7	-0,07	-0,21	-0,11	0,06	0,67	-0,17	-0,64	0,14	Soddisf
685	7	0,19	0,17	0,35	0,76	0,38	-0,53	0,19	0,17	Soddisf
695	6	-0,59	-0,13		-0,48	-1,00	-0,05	-0,14	0,27	Soddisf
721	7	-0,28	-0,26	0,00	0,17	0,67	0,16	-0,14	0,10	Soddisf
731	7	-0,12	3,08	-1,48	-1,24	-0,64	-0,41	8,16	11,49	Non Soddisf
758	7	-0,43	0,05	0,00	0,06	-0,40	0,24	-0,23	0,07	Soddisf
797	7	-0,20	-0,21	-0,34	0,33	0,50	0,12	0,19	0,09	Soddisf

Grafico 19: AZ2





#### 14. Errori Quali-Quantitativi

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

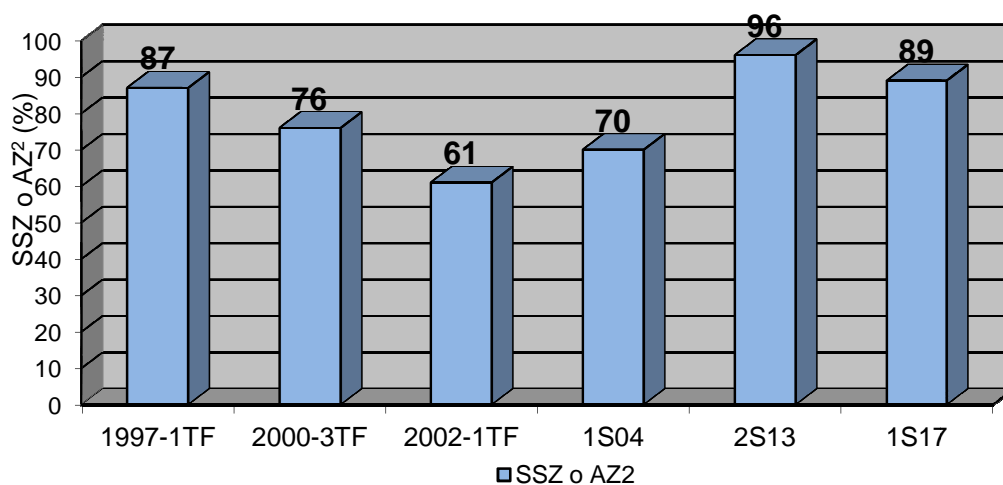
#### 15. Confronto con altri test

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

**Tabella 24: performance per test con uguale matrice**

codice test	matrice	lab. partecipanti	Lab con SSZ o AZ <sup>2</sup> soddisf.	
		n°	n°	%
1997-1TF	mele	15	13	87
2000-3TF	mele	41	31	76
2002-1TF	mele	59	36	61
1S04	mele	53	37	70
2S13	mele	50	45	96
<b>1S17</b>	<b>mele</b>	<b>46</b>	<b>41</b>	<b>89</b>

**Grafico 20: confronto SSZ o AZ<sup>2</sup> per matrici uguali**



Si riscontrano sostanze attive uguali a quelle impiegati nella prima sessione del 2017 nei seguenti test:

**Tabella 25: confronto parametri comuni**

<i>Codice Test</i>	<i>Matrice</i>	<i>Parametri</i>						
2S99	zucchini	bitertanolo						
3S13	pesche	bitertanolo	cloranttrniliprlo					
3S15	pomodori			fostiazato				
3S98	pere				imidacloprid			
2S08	pomodori				imidacloprid			
2S11	pesche				imidacloprid			
1S11	pere					metaflumizone		
2S98	pomodori						pirimetanil	
1S00	pomodori						pirimetanil	
2S05	fragole						pirimetanil	
1S17	mele	bitertanolo	cloranttrniliprlo	fostiazato	imidacloprid	metaflumizone	pirimetanil	tiodicarb

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 risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati**

<b>Parametri</b>	<b>2S99</b>	<b>3S13</b>	<b>1S17</b>
bitertanolo	88	92	98
3S13			1S17
cloranttrniliprlo	100		95
3S15			1S17
fostiazato	97		97
3S98		2S08	2S11
imidacloprid	100	90	95
1S11			1S17
metaflumizone	93		100
2S98		1S00	2S05
pirimetanil	86	94	79
			98

**Tabella 27: dettaglio risultati SSZ e AZ<sup>2</sup>**

codice test	matrice	Lab. partecipanti	Lab con SSZ o AZ <sup>2</sup> soddisf.	
	tipo	n°	n°	%
1TF-1997	mela	15	13	87
2TF-1997	fragola	21	18	86
3TF-1997	pesca	21	18	86
4TF-1997	arancia	22	19	86
1TF-1998	actinidia	28	21	75
2TF-1998	pomodoro	32	17	53
3TF-1998	pere	30	21	70
1TF-1999	actinidia	31	16	52
2TF-1999	zucchino	28	22	79
3TF-1999	pere	36	17	47
1TF-2000	pomodoro	42	33	79
2TF-2000	fragola	41	22	54
3TF-2000	mela	41	31	76
1TF-2001	actinidia	48	35	73
2TF-2001	fragola	47	31	66
3TF-2001	uva	51	35	69
1TF-2002	mela	59	36	61
2TF-2002	fragola	56	39	70
3TF-2002	albicocca (*)	56	41	73
1S03	actinidia	57	39	68
2S03 tipo 1	pomodoro (**)	19	7	47
2S03 tipo 2	pomodoro	21	11	69
2S03 tipo 3	pomodoro	19	11	69
3S03	pere	45	36	90
1S04	mela (***)	53	37	70
2S04	pere (i)	51	34	71
1S05	actinidia	49	33	72
2S05	fragola(ii)	56	40	73
3S05	albicocca(iii)	57	39	70
1S06	pere (iv)	52	33	63
2S06	pesca (v)	54	44	90
1S07	actinidia (vi)	54	37	71
2S07	pesca(vii)	59	41	73
1S08	pere	53	43	81
2S08	pomodoro (viii)	55	39	74
1S09	actinidia	53	44	86
2S09	prugne (ix)	53	43	83
1S10	actinidia (x)	53	36	77
2S10	pesche	53	45	87
1S11	pere	51	37	76
2S11	pesche	51	37	76
1S12	actinidia	52	45	87
2S12	pesche	54	45	85
1S13	actinidia	48	45	94
2S13	mele	50	45	96
3S13	pesche (xi)	49	43	90
1S14	cocomeri	48	43	92
2S14	actinidia	48	45	94
3S14	prugne	50	44	88
1S15	actinidia (xii)	51	46	92
2S15	actinidia	47	44	98
3S15	pomodoro	53	46	87
1S16	zucchino (xiii)	49	37	90
2S16	carote(xiv)	49	46	94
3S16	pere(xv)	47	42	93
1S17	mele	46	41	89

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(x): con l'esclusione del parametro cipermetrina

(xi): con l'esclusione del parametro clodetenzina

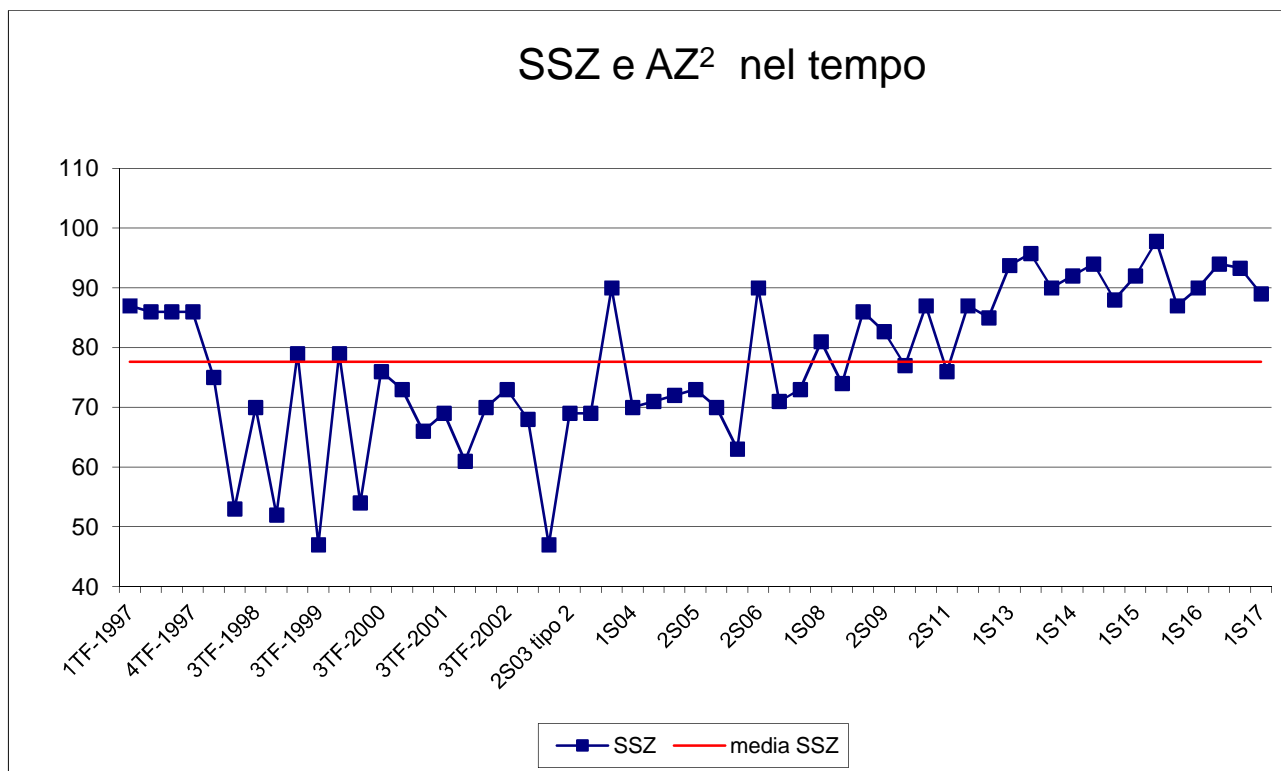
(xii): con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. fenitroton

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

(xiv): con l'esclusione del parametro pimetozina

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

Grafico 21: risultati nel tempo SSZ e  $AZ^2$



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

$$SSZ = \sum z^2$$

dove:

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

Dal 2017 l'andamento e' riportato in termini di  $AZ^2$ .

## 16. Statistica

### Errori qualitativi - falsi negativi-falsi positivi

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

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

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

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

### Valore assegnato

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

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

- eliminazione dei valori anomali grossolani ovvi, come: unità di misura scorrette o utilizzo errato dei decimali;
- valutazione della distribuzione simmetrica con MINITAB 17;
- calcolo del valore assegnato utilizzando la statistica robusta, come descritto nell'Annex C della ISO13258:2005, attraverso l'algoritmo A, corrispondente alla media robusta;
- calcolo della deviazione standard "fit for purpose" corrispondente al 25% della media robusta, così come riportato nell'articolo del *"Journal of Agricultural and Food Chemistry"*, 2011, 59(14), 7609-7619.

### z-score

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

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

dove:

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

Lo z-score viene interpretato come segue:

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

### Combinazione z-score

Avviene con  $AZ^2$

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

$AZ^2$  viene interpretato come segue:

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

## Parametri statistici di interesse

### Anderson Darling A<sup>2</sup>:

Il test di Anderson-Darling può essere applicato a qualsiasi distribuzione.

Di seguito sono riportate tabelle utili alla valutazione della distribuzione normale e lognormale.

A <sup>2</sup> <sub>crit</sub>	0.631	0.752	0.873	1.035
p-Value	0.1	0.05	0.025	0.01

Per le distribuzioni normali e lognormali, la statistica di prova A<sup>2</sup> viene calcolata da

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

dove:

**n** rappresenta la dimensione del campione;

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

**i** rappresenta l'iesimo campione

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

### P-Value:

Il P-value è un parametro in grado di discriminare un'ipotesi nulla, H<sub>0</sub>, da quella alternativa H<sub>1</sub> (verifica d'ipotesi). Viene accettato generalmente come soglia discriminante un p-value di 0.05. Ad esempio l'ipotesi nulla H<sub>0</sub> = 0: la distribuzione è normale; ipotesi alternativa H<sub>1</sub> ≠ 0: la distribuzione è non normale. Se il p-value è >0.05 accetto l'ipotesi nulla cioè la distribuzione è normale. Se il p-value è <0.05 rifiuto l'ipotesi nulla, cioè la distribuzione è non normale.

### Skewness:

Il grado in cui un set di dati non è simmetrico. L'inclinazione può aiutare a stabilire una comprensione iniziale dei dati.

Distribuzioni simmetriche: i dati diventano più simmetrici, il suo valore di inclinazione si avvicina allo zero. I dati normalmente distribuiti, per definizione, presentano una relativamente piccola inclinazione. Ma la mancanza di inclinazione da sola non implica la normalità.

Distribuzioni posteriori o giuste: dati inclinati positivi o inclinati, sono così chiamati perché la "coda" dei punti di distribuzione è a destra e perché il valore di inclinazione è maggiore di 0 (o positivo).

Distribuzioni spinte negative o sinistra: dati inclinati a sinistra o negativi (i punti di distribuzione della distribuzione si trovano a sinistra e producono un valore di inclinazione negativa).

### Kurtosis:

Il grado a cui viene raggiunto il picco di un set di dati. Kurtosis può aiutare a stabilire una comprensione iniziale dei dati. È possibile valutare la Kurtosis visivamente attraverso un grafico (come un istogramma) o matematicamente attraverso la statistica del valore di Kurtosis.

Distribuzione normale: i dati normalmente distribuiti stabiliscono la linea di base della curtosi: non troppo piatta, non troppo picco. I dati che hanno seguito una distribuzione normale presentano un valore di Kurtosis tendente a 0. Poiché la Kurtosis significativa indica che i dati non sono normali.

Dati saldamente picchiati: una distribuzione con un picco più nitido del picco normale avrà un valore positivo di Kurtosis.

Dati piatti alti: una distribuzione con un picco più piatto rispetto alla normale avrà un valore di Kurtosis negativo

## **Legenda**

### **Media (M)**

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

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

### **Scarto**

Differenza fra ciascun risultato del laboratorio e il valore vero assegnato ( $M_{10}$ ).

### **Scarto quadratico medio**

Radice quadrata della media dei quadrati degli scarti dalla media aritmetica.

### **Valore minimo (vm)**

Il numero più piccolo della serie di valori presentata dai laboratori.

### **Valore Massimo (VM)**

Il valore massimo della serie di valori presentata dai laboratori.

### **Deviazione standard (d.s.)**

Misura della dispersione di una serie di osservazione. Si calcola dalla seguente relazione:

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

### **Deviazione standard media (S.m.)**

E' la deviazione standard diviso la radice quadrata delle n misure.

### **Varianza (V)**

E' il quadrato dello scarto quadratico medio.

### **Coefficiente di variazione**

Costituisce la rappresentazione percentuale della varianza rispetto alla deviazione standard

### **Accuratezza (Acc.)**

E' il grado di concordanza fra il valore medio e il valore vero.

### **Precisione (P)**

Rappresenta l'accordo di una serie di risultati fra loro.

Solitamente viene espressa in termini di deviazione dei risultati dalla loro media aritmetica.

## Allegato 4 - 2017

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

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



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

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

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

## 17. Riferimenti

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

Hanno collaborato alla realizzazione del test:

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