

PT Fitofarmaci: 2a sessione test prodotti fitosanitari anno 2023

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	Ivan Scaroni	iscaroni@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.....	4
1. Riservatezza.....	5
2. Matrice.....	5
3. Verifica dell'eventuale presenza di residui di prodotti fitosanitari.....	6
4. Preparazione della matrice.....	6
5. Preparazione del bianco e relativo codice.....	6
6. Preparazione degli standards.....	6
7. Preparazione delle soluzioni per incrementare l'omogenato.....	6
8. Preparazione dei campioni incrementati e relativo codice.....	6
9. Conservazione dei bianchi e dei campioni incrementati.....	6
10. Consegna dei test al corriere.....	6
11. Ricevimento dei risultati.....	7
12. Verifica dell'omogeneità e della stabilità.....	11
13. Elenco delle sostanze attive, valore assegnato della concentrazione e deviazione standard.....	13
14. Valutazione adeguatezza del metodo.....	14
15. Errori grossolani ovvi.....	16
16. Errori Quali-Quantitativi.....	40
17. Confronto con altri test.....	41
18. Statistica.....	45
19. Appelli o Reclami.....	51
20. Oggetti residui.....	51
21. Riferimenti.....	51

Tabelle

Tabella 1: aspetti generali.....	5
Tabella 2: riassunto informazioni dai laboratori.....	7
Tabella 3: dati omogeneità.....	11
Tabella 4: verifica omogeneità.....	11
Tabella 5: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità.....	12
Tabella 6: verifica stabilità A.....	12
Tabella 7: verifica stabilità B.....	12
Tabella 8: valore assegnato della concentrazione, std dev = 25% e metodo di valutazione.....	13
Tabella 9: metodo di valutazione.....	13
Tabella 10: valutazione adeguatezza del metodo.....	14
Tabella 11: risultati dai laboratori in mg/kg.....	15
Tabella 12: statistica risultati ricevuti dai laboratori.....	16
Tabella 13: risultati Azoxystrobin (in mg/kg).....	17
Tabella 14: risultati Bupirimate (in mg/kg).....	20
Tabella 15: risultati Cimoxanil (in mg/kg).....	23
Tabella 16: risultati Fenpropatrin (in mg/kg).....	26
Tabella 17: risultati Fosmet (in mg/kg).....	29
Tabella 18: risultati Proquinazid (in mg/kg).....	32
Tabella 19: risultati Triciclazolo (in mg/kg).....	35
Tabella 20: rappresentazione risultati attraverso z-score.....	38
Tabella 21: riassunto giudizi.....	38
Tabella 22: z – score e AZ ²	39
Tabella 23: confronto parametri comuni.....	41
Tabella 24: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati.....	42
Tabella 25: dettaglio risultati SSZ e AZ ²	43

Grafici

Grafico 1: numero di laboratori che hanno ricevuto il test per intervallo di tempo in ore	8
Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo.....	9
Grafico 3: Metodi di analisi	9
Grafico 4: confronto medie e incremento teorico.....	10
Grafico 5: Azoxystrobin	18
Grafico 6: Box plot Azoxystrobin	18
Grafico 7: Azoxystrobin - z-score	19
Grafico 8: Bupirimate.....	21
Grafico 9: Box plot Bupirimate.....	21
Grafico 10: Bupirimate – z-score	22
Grafico11: Cimoxanil.....	24
Grafico12: Box plot Cimoxanil.....	24
Grafico 13: Cimoxanil -z-score	25
Grafico 14: Fenpropatrin	27
Grafico 15: Box plot Fenpropatrin	27
Grafico 16: Fenpropatrin - z-score	28
Grafico17: Fosmet.....	30
Grafico18: Box plot Fosmet.....	30
Grafico 19: Fosmet - z-score.....	31
Grafico 20: Proquinazid.....	33
Grafico 21: Box plot Proquinazid.....	33
Grafico 22: Proquinazid –z-score	34
Grafico 23: Triciclazolo.....	36
Grafico 24: Box plot Triciclazolo	36
Grafico 25: Triciclazolo –z-score	37
Grafico 26: AZ ²	40
Grafico 27: risultati nel tempo SSZ e AZ ²	44

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>	12/04/2023
<i>Data di consegna al corriere per la spedizione ai laboratori</i>	08/05/2023
<i>Corriere utilizzato</i>	Traser
<i>Campioni (incrementati e bianco) conservati con</i>	ghiaccio secco
<i>Numero campioni incrementati preparati</i>	77
<i>Numero campioni bianchi</i>	77
<i>Numero laboratori cui è stato inviato il test</i>	52
<i>Numero laboratori che hanno fornito risultati</i>	50 pari al 96.2%
<i>Matrice utilizzata</i>	Zucche
<i>Numero di sostanze attive nel test</i>	7
<i>Descrizione sostanze attive</i>	Azoxystrobin, Bupirimate, Cimoxanil, Fenpropatrin, Fosmet, Proquinazid, Triciclazolo
<i>Livello di concentrazione</i>	Tabella 8: valore assegnato della concentrazione

Nel mese di aprile 2023 è stato preparato il secondo test sui prodotti fitosanitari dell'anno 2023. Il test è stato inviato a 52 laboratori.

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: zucche. 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:

- una quantità di acqua esente da residui di prodotti fitosanitari pari circa al 42%,
- 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 ZUCCHE, codice 2S23.

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, 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:

- una quantità di acqua esente da residui di prodotti fitosanitari pari circa al 42%,
- 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 4: verifica omogeneità", Tabella 5: 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 ZUCCHE, codice test 2S23.

9. Conservazione dei bianchi e dei campioni incrementati

Prima di effettuare la spedizione i campioni sono stati congelati e conservati in freezer, ad una temperatura di $-15 \pm 5^{\circ}\text{C}$, almeno per una notte. Il controllo della temperatura avviene attraverso un sistema a rete di data logger, tarato e gestito nell'ambito del SGQ di ARPAE, secondo le istruzioni operative 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 08/05/2023.

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 2S23 Fitofarmaci la data è stata individuata come “dead line” il 05/06/2023. **Con comunicazione del 22/05/2023 è stata posticipata la deadline al giorno 12/06/2023.**

Per la trasmissione dei risultati 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 per la consegna e il metodo utilizzato per la determinazione dei residui. Al momento della dead line viene tolta la condivisione e la possibilità di modifica, e viene inviato via mail, ad ogni singolo partecipante, il file in formato pdf del proprio Foglio di Google compilato.

Tali informazioni sono riportate nella Tabella 2: riassunto informazioni dai laboratori.

Tabella 2: riassunto informazioni dai laboratori

INVIO CAMPIONI E STATO ALL'ARRIVO			TEMPO PER IL TRASPORTO (IN ORE)		
	<i>n°</i>	%	<i>ore</i>	<i>n°</i>	%
campioni inviati	52				
			< 24	20	38
ottimo	50	96	24	27	52
buono	1	2	48	4	8
scarso			72	0	0
dato non fornito	1	2	> 72	0	0
			dato non fornito	1	2
moduli	52	100	risultati	52	100

METODI DI ANALISI		
	<i>n°</i>	%
campioni inviati	52	
EN 15662:2018	47	90
Ripartizione liquido:liquido	0	0
altro	3	6
Nessuno: non partecipo per le S.A	1	2
dato non fornito	1	2
moduli	52	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 2: "riassunto informazioni dai laboratori" e nel Grafico 3: "Metodi di analisi".

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

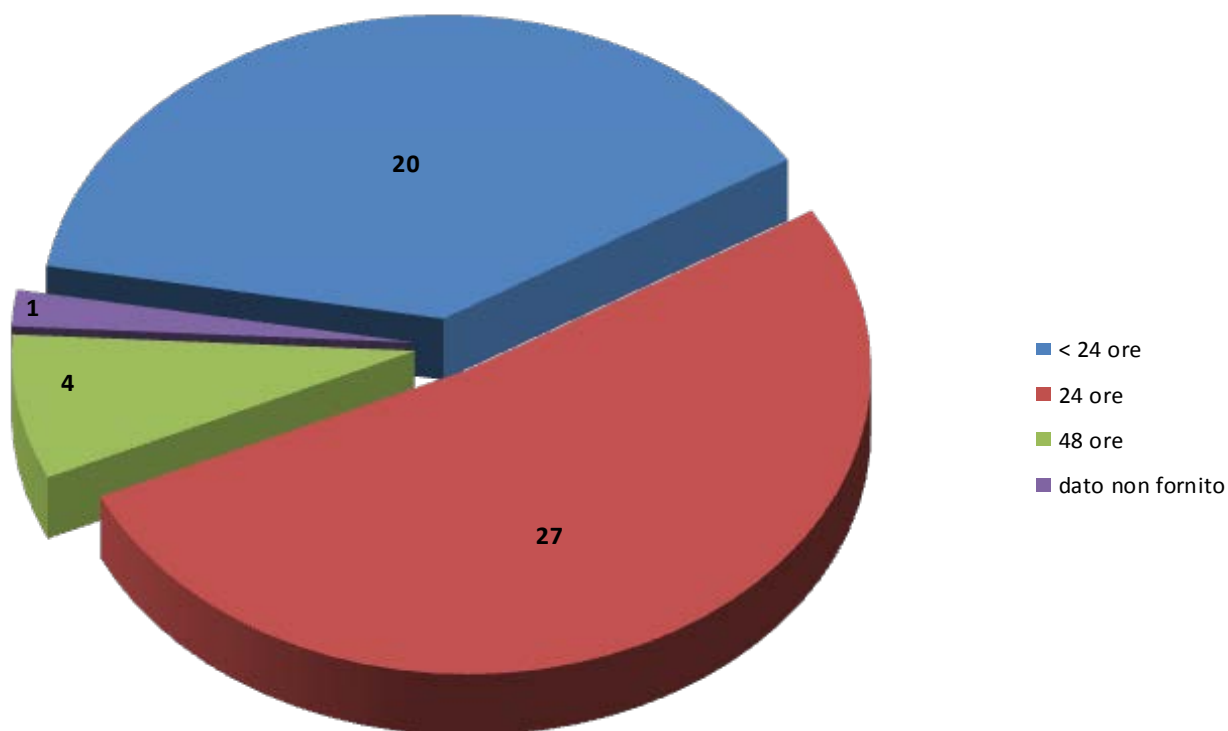


Grafico 2: numero di laboratori e stato dei campioni all'arrivo

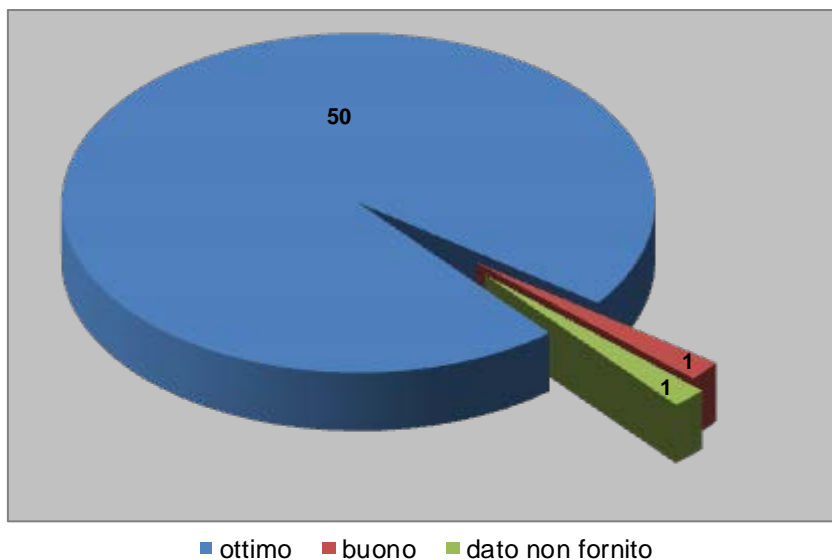


Grafico 3: Metodi di analisi

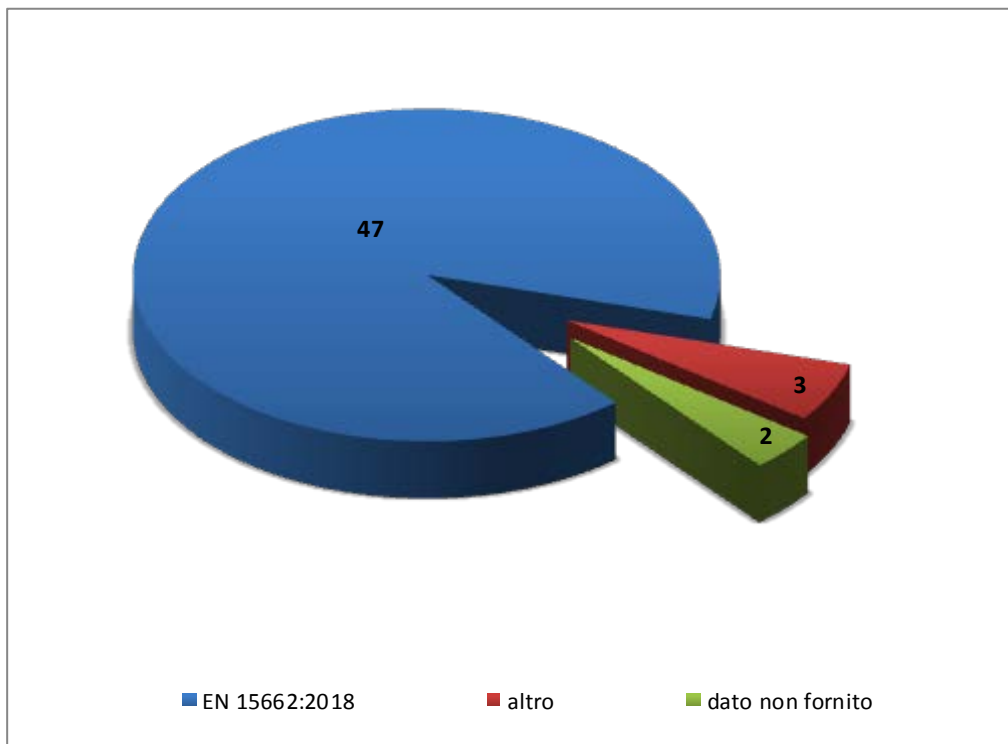
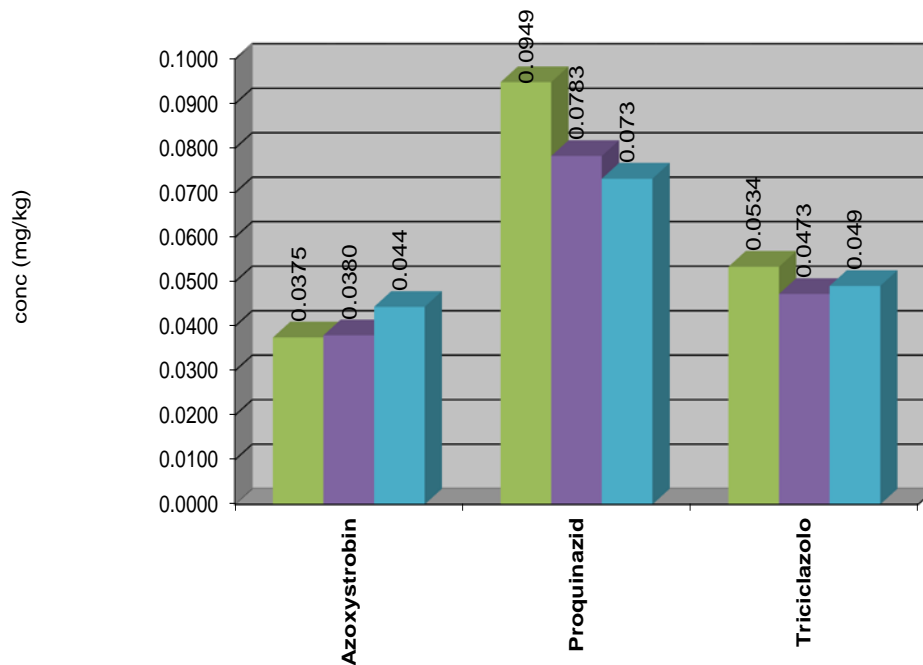
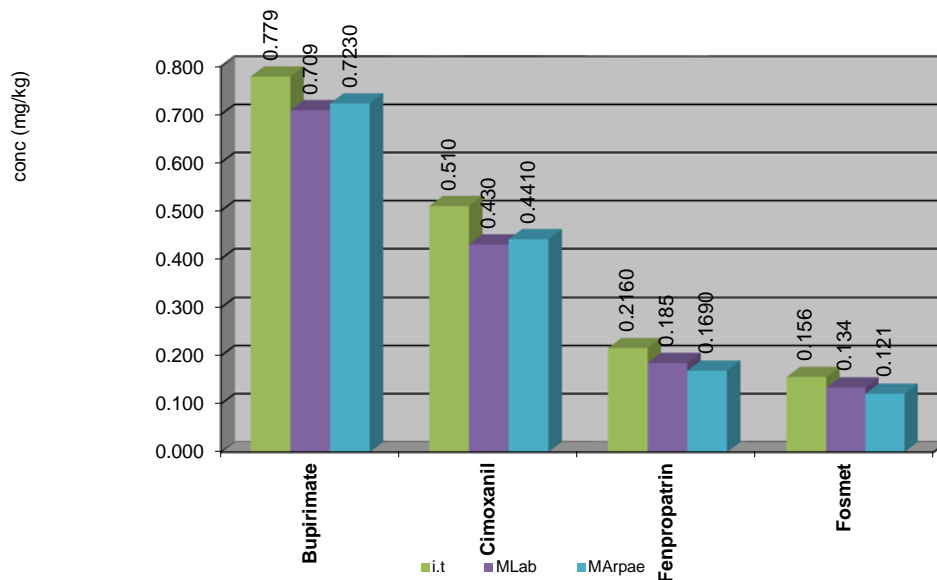


Grafico 4: confronto medie e incremento teorico



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 3: dati omogeneità

Descrizione p.a.	Azoxystrobin	Bupirimate	Cimoxanil	Fenpropatrin	Fosmet	Proquinazid	Triciclazolo
<i>incremento teorico (mg/kg)</i>	0.0375	0.779	0.510	0.216	0.156	0.0949	0.0534
ripet. 1.1	0.0447	0.707	0.426	0.173	0.123	0.0757	0.0498
ripet. 1.2	0.0439	0.705	0.444	0.174	0.120	0.0767	0.0499
ripet. 1.3	0.0449	0.735	0.448	0.171	0.121	0.0754	0.0498
ripet. 1.4	0.0451	0.737	0.437	0.167	0.124	0.0761	0.0490
ripet. 1.5	0.0424	0.693	0.437	0.163	0.115	0.0762	0.0485
ripet. 1.6	0.0446	0.739	0.442	0.168	0.122	0.0758	0.0492
ripet. 1.7	0.0432	0.719	0.443	0.164	0.117	0.0714	0.0489
ripet. 1.8	0.0449	0.747	0.446	0.169	0.120	0.0728	0.0489
ripet. 1.9	0.0455	0.739	0.432	0.162	0.123	0.0694	0.0491
ripet. 1.10	0.0424	0.727	0.427	0.169	0.118	0.0675	0.0484
ripet. 2.1	0.0456	0.760	0.443	0.176	0.125	0.0731	0.0489
ripet. 2.2	0.0445	0.706	0.439	0.166	0.122	0.0734	0.0489
ripet. 2.3	0.0451	0.729	0.454	0.170	0.123	0.0735	0.0503
ripet. 2.4	0.0453	0.720	0.446	0.173	0.122	0.0714	0.0495
ripet. 2.5	0.0449	0.710	0.435	0.163	0.122	0.0750	0.0488
ripet. 2.6	0.0446	0.710	0.442	0.168	0.121	0.0743	0.0488
ripet. 2.7	0.0439	0.709	0.442	0.169	0.120	0.0715	0.0485
ripet. 2.8	0.0437	0.710	0.439	0.169	0.122	0.0703	0.0489
ripet. 2.9	0.0444	0.739	0.455	0.169	0.120	0.0721	0.0488
ripet. 2.10	0.0440	0.719	0.443	0.166	0.121	0.0724	0.0489

Tabella 4: verifica omogeneità

Descrizione s.a.	Azoxystrobin	Bupirimate	Cimoxanil	Fenpropatrin	Fosmet	Proquinazid	Triciclazolo
Media ARPAE (M_{arpae})	0.0444	0.723	0.441	0.169	0.121	0.0732	0.0491
Mediana (m_{arpae})	0.0446	0.720	0.442	0.169	0.121	0.0733	0.0489
num. misure (n)	20	20	20	20	20	20	20
gradi di libertà (gdl)	19	19	19	19	19	19	19
valore minimo (vm_{arpae})	0.0424	0.693	0.426	0.162	0.115	0.0675	0.0484
valore massimo (VM_{arpae})	0.0456	0.760	0.455	0.176	0.125	0.0767	0.0503
dS_{arpae}	0.00092	0.0172	0.00761	0.00378	0.00230	0.00249	0.0005
dev. std. media (Sm_{arpae})	2.07E-04	3.85E-03	1.70E-03	8.45E-04	5.13E-04	5.57E-04	1.15E-04
Varianza	8.55E-07	2.97E-04	5.80E-05	1.43E-05	5.27E-06	6.21E-06	2.63E-07
Giustezza (Giu_{arpae})	0.0069	-0.056	-0.069	-0.047	-0.035	-0.0217	-0.0043

Tabella 5: riassunto test statistici di verifica dell'omogeneità

Descrizione s.a.	Azoxystrobin	Bupirimate	Cimoxanil	Fenpropatrin	Fosmet	Proquinazid	Triciclazolo
S_w	8.12E-04	1.70E-02	8.06E-03	3.08E-03	2.16E-03	2.06E-03	3.91E-04
S_s	4.35E-04	2.78E-03	0.00E+00	2.27E-03	8.01E-04	1.46E-03	3.38E-04
σ_{omo}	6.66E-03	1.08E-01	6.61E-02	2.53E-02	1.82E-02	1.10E-02	7.36E-03
Valore di controllo	2.00E-03	3.25E-02	1.98E-02	7.58E-03	5.45E-03	3.29E-03	2.21E-03
$S_s \leq 0,3\sigma_{oml}$	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 6: 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	$ M_1 - M_2 $	σ_{PT}	giudizio
Azoxystrobin	0.0416	0.0424	0.042	0.0417	0.0430	0.042	3.25E-04	0.00950	Pass
Bupirimate	0.649	0.633	0.64	0.642	0.651	0.65	5.10E-03	0.177	Pass
Cimoxanil	0.423	0.435	0.4287	0.429	0.446	0.4374	8.76E-03	0.108	Pass
Fenpropatrin	0.167	0.164	0.1658	0.160	0.160	0.1598	5.95E-03	0.0463	Pass
Fosmet	0.115	0.115	0.1148	0.112	0.119	0.1154	5.73E-04	0.0336	Pass
Proquinazid	0.0706	0.0769	0.0737	0.0679	0.0761	0.0720	1.70E-03	0.0196	Pass
Triciclazolo	0.0455	0.0461	0.046	0.0448	0.0468	0.046	3.51E-05	0.0118	Pass

Note: giorno 1 = giorno della spedizione

giorno 2 = 24 ore dopo il giorno 1, conservato a temperatura refrigerata $3^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$

Tabella 7: verifica stabilità B

s.a.	giorno 1 1a analisi campione 1	giorno 1 2a analisi campione 2	MEDIA 1	giorno 3 1a analisi campione 5	giorno 3 2a analisi campione 6	MEDIA 3	$ M_1 - M_3 $	σ_{PT}	giudizio
Azoxystrobin	0.0416	0.0424	0.042	0.0417	0.0430	0.042	3.25E-04	0.00950	Pass
Bupirimate	0.649	0.633	0.64	0.642	0.651	0.65	5.10E-03	0.177	Pass
Cimoxanil	0.423	0.435	0.4287	0.429	0.446	0.4374	8.76E-03	0.108	Pass
Fenpropatrin	0.167	0.164	0.1658	0.160	0.160	0.1598	5.95E-03	0.0463	Pass
Fosmet	0.115	0.115	0.1148	0.112	0.119	0.1154	5.73E-04	0.0336	Pass
Proquinazid	0.0706	0.0769	0.0737	0.0679	0.0761	0.0720	1.70E-03	0.0196	Pass
Triciclazolo	0.0455	0.0461	0.046	0.0448	0.0468	0.046	3.51E-05	0.0118	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 $-15^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$

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.

Il valore vero assegnato è ottenuto dalla media robusta dei risultati dei laboratori, calcolata con l'Algoritmo A, con l'esclusione dei soli valori anomali grossolani ovvi.

Nelle seguenti tabelle si riassume:

- 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 più delle seguenti condizioni: omogeneità, stabilità, relazione fra σ_{PT} ed incertezza $u_{(x_{PT})}$.

Trattandosi di valori di consenso si ritiene ininfluenza la descrizione della riferibilità metrologica.

Tabella 8: valore assegnato della concentrazione, std dev = 25% e metodo di valutazione

<i>parametri</i>	<i>media robusta (mg/kg)</i>	$\sigma_{PT} = \text{Std dev}$ 25%	$u_{(x_{PT})}$	$u_{(x_{PT})} < 0.3\sigma_{PT}$
Azoxystrobin	0.0380	0.00950	6.00E-04	si
Bupirimate	0.709	0.177	1.14E-02	si
Cimoxanil	0.430	0.108	1.05E-02	si
Fenpropatrin	0.185	0.0463	4.70E-03	si
Fosmet	0.134	0.0336	3.00E-03	si
Proquinazid	0.0783	0.0196	1.60E-03	si
Triciclazolo	0.0473	0.0118	1.00E-03	si

Tabella 9: metodo di valutazione

<i>parametri</i>	<i>omogeneità</i>	<i>stabilità</i>	$u_{(x_{PT})} < 0.3\sigma_{PT}$	<i>metodo di valutazione</i>
Azoxystrobin	Pass	Pass	Pass	z-score
Bupirimate	Pass	Pass	Pass	z-score
Cimoxanil	Pass	Pass	Pass	z-score
Fenpropatrin	Pass	Pass	Pass	z-score
Fosmet	Pass	Pass	Pass	z-score
Proquinazid	Pass	Pass	Pass	z-score
Triciclazolo	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 10: valutazione adeguatezza del metodo

Sostanza attiva	media robusta (mg/kg)	$S_{rval\ ARPAE}$	$\frac{S_{rval\ ARPAE}}{\sigma_{PT}}$	Valutazione
Azoxystrobin	0.0380	0.00272	0.29	sì
Bupirimate	0.709	0.00382	0.02	sì
Cimoxanil	0.430	0.00542	0.05	sì
Fenpropatrin	0.185	0.00504	0.11	sì
Fosmet	0.134	0.00481	0.14	sì
Proquinazid	0.0783	0.00198	0.10	sì
Triciclazolo	0.0473	0.00095	0.08	sì

Tabella 11: risultati dai laboratori in mg/kg

Descrizione p.a.	Azoxystrobin	Bupirimate	Cimoxanil	Fenpropatrin	Fosmet	Proquinazid	Triciclazolo
23	0.040	0.720	0.485	0.172	0.151	0.081	0.048
56	0.03	0.59	0.37	0.22	0.13	ND	0.04
63	0.032	0.42	0.40	0.086	0.147	0.032	0.049
64	0.036	0.7	0.38	0.2	0.14	0.075	0.045
79	0.038	0.69	0.395	0.166	0.123	0.075	0.041
107	0.038	0.71	0.415	0.191	0.135	0.069	0.046
125	0.032	0.73	0.45	0.162	0.13	0.072	0.049
139	0.05	0.81	0.5	0.22	0.16	0.094	0.054
140	0.046	0.71	ND	ND	ND	0.085	ND
183	0.0360	0.720	0.449	0.189	0.138	0.0848	0.0478
190	0.037	0.725	0.458	0.186	0.14	0.078	0.048
197	0.040	0.720	0.410	0.200	0.130	ND	ND
199	0.041	0.638	0.507	0.178	0.135	0.076	0.025
230	0.04	0.725	0.41	0.185	0.13	0.075	0.045
236	0.036	0.700	ND	ND	0.114	0.066	ND
241	0.0437	0.7101	0.4333	0.1784	0.1385	0.0808	0.0517
271	0.024	0.495	0.41	0.12	0.12	ND	0.025
314	0.04	0.69	0.38	0.15	0.12	0.08	0.04
331	0.039	0.74	0.48	ND	ND	ND	ND
363							
371	0.039	0.723	0.420	0.189	0.138	ND	ND
383	0.035	0.6	0.424	0.17	0.108	0.082	0.041
391	0.036	0.691	0.366	0.181	0.14	0.077	0.047
398	0.04	ND	ND	ND	0.145	0.081	0.038
405	0.0400	0.754	0.470	0.205	0.155	0.0900	0.0520
418	0.033	0.688	0.39	0.149	0.114	0.072	0.044
440	0.034	0.693	0.442	0.185	0.134	0.072	0.045
449	0.03	0.708	0.39	0.173	0.127	0.072	0.048
450	0.036	0.685	0.414	0.145	0.133	0.071	0.048
473	0.038	0.627	0.365	0.187	0.106	0.073	0.049
499	0.041	0.8	0.5	0.19	0.16	0.076	0.05
503	0.03	0.36	0.31	ND	0.09	ND	ND
546	0.045	0.775	0.432	0.212	0.137	0.099	0.057
550	0.039	0.72	0.405	0.199	0.135	0.072	0.047
566	0.031	0.593	0.363	0.19	0.101	0.079	0.047
569	0.039	0.383	0.505	ND	0.129	0.059	0.056
594	0.036	0.825	ND	ND	0.143	0.1	NR
604	0.035	0.64	0.36	0.16	0.13	0.075	0.048
625	0.036	0.73	0.46	0.19	0.12	ND	0.042
646	0.042	0.73	0.44	0.21	0.16	NR	0.053
699	0.043	0.734	0.443	0.183	0.129	ND	0.049
726	0.036	0.71	0.365	0.18	0.13	0.085	0.036
733	0.049	0.941	0.316	0.212	0.115	NR	0.04
790	0.037	0.735	0.443	0.148	0.148	0.081	0.047
796	0.037	0.695	0.45	0.21	0.13	0.095	0.05
878	0.043	0.74	0.58	0.21	0.15	0.098	0.051
891							
917	0.039	0.699	0.409	0.155	0.105	0.074	0.053
926	0.045	0.751	0.535	0.215	0.157	0.074	0.057
946	0.034	0.859	0.466	0.204	0.153	0.085	0.042
968	0.045	0.8	0.5	0.2	0.16	0.08	0.055
995	0.038	0.772	0.513	0.211	0.15	0.083	0.049

15. Errori grossolani ovvi

Non sono presenti valori corrispondenti ad errori grossolani ovvi.

Tabella 12: statistica risultati ricevuti dai laboratori

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

Statistica	Azoxystrobin	Bupirimate	Cimoxanil	Fenpropatrin	Fosmet	Proquinazid	Triciclazolo
Media Robusta	0.0380	0.709	0.430	0.185	0.134	0.0783	0.0473
Mediana (m_{Lab})	0.0380	0.7101	0.428	0.19	0.1345	0.078	0.048
num. misure (n)	50	49	46	43	48	40	43
gradi di libertà (gdl)	49	48	45	42	47	39	42
n° lab. con nr	0	0	0	0	0	2	1
n° lab. con nd	0	1	4	7	2	8	6
n° lab. con errori grossolani	0	0	0	0	0	0	0
valore minimo (vm_{Lab})	0.024	0.36	0.31	0.086	0.09	0.032	0.025
valore massimo (VM_{Lab})	0.05	0.941	0.58	0.22	0.16	0.1	0.057
ds robusta	0.00360	0.0637	0.0567	0.0248	0.0168	0.00810	0.00500
Std dev 25%	0.00950	0.177	0.108	0.0463	0.0336	0.0196	0.0118
Incertezza ($u_{(XPT)}$)	6.00E-04	1.14E-02	1.05E-02	4.70E-03	3.00E-03	1.60E-03	1.00E-03
dev. std. media (Sm_{Lab})	7.12E-04	1.52E-02	8.36E-03	4.18E-03	2.40E-03	1.85E-03	1.06E-03
Varianza	2.53E-05	1.13E-02	3.21E-03	7.52E-04	2.76E-04	1.36E-04	4.81E-05
Giustizia (Giu_{Lab})	4.87E-04	-7.04E-02	-7.97E-02	-3.07E-02	-2.17E-02	-1.64E-02	-6.38E-03

Analisi statistica dei dati per parametro

Tabella 13: risultati Azoxystrobin (in mg/kg)

codice laboratorio	Azoxystrobin
23	0.040
56	0.03
63	0.032
64	0.036
79	0.038
107	0.038
125	0.032
139	0.05
140	0.046
183	0.0360
190	0.037
197	0.040
199	0.041
230	0.04
236	0.036
241	0.0437
271	0.024
314	0.04
331	0.039
363	
371	0.039
383	0.035
391	0.036
398	0.04
405	0.0400
418	0.033
440	0.034
449	0.03
450	0.036
473	0.038
499	0.041
503	0.03
546	0.045
550	0.039
566	0.031
569	0.039
594	0.036
604	0.035
625	0.036
646	0.042
699	0.043
726	0.036
733	0.049
790	0.037
796	0.037
878	0.043
891	
917	0.039
926	0.045
946	0.034
968	0.045
995	0.038

Grafico 5: Azoxystrobin

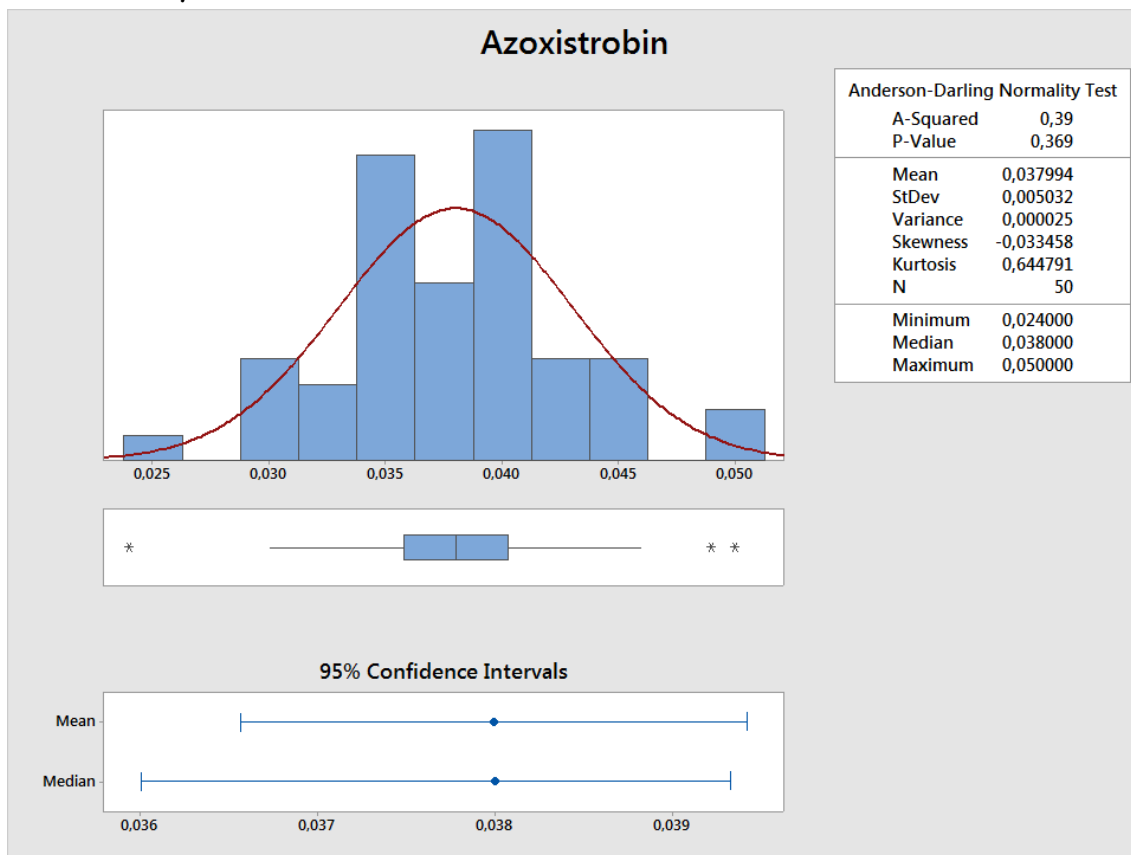


Grafico 6: Box plot Azoxystrobin

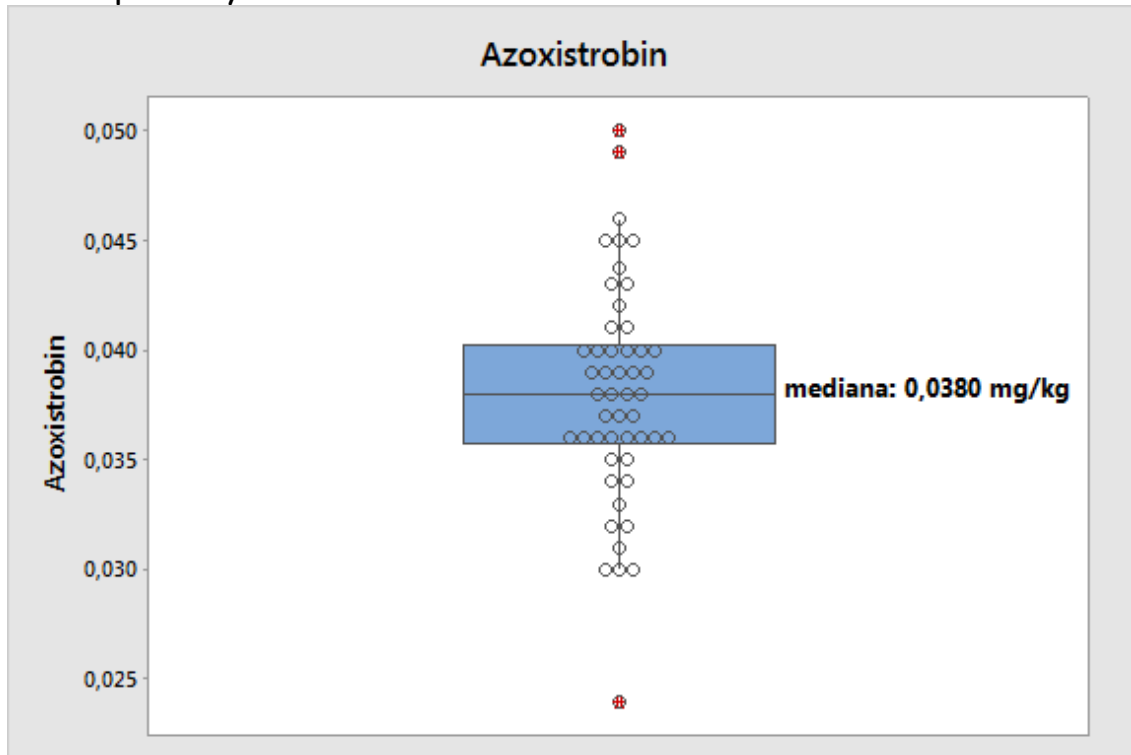


Grafico 7: Azoxystrobin - z-score

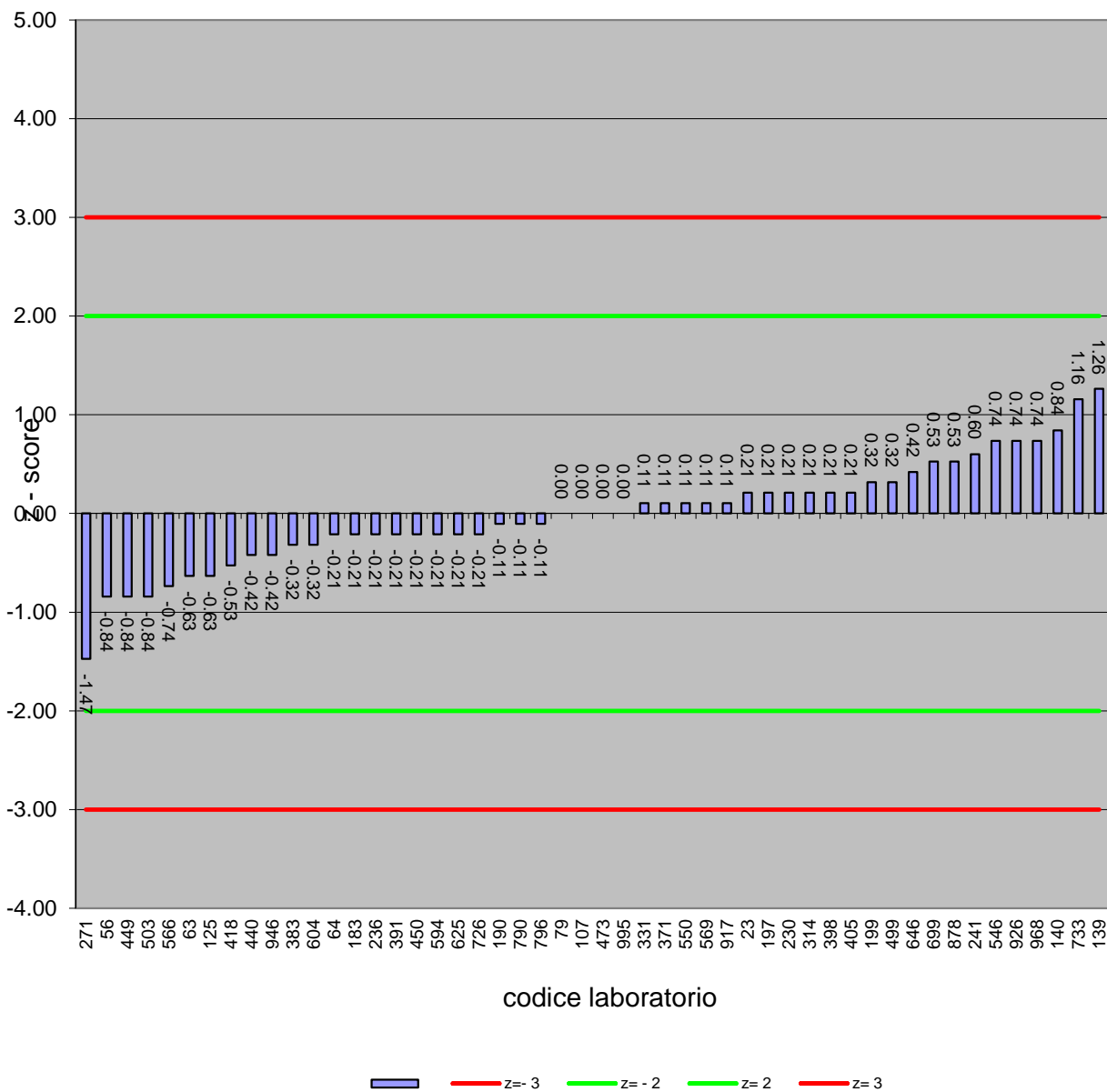


Tabella 14: risultati Bupirimate (in mg/kg)

codice laboratorio	Bupirimate
23	0.720
56	0.59
63	0.42
64	0.7
79	0.69
107	0.71
125	0.73
139	0.81
140	0.71
183	0.720
190	0.725
197	0.720
199	0.638
230	0.725
236	0.700
241	0.7101
271	0.495
314	0.69
331	0.74
363	
371	0.723
383	0.6
391	0.691
398	ND
405	0.754
418	0.688
440	0.693
449	0.708
450	0.685
473	0.627
499	0.8
503	0.36
546	0.775
550	0.72
566	0.593
569	0.383
594	0.825
604	0.64
625	0.73
646	0.73
699	0.734
726	0.71
733	0.941
790	0.735
796	0.695
878	0.74
891	
917	0.699
926	0.751
946	0.859
968	0.8
995	0.772

Grafico 8: Bupirimate

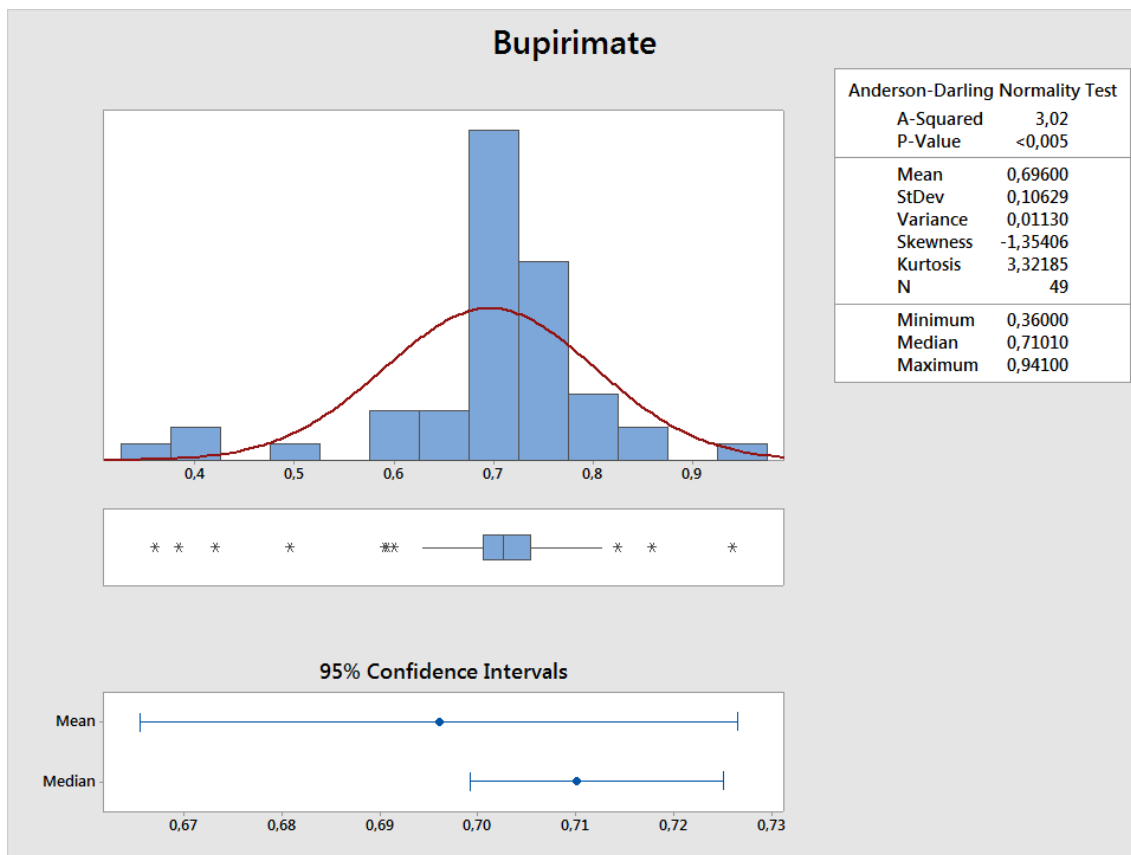


Grafico 9: Box plot Bupirimate

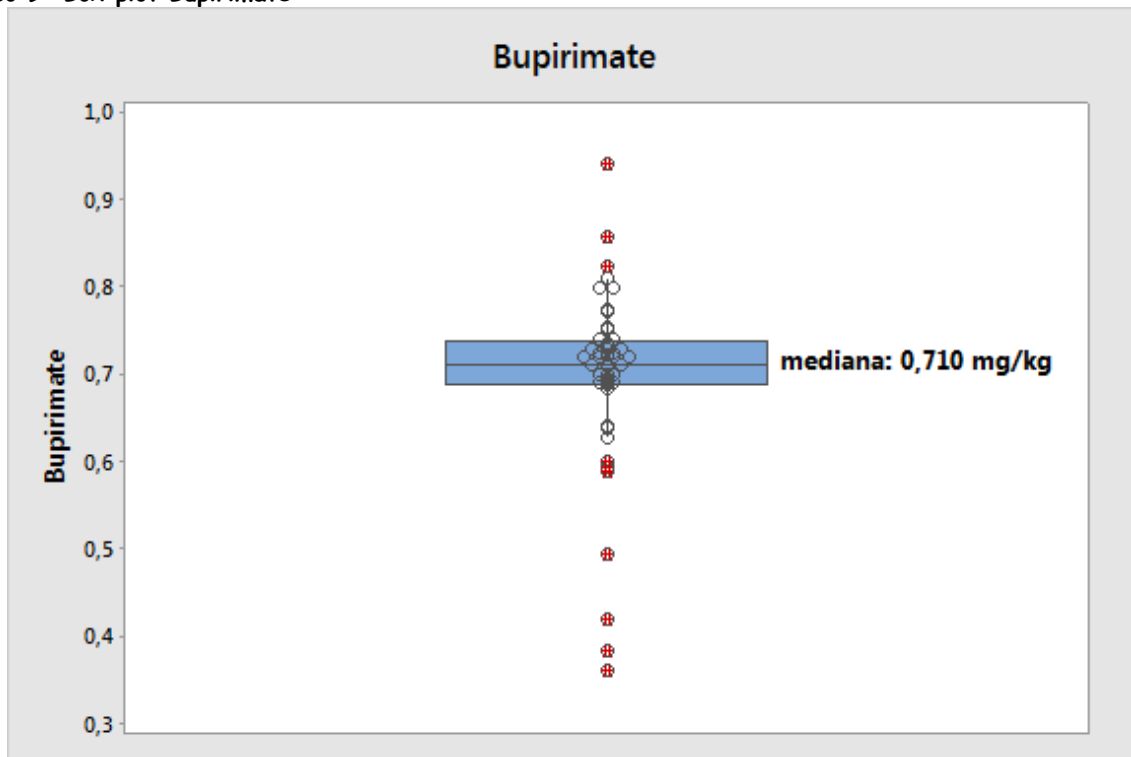


Grafico 10: Bupirimate - z-score

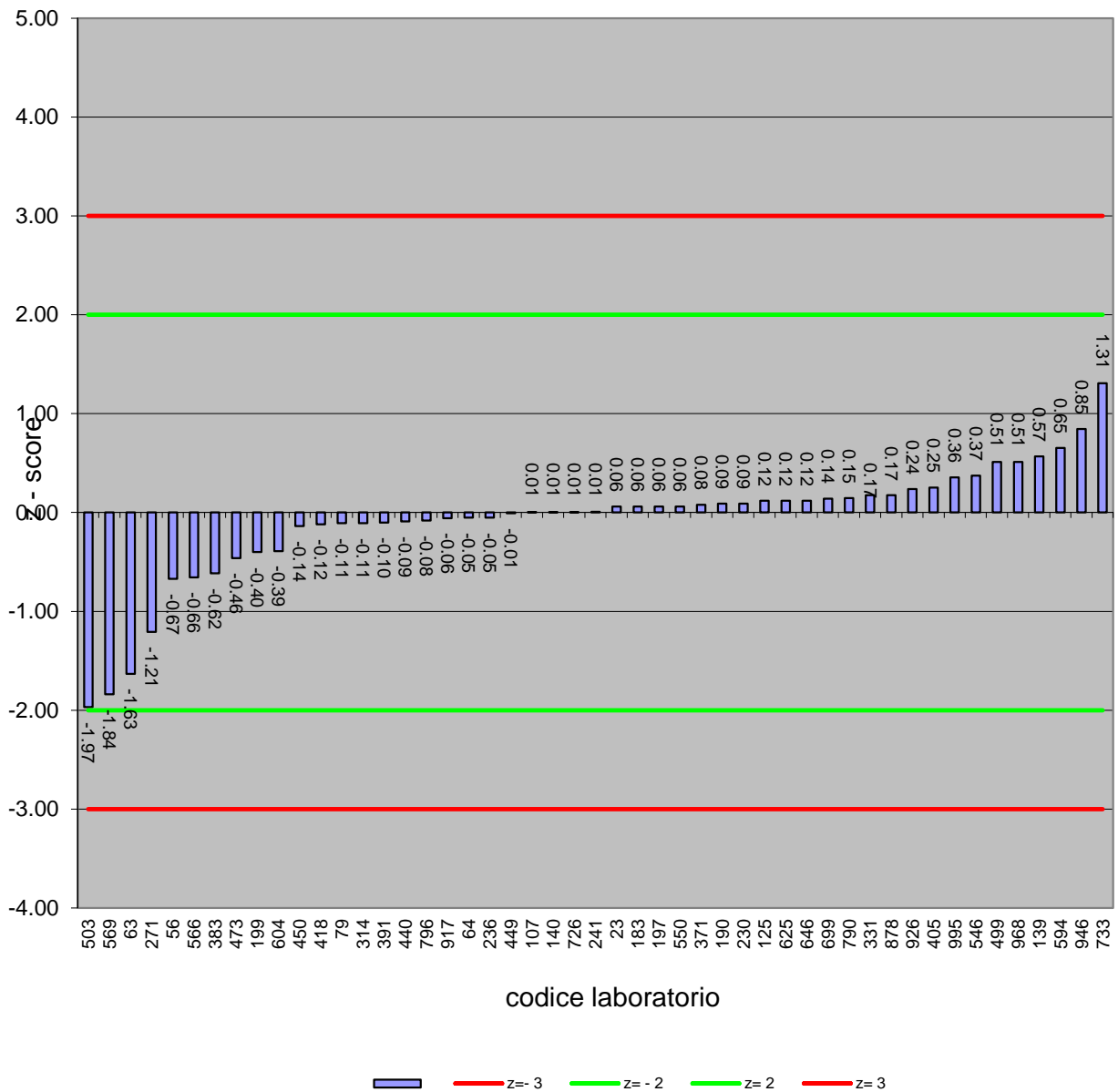


Tabella 15: risultati Cimoxanil (in mg/kg)

codice laboratorio	Cimoxanil
23	0.485
56	0.37
63	0.40
64	0.38
79	0.395
107	0.415
125	0.45
139	0.5
140	ND
183	0.449
190	0.458
197	0.410
199	0.507
230	0.41
236	ND
241	0.4333
271	0.41
314	0.38
331	0.48
363	
371	0.420
383	0.424
391	0.366
398	ND
405	0.470
418	0.39
440	0.442
449	0.39
450	0.414
473	0.365
499	0.5
503	0.31
546	0.432
550	0.405
566	0.363
569	0.505
594	ND
604	0.36
625	0.46
646	0.44
699	0.443
726	0.365
733	0.316
790	0.443
796	0.45
878	0.58
891	
917	0.409
926	0.535
946	0.466
968	0.5
995	0.513

Grafico11: Cimoxanil

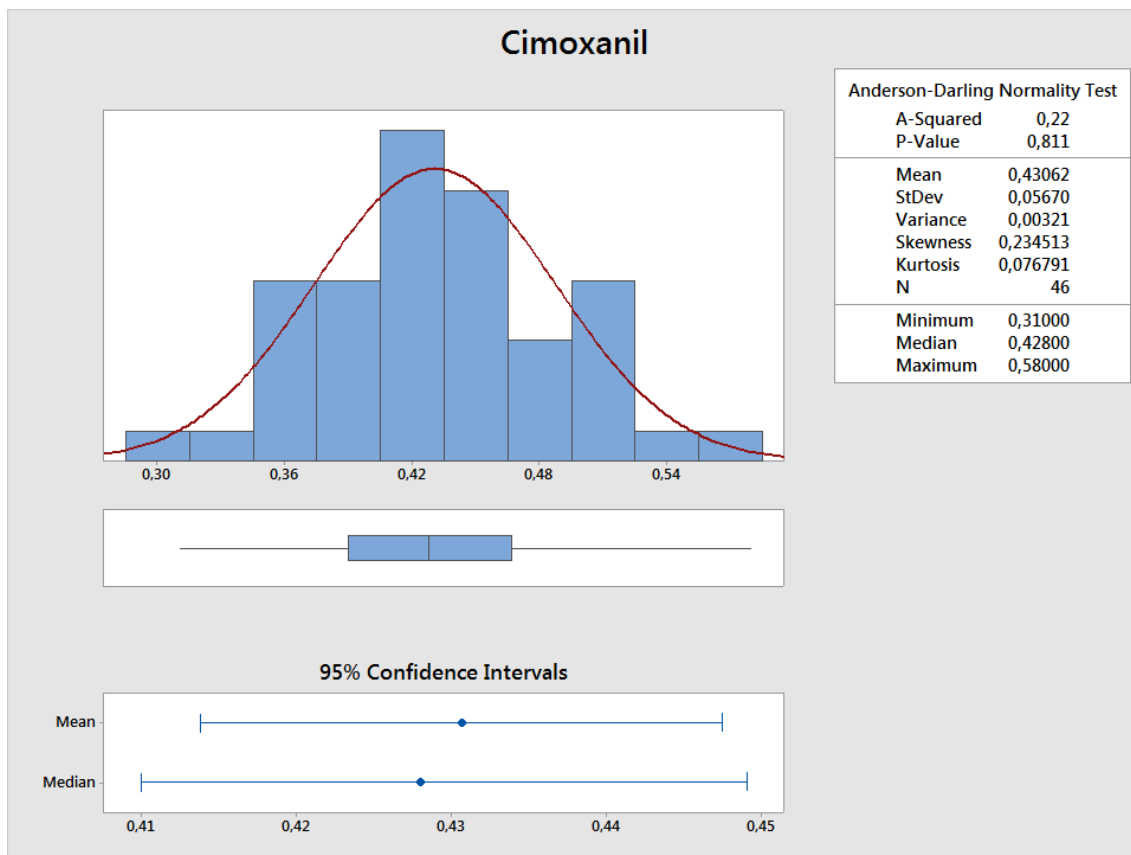


Grafico12: Box plot Cimoxanil

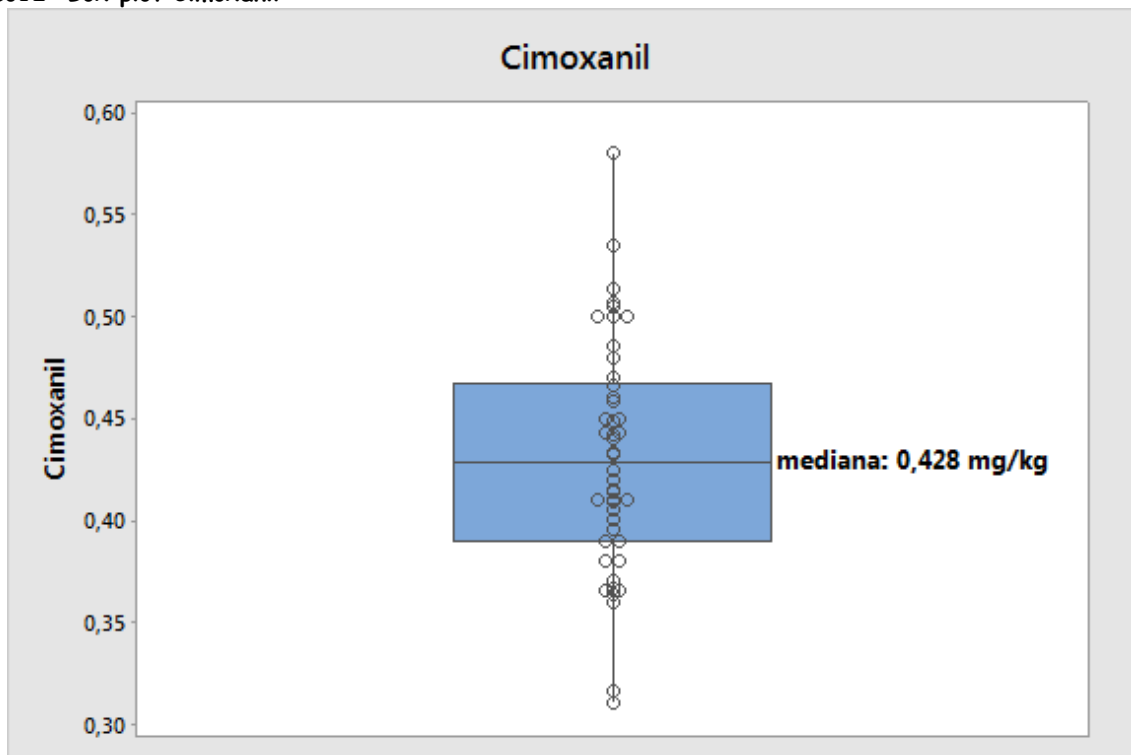


Grafico 13: Cimoxanil -z-score

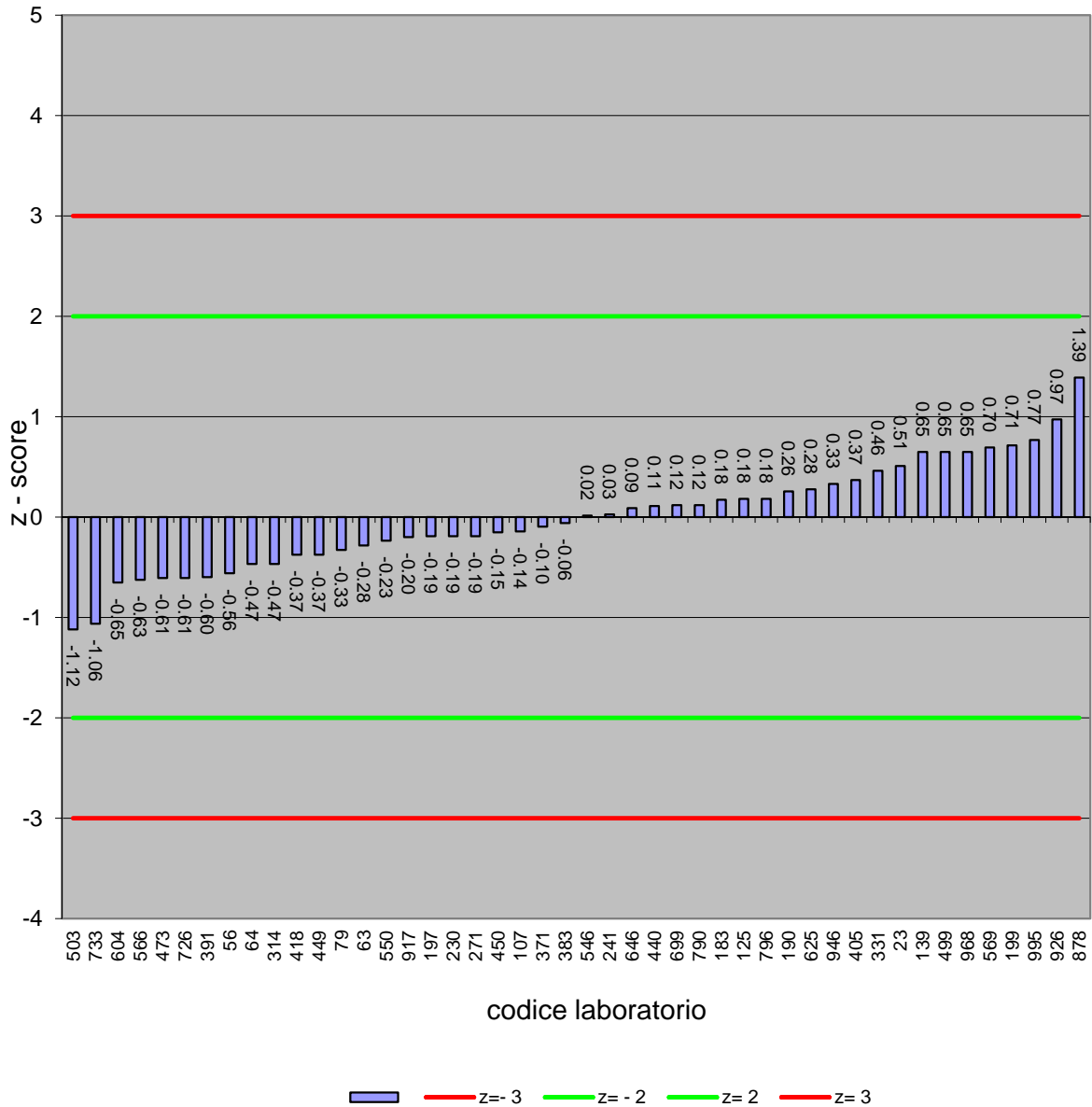


Tabella 16: risultati Fenpropatrin (in mg/kg)

codice laboratorio	Fenpropatrin
23	0.172
56	0.22
63	0.086
64	0.2
79	0.166
107	0.191
125	0.162
139	0.22
140	ND
183	0.189
190	0.186
197	0.200
199	0.178
230	0.185
236	ND
241	0.1784
271	0.12
314	0.15
331	ND
363	
371	0.189
383	0.17
391	0.181
398	ND
405	0.205
418	0.149
440	0.185
449	0.173
450	0.145
473	0.187
499	0.19
503	ND
546	0.212
550	0.199
566	0.19
569	ND
594	ND
604	0.16
625	0.19
646	0.21
699	0.183
726	0.18
733	0.212
790	0.148
796	0.21
878	0.21
891	
917	0.155
926	0.215
946	0.204
968	0.2
995	0.211

Grafico 14: Fenpropatrin

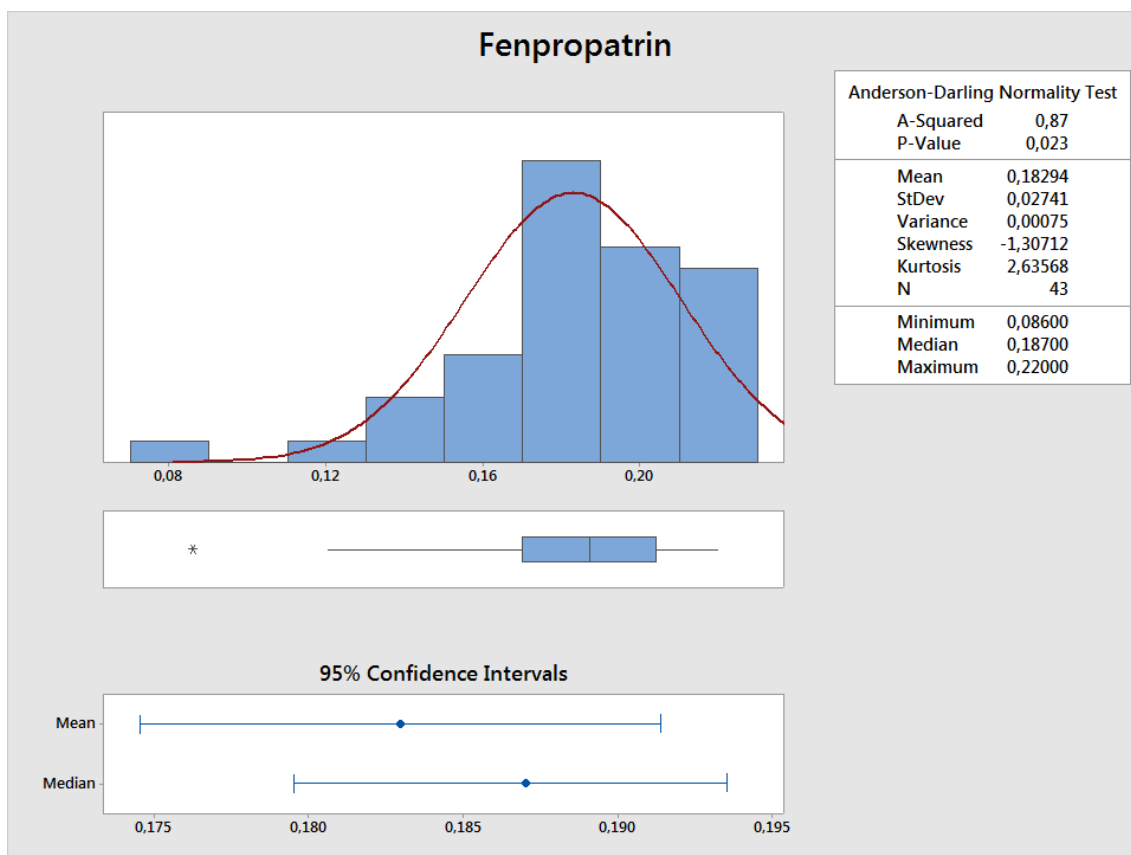


Grafico 15: Box plot Fenpropatrin

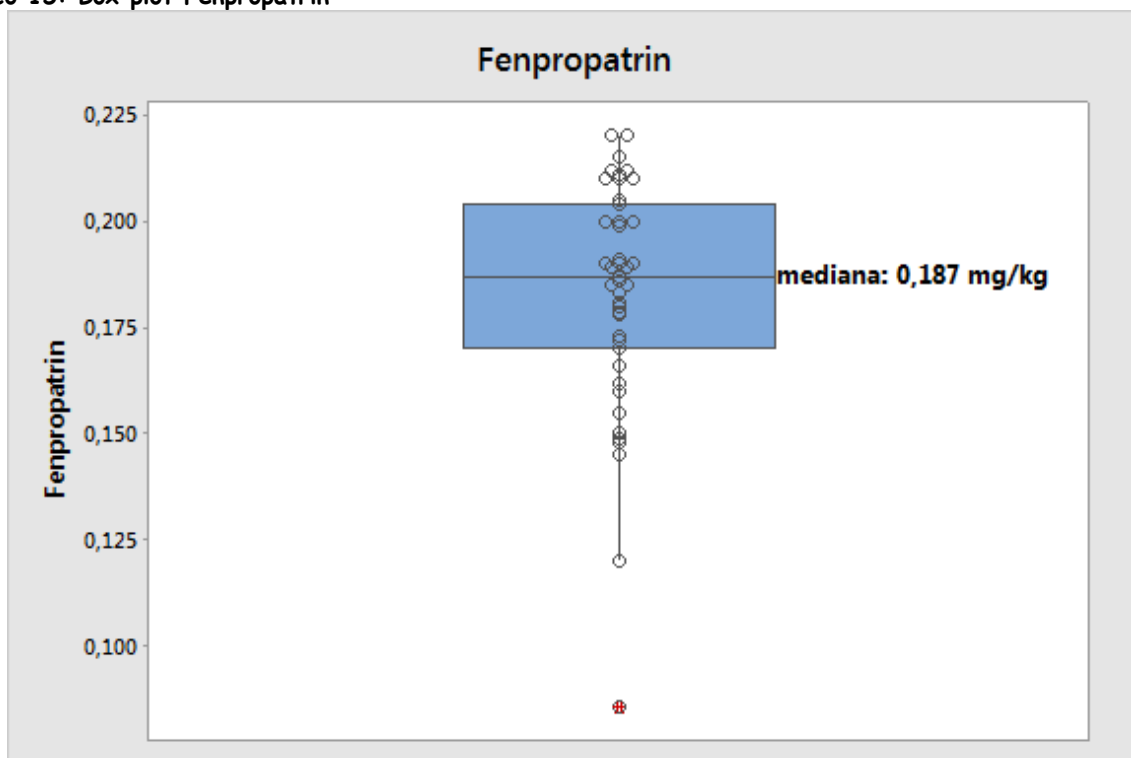


Grafico 16: Fenpropatrin - z-score

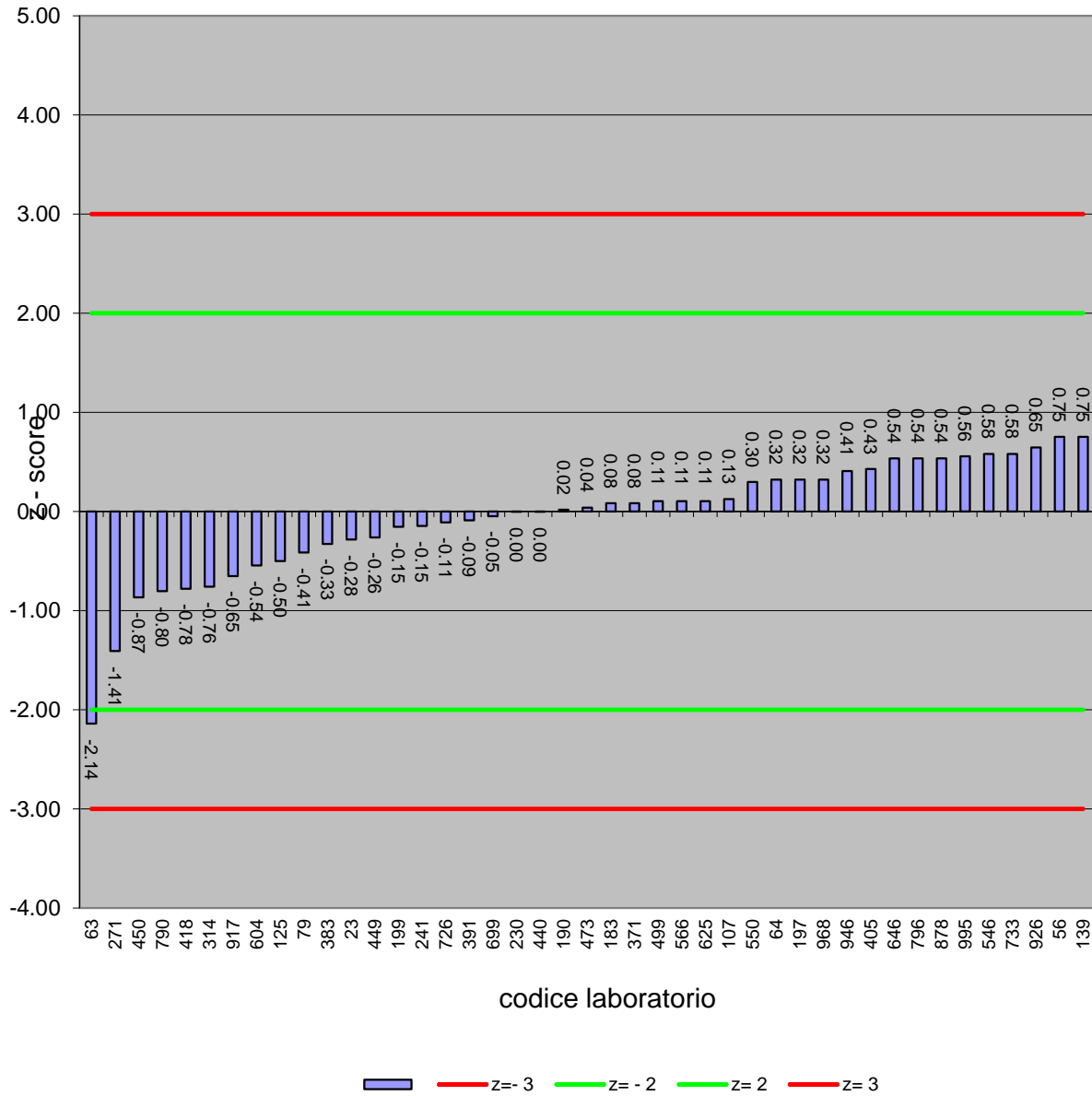


Tabella 17: risultati Fosmet (in mg/kg)

codice laboratorio	Fosmet
23	0.151
56	0.13
63	0.147
64	0.14
79	0.123
107	0.135
125	0.13
139	0.16
140	ND
183	0.138
190	0.14
197	0.130
199	0.135
230	0.13
236	0.114
241	0.1385
271	0.12
314	0.12
331	ND
363	
371	0.138
383	0.108
391	0.14
398	0.145
405	0.155
418	0.114
440	0.134
449	0.127
450	0.133
473	0.106
499	0.16
503	0.09
546	0.137
550	0.135
566	0.101
569	0.129
594	0.143
604	0.13
625	0.12
646	0.16
699	0.129
726	0.13
733	0.115
790	0.148
796	0.13
878	0.15
891	
917	0.105
926	0.157
946	0.153
968	0.16
995	0.15

Grafico17: Fosmet

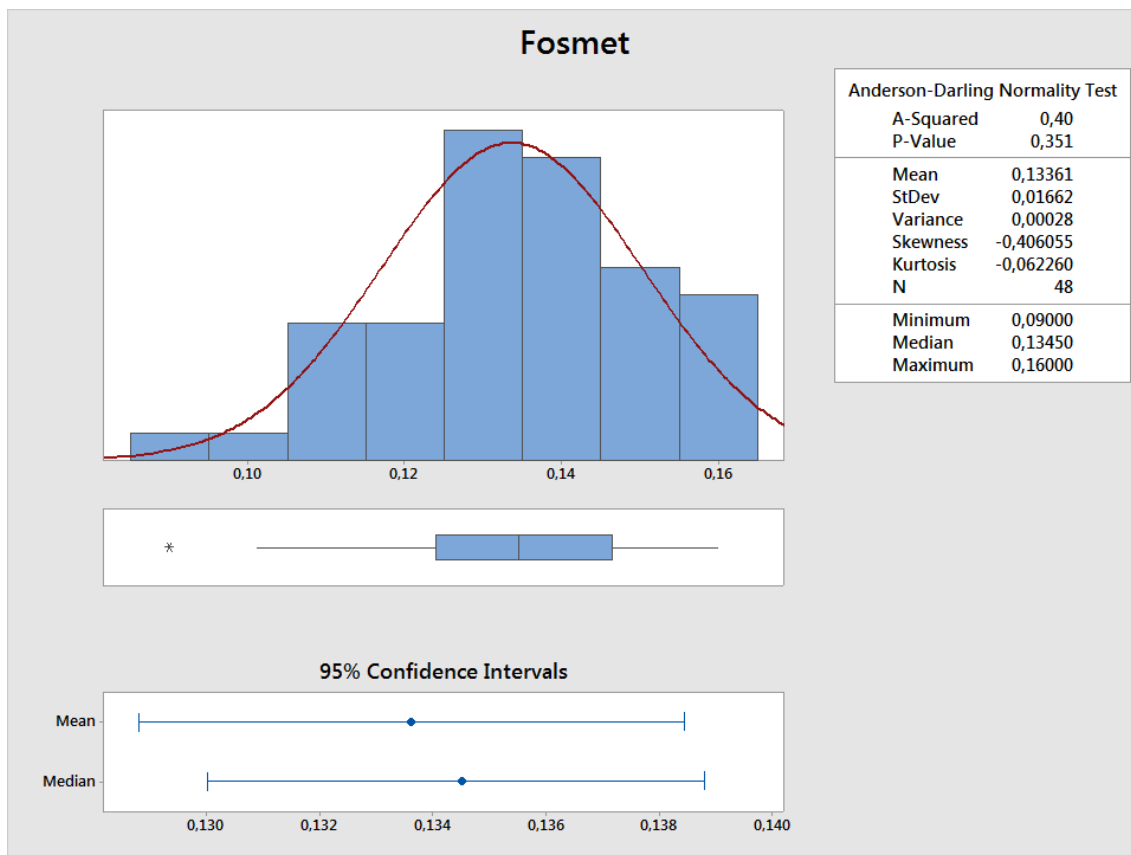


Grafico18: Box plot Fosmet

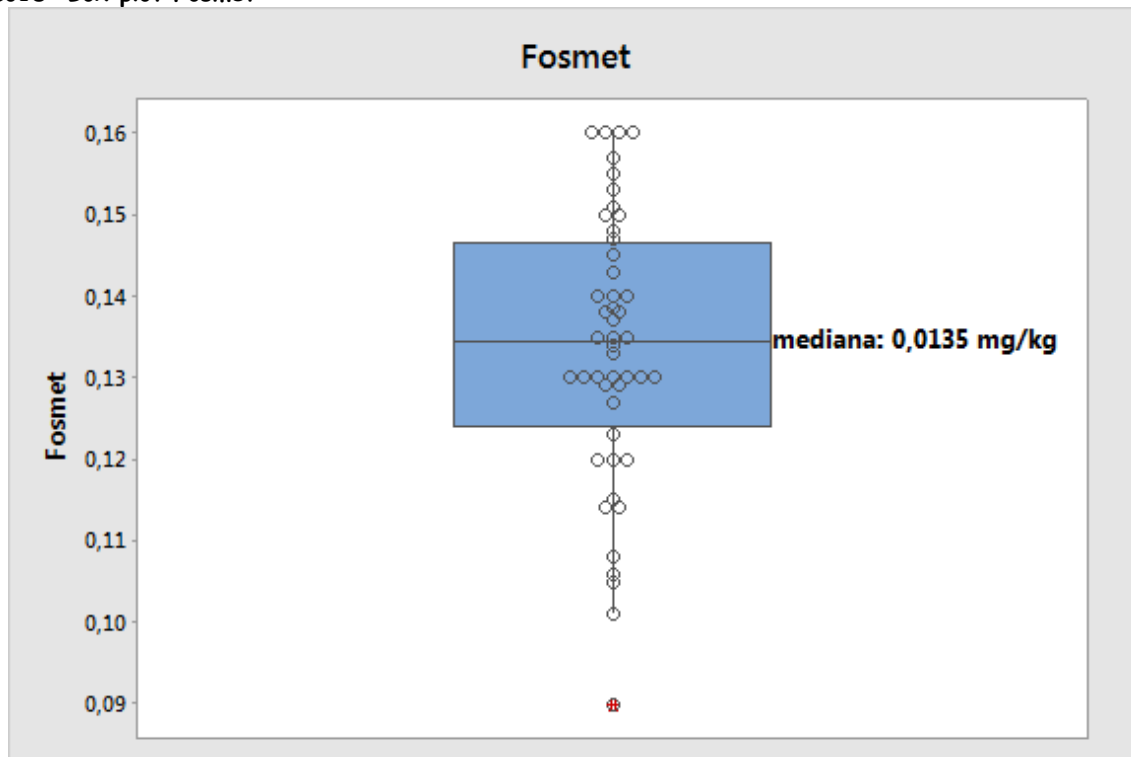


Grafico 19: Fosmet - z-score

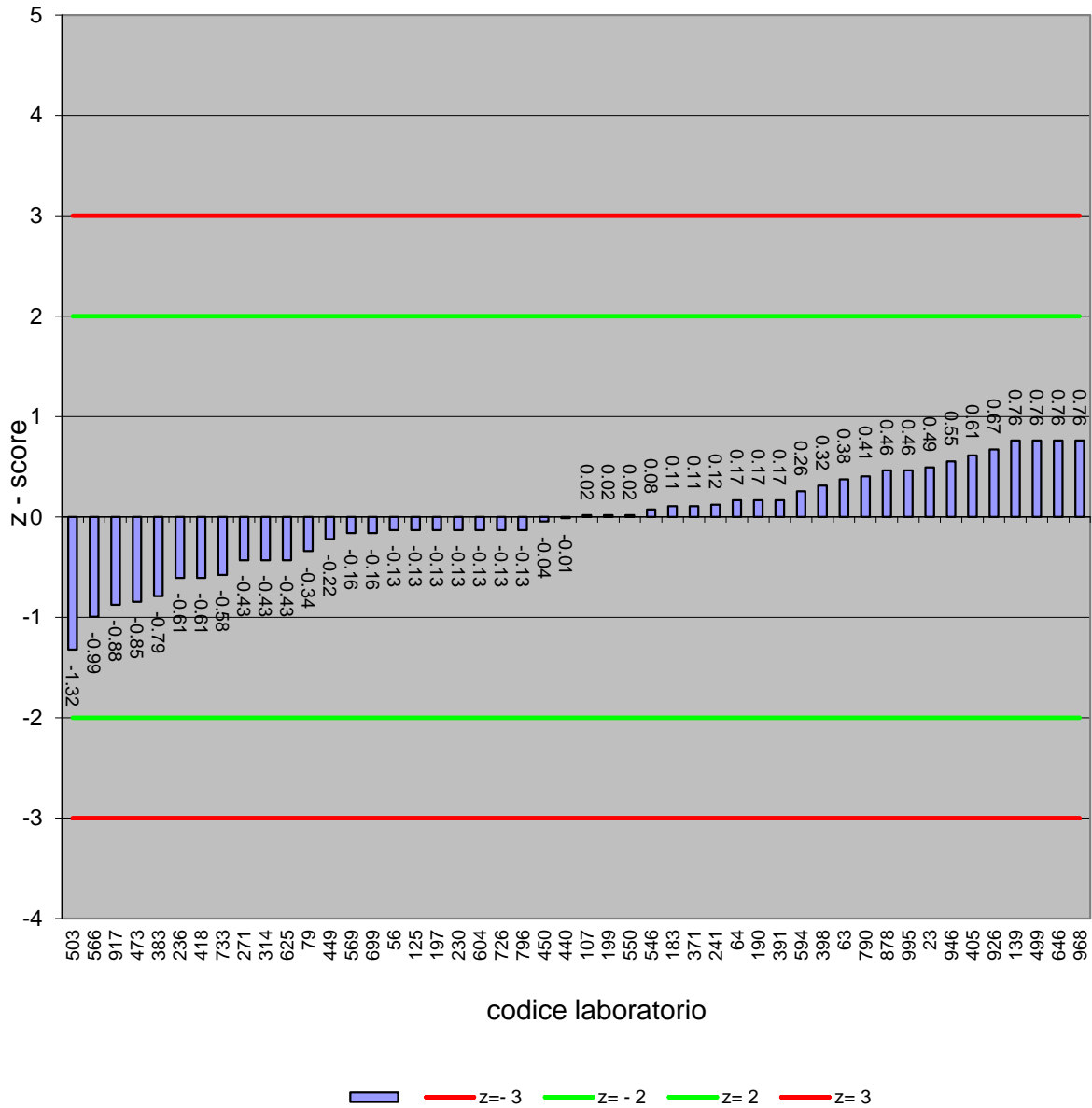


Tabella 18: risultati Proquinazid (in mg/kg)

codice laboratorio	Proquinazid
23	0.081
56	ND
63	0.032
64	0.075
79	0.075
107	0.069
125	0.072
139	0.094
140	0.085
183	0.0848
190	0.078
197	ND
199	0.076
230	0.075
236	0.066
241	0.0808
271	ND
314	0.08
331	ND
363	
371	ND
383	0.082
391	0.077
398	0.081
405	0.0900
418	0.072
440	0.072
449	0.072
450	0.071
473	0.073
499	0.076
503	ND
546	0.099
550	0.072
566	0.079
569	0.059
594	0.1
604	0.075
625	ND
646	NR
699	ND
726	0.085
733	NR
790	0.081
796	0.095
878	0.098
891	
917	0.074
926	0.074
946	0.085
968	0.08
995	0.083

Grafico 20: Proquinazid

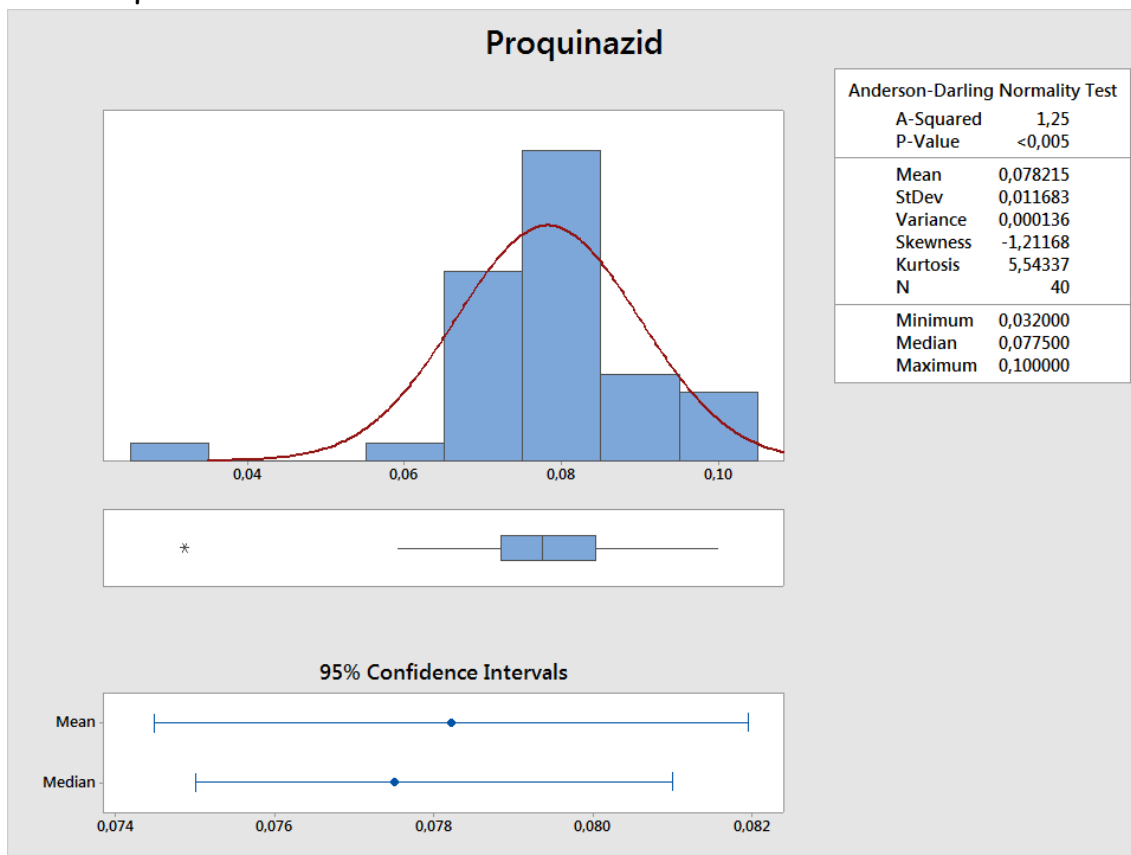


Grafico 21: Box plot Proquinazid

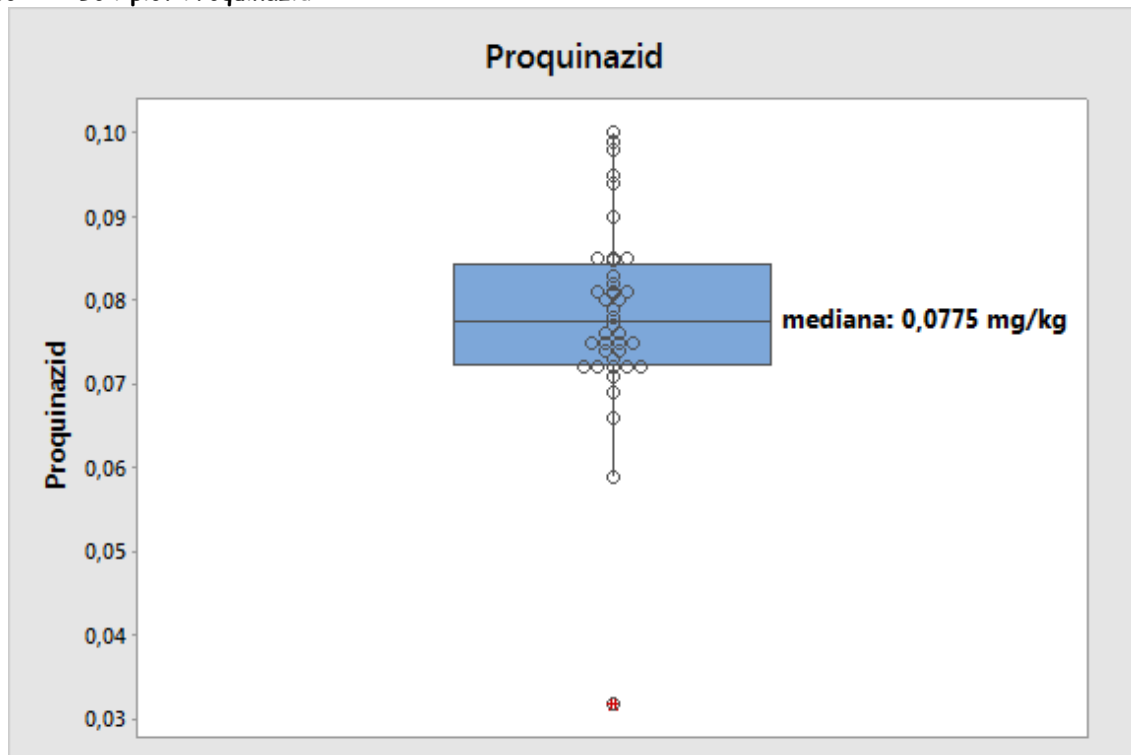


Grafico 22: Proquinazid -z-score

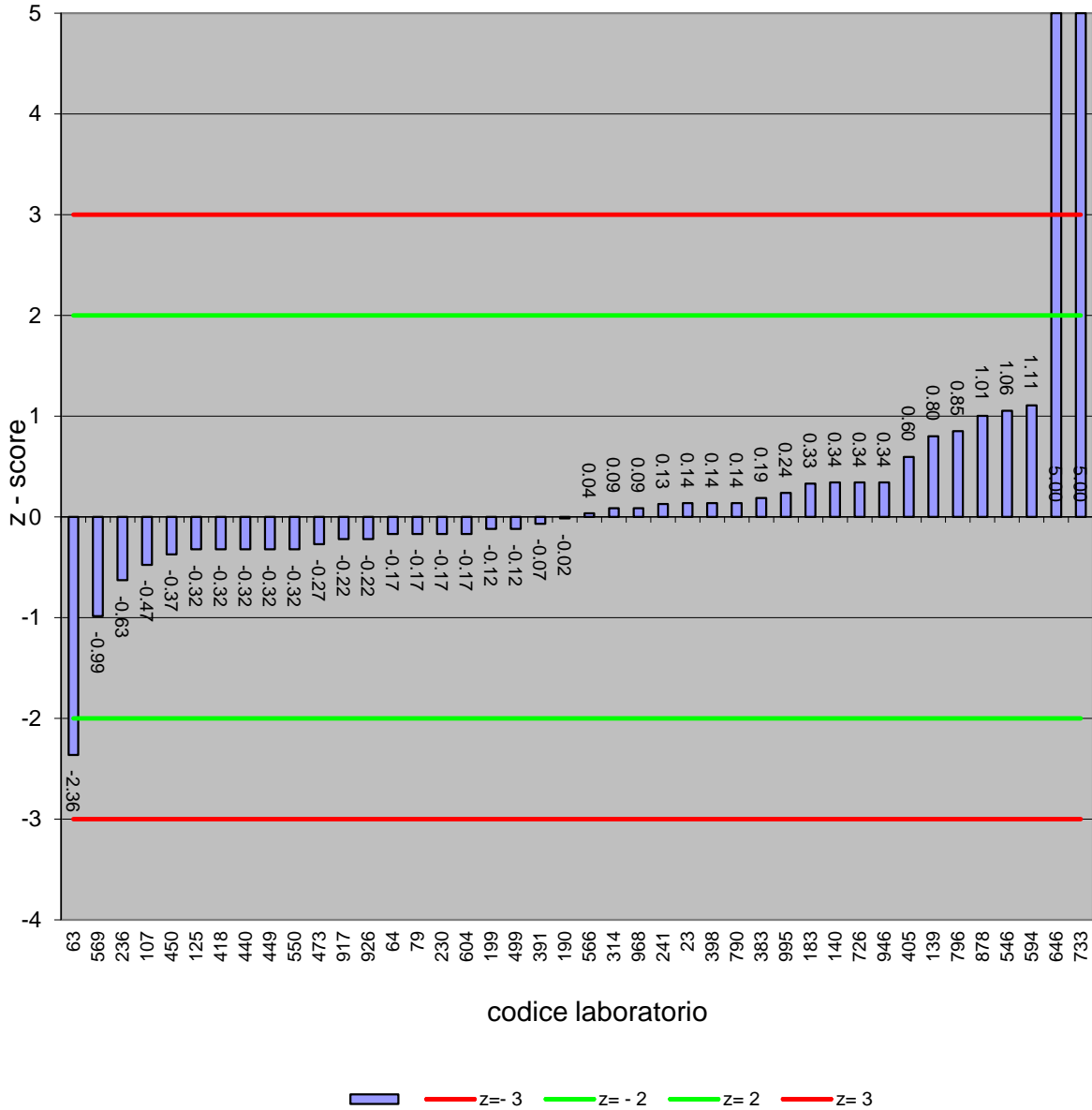


Tabella 19: risultati Triciclazolo (in mg/kg)

codice laboratorio	Triciclazolo
23	0.048
56	0.04
63	0.049
64	0.045
79	0.041
107	0.046
125	0.049
139	0.054
140	ND
183	0.0478
190	0.048
197	ND
199	0.025
230	0.045
236	ND
241	0.0517
271	0.025
314	0.04
331	ND
363	
371	ND
383	0.041
391	0.047
398	0.038
405	0.0520
418	0.044
440	0.045
449	0.048
450	0.048
473	0.049
499	0.05
503	ND
546	0.057
550	0.047
566	0.047
569	0.056
594	NR
604	0.048
625	0.042
646	0.053
699	0.049
726	0.036
733	0.04
790	0.047
796	0.05
878	0.051
891	
917	0.053
926	0.057
946	0.042
968	0.055
995	0.049

Grafico 23: Triciclazolo

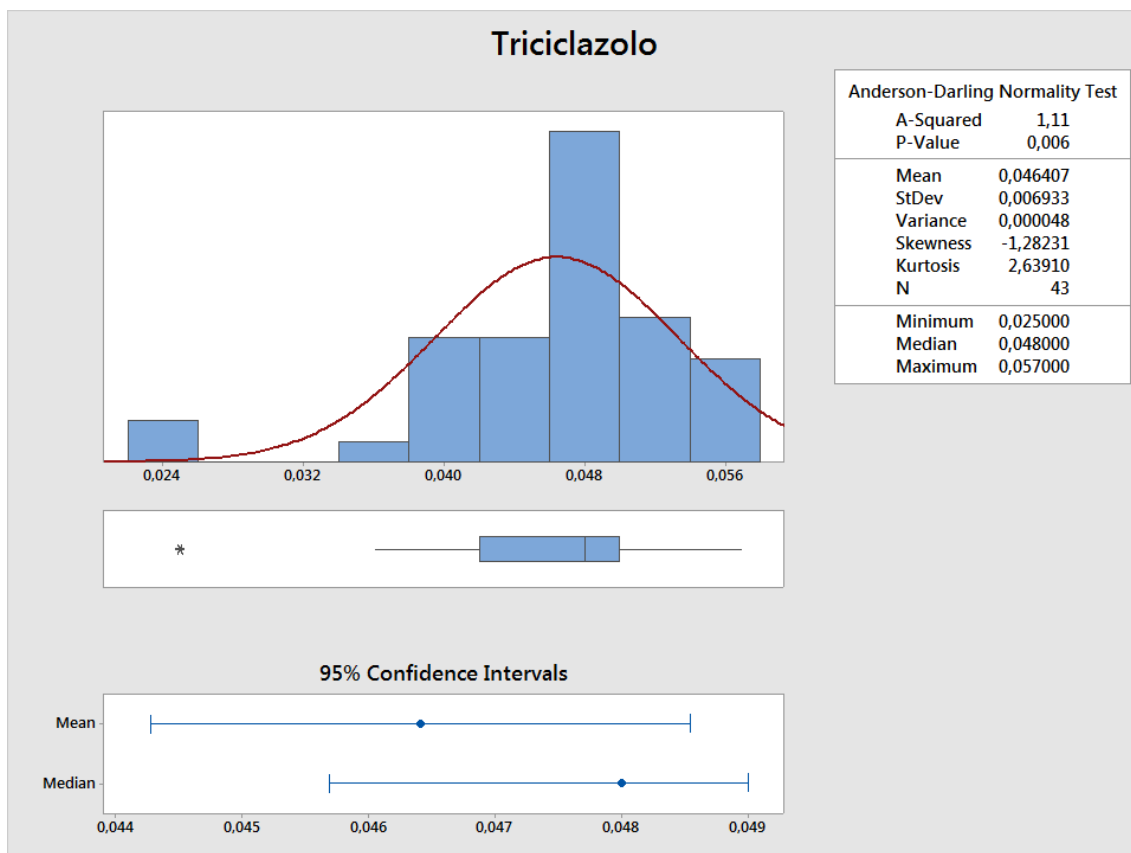


Grafico 24: Box plot Triciclazolo

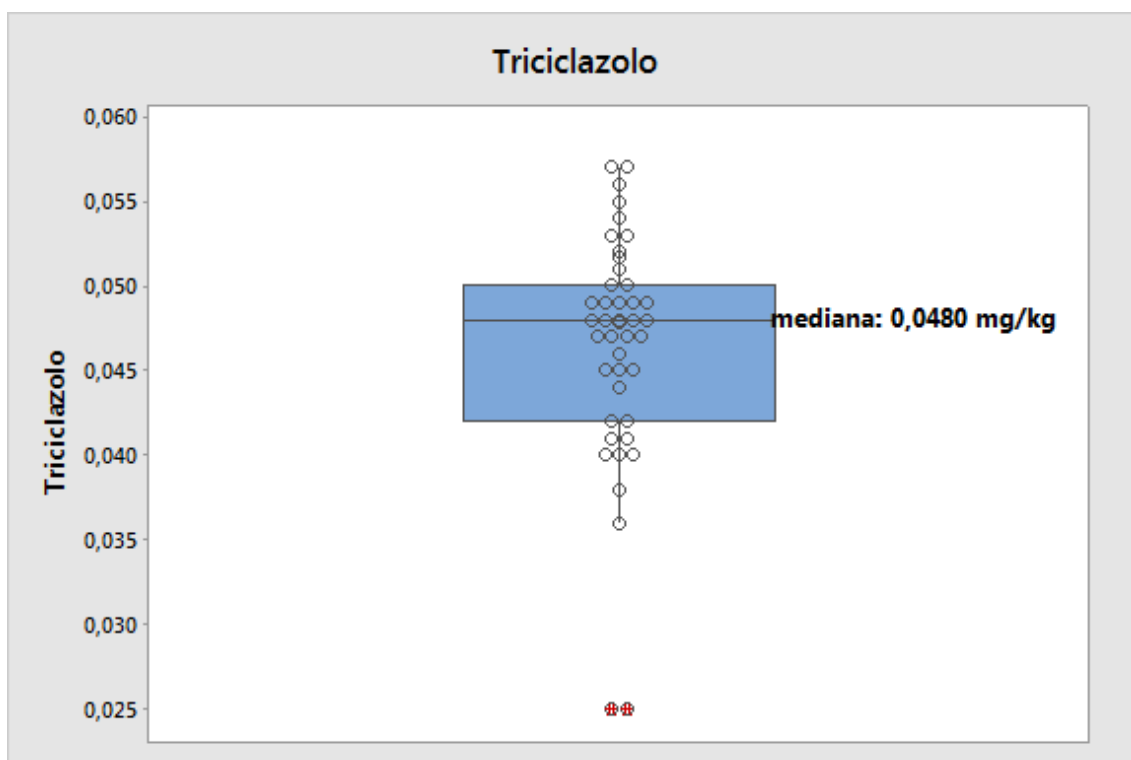
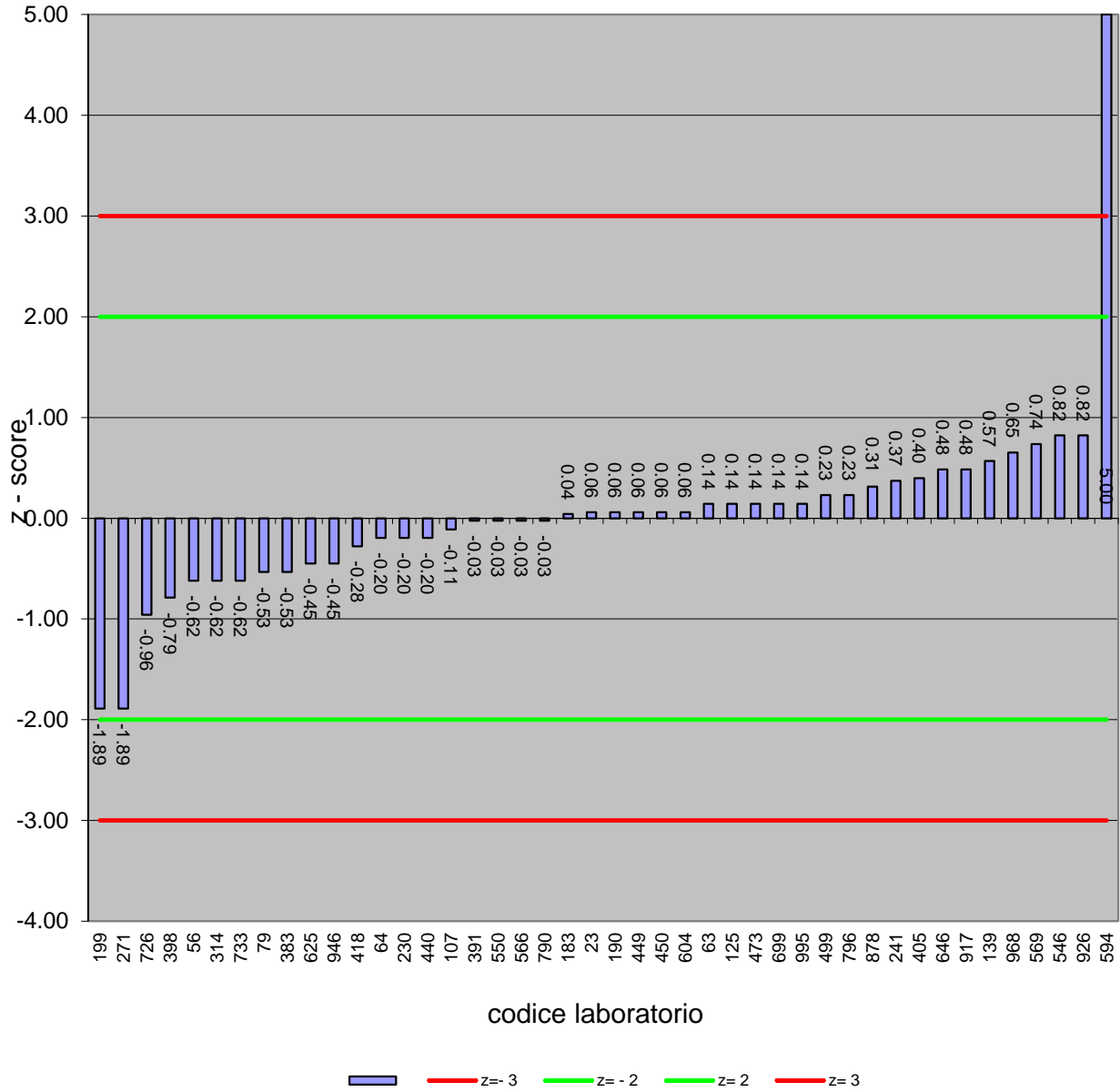


Grafico 25: Triciclazolo -z-score



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

Di seguito sono riportate: Tabella 20: rappresentazione risultati attraverso z-score, consente una valutazione per sostanza attiva, Tabella 21: riassunto giudizi, consente una valutazione complessiva sull'intero test, Tabella 22: AZ² tiene in considerazione il numero dei parametri riscontrati nel test e delle sostanze attive non addizionate.

Tabella 20: rappresentazione risultati attraverso z-score

Sostanze attive	Tot s.a. analizzati	Soddisfacente		Discutibile		Non Soddisfacente	
		z ≤ 2		2 < z ≤ 3		z > 3	
		n°	%	n°	%	n°	%
Azoxystrobin	50	50	100	0	0	0	0
Bupirimate	49	49	100	0	0	0	0
Cimoxanil	46	46	100	0	0	0	0
Fenpropatrin	43	42	98	1	2	0	0
Fosmet	48	48	100	0	0	0	0
Proquinazid	42	39	93	1	2	2	5
Triciclazolo	44	43	98	0	0	1	2

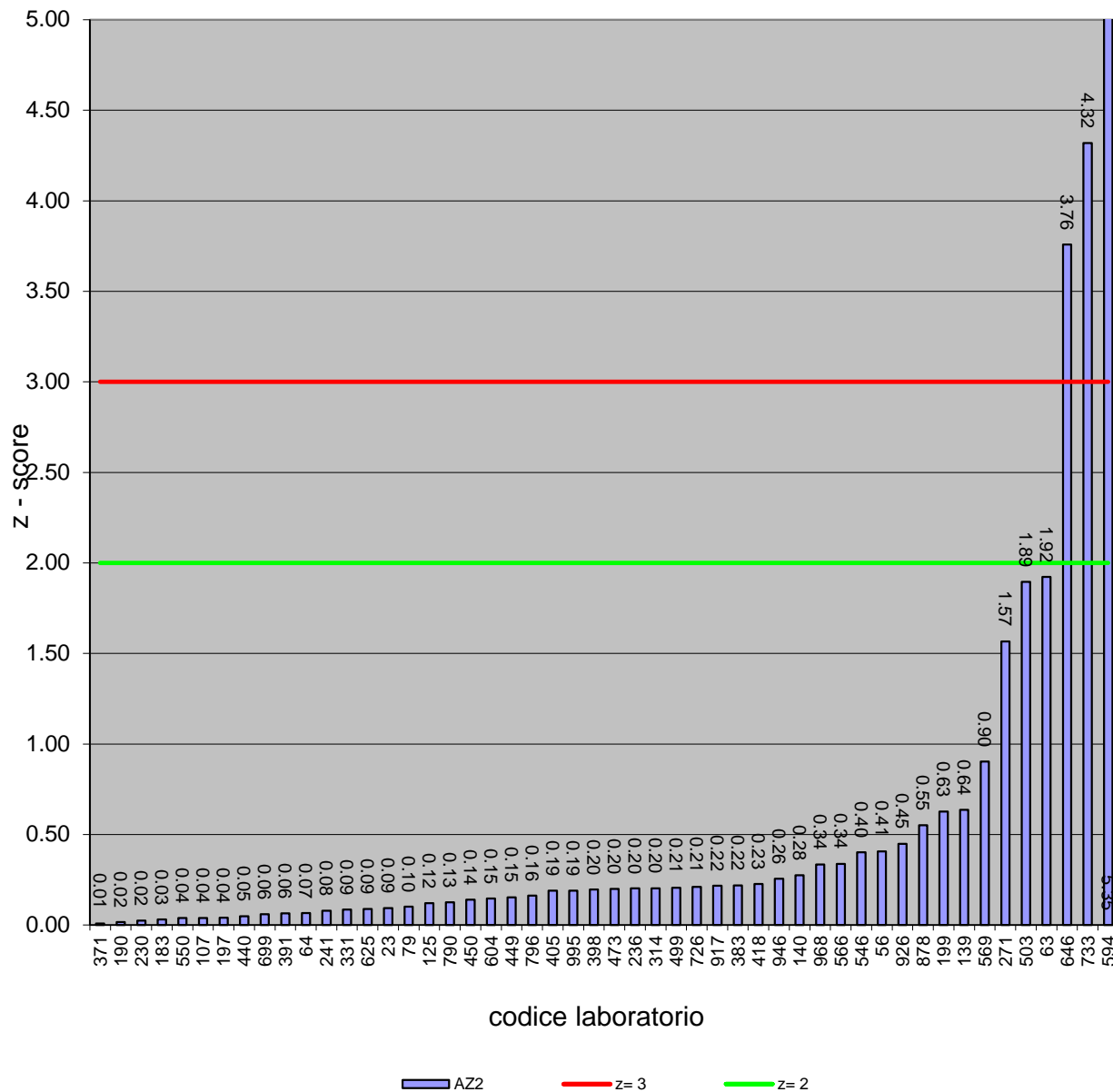
Tabella 21: riassunto giudizi

<i>Riassunto dei giudizi</i>	<i>AZ²</i>	
	n° lab	% lab
Soddisfacente	47	94.0
Discutibile	0	0.0
Non soddisfacente	3	6.0
<i>Totale laboratori</i>	50	100.0

Tabella 22: z - score e AZ²

Lab	m	Azoxystrobin	Bupirimate	Cimoxanil	Fenpropratin	Fosmet	Proquinazid	Triciclazolo	AZ ²	Valutazione rispetto AZ ²
23	7	0.21	0.06	0.51	-0.28	0.49	0.14	0.06	0.09	Soddisf
56	6	-0.84	-0.67	-0.56	0.75	-0.13		-0.62	0.41	Soddisf
63	7	-0.63	-1.63	-0.28	-2.14	0.38	-2.36	0.14	1.92	Soddisf
64	7	-0.21	-0.05	-0.47	0.32	0.17	-0.17	-0.20	0.07	Soddisf
79	7	0.00	-0.11	-0.33	-0.41	-0.34	-0.17	-0.53	0.10	Soddisf
107	7	0.00	0.01	-0.14	0.13	0.02	-0.47	-0.11	0.04	Soddisf
125	7	-0.63	0.12	0.18	-0.50	-0.13	-0.32	0.14	0.12	Soddisf
139	7	1.26	0.57	0.65	0.75	0.76	0.80	0.57	0.64	Soddisf
140	3	0.84	0.01				0.34		0.28	Soddisf
183	7	-0.21	0.06	0.18	0.08	0.11	0.33	0.04	0.03	Soddisf
190	7	-0.11	0.09	0.26	0.02	0.17	-0.02	0.06	0.02	Soddisf
197	5	0.21	0.06	-0.19	0.32	-0.13			0.04	Soddisf
199	7	0.32	-0.40	0.71	-0.15	0.02	-0.12	-1.89	0.63	Soddisf
230	7	0.21	0.09	-0.19	0.00	-0.13	-0.17	-0.20	0.02	Soddisf
236	4	-0.21	-0.05			-0.61	-0.63		0.20	Soddisf
241	7	0.60	0.01	0.03	-0.15	0.12	0.13	0.37	0.08	Soddisf
271	6	-1.47	-1.21	-0.19	-1.41	-0.43		-1.89	1.57	Soddisf
314	7	0.21	-0.11	-0.47	-0.76	-0.43	0.09	-0.62	0.20	Soddisf
331	3	0.11	0.17	0.46					0.09	Soddisf
363	0									
371	5	0.11	0.08	-0.10	0.08	0.11			0.01	Soddisf
383	7	-0.32	-0.62	-0.06	-0.33	-0.79	0.19	-0.53	0.22	Soddisf
391	7	-0.21	-0.10	-0.60	-0.09	0.17	-0.07	-0.03	0.06	Soddisf
398	4	0.21				0.32	0.14	-0.79	0.20	Soddisf
405	7	0.21	0.25	0.37	0.43	0.61	0.60	0.40	0.19	Soddisf
418	7	-0.53	-0.12	-0.37	-0.78	-0.61	-0.32	-0.28	0.23	Soddisf
440	7	-0.42	-0.09	0.11	0.00	-0.01	-0.32	-0.20	0.05	Soddisf
449	7	-0.84	-0.01	-0.37	-0.26	-0.22	-0.32	0.06	0.15	Soddisf
450	7	-0.21	-0.14	-0.15	-0.87	-0.04	-0.37	0.06	0.14	Soddisf
473	7	0.00	-0.46	-0.61	0.04	-0.85	-0.27	0.14	0.20	Soddisf
499	7	0.32	0.51	0.65	0.11	0.76	-0.12	0.23	0.21	Soddisf
503	4	-0.84	-1.97	-1.12		-1.32			1.89	Soddisf
546	7	0.74	0.37	0.02	0.58	0.08	1.06	0.82	0.40	Soddisf
550	7	0.11	0.06	-0.23	0.30	0.02	-0.32	-0.03	0.04	Soddisf
566	7	-0.74	-0.66	-0.63	0.11	-0.99	0.04	-0.03	0.34	Soddisf
569	6	0.11	-1.84	0.70		-0.16	-0.99	0.74	0.90	Soddisf
594	5	-0.21	0.65			0.26	1.11	5.00	5.35	Non Soddisf
604	7	-0.32	-0.39	-0.65	-0.54	-0.13	-0.17	0.06	0.15	Soddisf
625	6	-0.21	0.12	0.28	0.11	-0.43		-0.45	0.09	Soddisf
646	7	0.42	0.12	0.09	0.54	0.76	5.00	0.48	3.76	Non Soddisf
699	6	0.53	0.14	0.12	-0.05	-0.16		0.14	0.06	Soddisf
726	7	-0.21	0.01	-0.61	-0.11	-0.13	0.34	-0.96	0.21	Soddisf
733	7	1.16	1.31	-1.06	0.58	-0.58	5.00	-0.62	4.32	Non Soddisf
790	7	-0.11	0.15	0.12	-0.80	0.41	0.14	-0.03	0.13	Soddisf
796	7	-0.11	-0.08	0.18	0.54	-0.13	0.85	0.23	0.16	Soddisf
878	7	0.53	0.17	1.39	0.54	0.46	1.01	0.31	0.55	Soddisf
891	0									
917	7	0.11	-0.06	-0.20	-0.65	-0.88	-0.22	0.48	0.22	Soddisf
926	7	0.74	0.24	0.97	0.65	0.67	-0.22	0.82	0.45	Soddisf
946	7	-0.42	0.85	0.33	0.41	0.55	0.34	-0.45	0.26	Soddisf
968	7	0.74	0.51	0.65	0.32	0.76	0.09	0.65	0.34	Soddisf
995	7	0.00	0.36	0.77	0.56	0.46	0.24	0.14	0.19	Soddisf

Grafico 26: AZ²



16. Errori Quali-Quantitativi

Non sono presenti falsi positivi.

17. Confronto con altri test

La matrice “Zucche” è stata impiegata in test precedenti.

codice test	matrice	lab. partecipanti	Lab con SSZ e AZ ² soddisf.	
		n°	n°	%
2S18	Zucche	45	40	89
1S19	Zucche	44	41	93
2S23	Zucche	50	47	94

Si riscontrano sostanze attive uguali a quelle impiegate nella seconda sessione del 2023 nei seguenti test:

Tabella 23: confronto parametri comuni

Codice Test	Matrice	Parametri						
2000-2TF	fragola	Azoxystrobin						
2001-1TF	kiwi		Bupirimate					
2003-1S03	kiwi					Fosmet		
2004-2S04	pere					Fosmet		
2006-1S06	pere	Azoxystrobin						
1S09	kiwi	Azoxystrobin	Bupirimate					
2S13	mele			Cimoxanil				
1S14	cocomeri		Bupirimate					
2S16	carote	Azoxystrobin						
2S23	zucche	Azoxystrobin	Bupirimate	Cimoxanil	Fenpropatrin	Fosmet	Proquinazid	Triciclazolo

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 24: riassunto percentuali risultati soddisfacenti conseguiti nei vari test esaminati

Codice Test	Parametri						
	<i>Azoxystrobin</i>	<i>Bupirimate</i>	<i>Cimoxanil</i>	<i>Fenpropatrin</i>	<i>Fosmet</i>	<i>Proquinazid</i>	<i>Triciclazolo</i>
2000-2TF	85						
2001-1TF		90					
2003-1S03					83		
2004-2S04					81		
2006-1S06	97						
1S09	96	94					
2S13			98				
1S14		100					
2S16	100						
2S23	100	100	100	98	100	93	98

Tabella 25: dettaglio risultati SSZ e AZ²

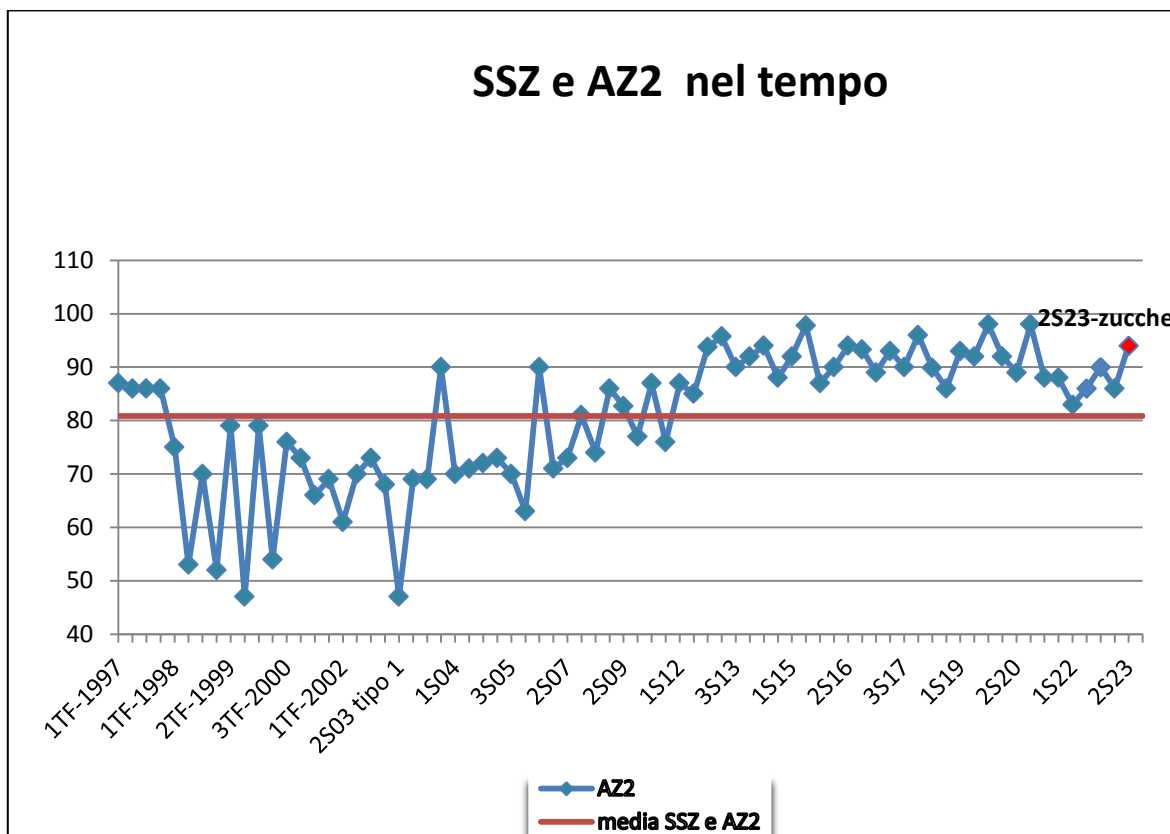
codice test	matrice	Lab. partecipanti	Lab con SSZ o AZ ² soddisf.	
		n°	n°	%
1TF-1997	mela	15	13	87
2TF-1997	fragola	21	18	86
3TF-1997	pesca	21	18	86
4TF-1997	arancia	22	19	86
1TF-1998	actinidia	28	21	75
2TF-1998	pomodoro	32	17	53
3TF-1998	pere	30	21	70
1TF-1999	actinidia	31	16	52
2TF-1999	zucchini	28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

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. tolilfluamide
- (vii) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. buprofezin
- (viii) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. etofenprox
- (ix) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. diazinone
- (x) : con l'esclusione del parametro cipermetrina
- (xi) : con l'esclusione del parametro clofentezina
- (xii) : con l'esclusione dei laboratori con z-score superiore a 2 per la s.a. fenitrotrion
- (xiii) : con l'esclusione dei parametri fenamifos e tolilfluamide
- (xiv) : con l'esclusione del parametro pimetrozine
- (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 27: 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 $3^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$.
- Giorno 3 = dead line: ultimo giorno utile per la consegna dei risultati da parte dei partecipanti; aliquota mantenuta a temperatura di congelamento $-15^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Una sostanza attiva può essere considerata adeguatamente stabile se:

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

dove

x_i = il valore medio del primo test di stabilità.

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

σ_{PT} = deviazione standard usata nella valutazione del PT pari al 25% del valore assegnato

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 ovvi, come: unità di misura scorrette o utilizzo errato dei decimali;
- valutazione della distribuzione simmetrica con MINITAB 17;
- calcolo del valore assegnato utilizzando la statistica robusta, come descritto nell'Annex C della ISO13528:2022, 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 Food Chemistry*”, 2011, 59(14), 7609-7619.

- **Valutazione delle performances**

A corredo del valore assegnato viene calcolata l'incertezza associata utilizzando la formula riportata al punto 7.7.3 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 Food Chemistry", 2011, 59 (14), 7609-7619, e del 12% della media robusta per i PT Nitrati in base ad una valutazione dei passati PT

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$	insoddisfacente

- **Combinazione z-score**

Avviene con AZ^2

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

AZ^2 viene interpretato come segue:

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

Definizioni

Media (M_{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 ($m_{arparae}, m_{Lab}$): 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 A^2 : Il test di Anderson-Darling può essere applicato a qualsiasi distribuzione. Di seguito sono riportate tabelle utili alla valutazione della distribuzione normale.

Tabella 3: Valori di riferimento Anderson Darling

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

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

Definizione operativa della statistica test di Anderson-Darling:

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

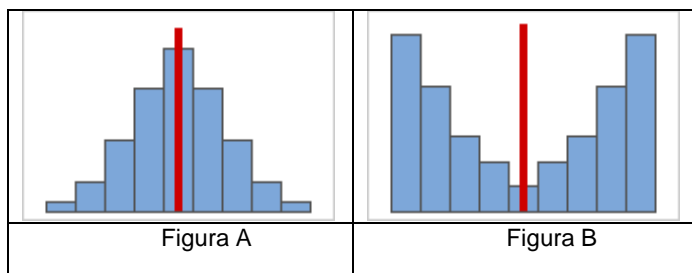
Lunghezza campione
Indice del campione ordinato
Valore della distribuzione teorica calcolato in corrispondenza dell' i-esimo valore campionario

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.

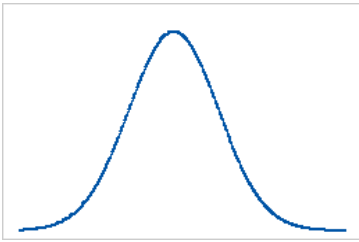


figura A
Linea di base: valore di Kurtosis pari a 0 (figura A)

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.

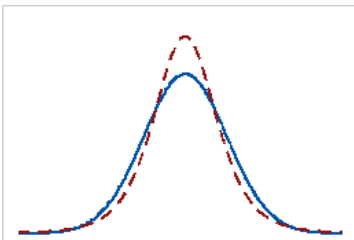


figura B
Kurtosis positiva (figura B)

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.

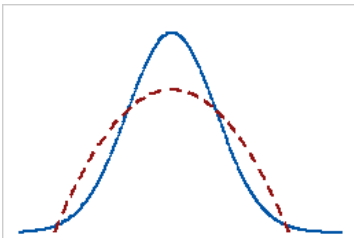


figura C
Kurtosis negativa (figura C)

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)
Ciantranilipolo
Ciazofamid
Ciflufenamide
Ciflumetofen
Ciflutrin (somma degli isomeri)
Cimoxanil
Cipermetrina (somma degli isomeri)
Ciproconazolo
Ciprodinil
Clofentezine
Clomazone
Clorantranilipolo
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
Fenitrotion
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
Isfetamid
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
Oxathiaprolin
Paclobutrazolo
Paraoxon metile
Paration etile
Paration metile
Pencicuron
Penconazolo
Pendimetalin
Penflufen
Penthiopirad
Permetrina
Pimetrozine
Piraclostrobin
Piridaben
Piridail
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
