

**4° CONVEGNO NAZIONALE
FITOFARMACI E AMBIENTE
Ambiente, Alimenti, Salute**

Paolo Branca

**A.R.P.A. - Agenzia Regionale Protezione Ambientale del Piemonte
Polo Chimico Regionale Alimenti – Via Nizza 24 – La Loggia (To)**

**PROFICIENCY TEST PER LA DETERMINAZIONE
DI RESIDUI DI PRODOTTI FITOSANITARI IN
MATRICI VEGETALI *AT/2002***

RAPPORTO FINALE

Napoli 14-15 maggio 2003

OBIETTIVI

L'obiettivo del Proficiency test era quello di rilevare informazioni circa l'accuratezza dei risultati ottenuti dai laboratori dell'ARPA votati all'analisi dei residui dei prodotti fitosanitari in rapporto a:

- accuratezza del risultato analitico**
- capacità di adattamento del laboratorio rispetto a nuovi protocolli analitici**
- adeguamento del laboratorio rispetto ai protocolli previsti dalla Raccomandazione della Commissione del 22 dicembre 2000 notificata con il numero C(2000) 4096**

Protocollo

Per l'esecuzione del test su matrici vegetali si è seguito il protocollo già adottato dalla **Comunità Europea** per l'esecuzione di **proficiency test** in collaborazione con la **National Food Administration Svedese** riconducibile al protocollo proposto dal **Food Sciece Laboratory**

Nella fase organizzativa il **protocollo** è stato inviato il 14 novembre 2001 a **“tutti”** i laboratori delle **“ARPA”** costituite, ottenendo in risposta l'adesione di **41 laboratori**.

Il materiale da saggio era costituito da un campione di **kiwi privo di principi attivi (bianco)** e da un campione dello stesso prodotto addizionato con **diversi principi attivi**.

In relazione alle domande poste in sede di protocollo, emergeva l'indicazione di un “*basso*” numero di laboratori orientati verso la ricerca di residui di “*nuova concezione*”, pertanto, a stimolo dei laboratori partecipanti venivano indicati due principi attivi (*azossistrobina* e *tolifluanide*) presenti nel campione per i quali venivano forniti gli *abstrat* di alcuni lavori volti alla loro determinazione con l'invito di eseguire la determinazione adottando uno dei metodi segnalati o, in alternativa, attraverso metodi alternativi.

Codice dei Laboratori

I laboratori che hanno inviato le risposte nei tempi previsti dal protocollo operativo sono stati 34 ad essi veniva attribuito un codice numerico nella fase di inoltro dei campioni da sottoporre ad analisi.

La chiave per ricondurre il codice numerico al laboratorio partecipante è nota esclusivamente all'organizzatore.

Ad ogni laboratorio è stato comunicato il proprio codice di riconoscimento al ricevimento del rapporto preliminare.

Materiale utilizzato per il test

Preparazione del Bianco

In una azienda che opera in regime di produzione “**biologica**” sono stati acquistati 70 kg di kiwi, su di essi, da parte dell’organizzatore, sono stati condotte indagini volte a verificare la presenza di **170 residui di prodotti fitosanitari**. Le analisi hanno dato **esito negativo entro limiti analitici riconducibili alla contaminazione ambientale (<0.01 mg/kg) per tutti i principi attivi testati**.

30 kg di kiwi sono quindi stati omogeneizzati in un omogeneizzatore (Cutter) fino a raggiungere la consistenza di una purea. Sono stati quindi preparati 110 aliquote del peso circa di 200 grammi ai quali è stato attribuito un numero progressivo da 1 a 110. Queste aliquote costituiscono il “**bianco**” Le aliquote appena preparate sono **state conservate a -20°C** e conservate fino al momento della distribuzione.

Materiale utilizzato per il test

Preparazione del TEST

Un ulteriore aliquota di 30 kg di kiwi sono stati sottoposti ad analogo trattamento di omogeneizzazione e, al raggiungimento della consistenza opportuna è stata additivata con quantità note di **Diclofluanide, Tolifluanide, Azossistrobina, Metalaxil, Metidation, Clorotalonil e Metomil** sciolti in acetone. Dopo lungo e continuo mescolamento sono state preparate ulteriori 110 aliquote dal peso di circa 200 grammi ciascuno numerate anche esse con un numero progressivo da 1 a 110. Queste aliquote costituiscono il Campione “*test*”. Le aliquote così preparate sono state conservate a -20°C e conservate fino al momento della distribuzione.

Ad ogni laboratorio partecipante sono state assegnate con il criterio della casualità due aliquote, una relativa al campione “**bianco**” ed una al campione “*test*”

Le aliquote sono state spedite ai laboratori partecipanti con le modalità previste dal protocollo operativo a partire dal 24 gennaio 2002.

Criteri di valutazione

Assegnazione del valore dello scarto tipo (σ)

La **deviazione standard** (riproducibilità, σ) è stata calcolata applicando la funzione di Horwitz

$$\sigma = 0.02 c^{0.8495}$$

dove **c** è il valore assegnato della concentrazione, dopo aver verificato ed eliminato eventuali outliers all'insieme dei dati forniti applicando il test di **Dixon e Grubbs** ad un livello di probabilità del **95%**

Z-score

Tale parametro è stato calcolato come $Z = (x-X)/\sigma$, dove **x** è il valore di concentrazione rilevato, **X** è il valore di concentrazione assegnato e σ è la deviazione standard.

Lo **Z-score** è interpretato come segue:

$$|Z| \leq 2$$

$$2 < |Z| < 3$$

$$|Z| \geq 3$$

soddisfacente

discutibile

insoddisfacente

Ai falsi negativi e falsi positivi è assegnato uno **Z-score pari a 5**, ai principi attivi non cercati dal laboratorio non è attribuito alcun punteggio.

Test di omogeneità

Il laboratorio organizzatore ha eseguito una serie di analisi per verificare l'omogeneità del campione addizionato.

L'analisi è stata condotta analizzando in doppio 11 aliquote scelte con il criterio della casualità determinando la concentrazione dei sette principi attivi addizionati.

Per verificare l'omogeneità del campione è stato utilizzato **l'F-test** ad un livello di significatività del 5% ed il test adottato nel protocollo del **Food Science Laboratory**.

Tutti i principi attivi testati hanno fornito un dato di omogeneità accettabile secondo **l'F-Test** mentre rispetto al protocollo del **Food Science Laboratory** i principi attivi **clorotalonil**, e **azossitrobina** risultano inaccettabili rispetto al valore di riferimento.

Tabella 1. dati di omogeneità

| Numero campioni | Tolifluanide | | Diclofluanide | | Clorotalonil | | metalaxil | |
|---|---------------------------|-------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|
| | spiking level: 0,75 mg/kg | | spiking level:0,23 mg/kg | | spiking level:0,36 mg/kg | | spiking level:0,71 mg/kg | |
| | A | B | A | B | A | B | A | B |
| 1 | 0,579 | 0,679 | 0,155 | 0,154 | 0,329 | 0,361 | 0,817 | 0,776 |
| 2 | 0,493 | 0,563 | 0,176 | 0,131 | 0,344 | 0,315 | 0,790 | 1,093 |
| 3 | 0,559 | 0,641 | 0,119 | 0,194 | 0,431 | 0,308 | 0,890 | 0,860 |
| 4 | 0,582 | 0,611 | 0,136 | 0,148 | 0,262 | 0,387 | 0,739 | 0,721 |
| 5 | 0,599 | 0,658 | 0,145 | 0,195 | 0,415 | 0,386 | 0,801 | 0,752 |
| 6 | 0,520 | 0,538 | 0,156 | 0,110 | 0,289 | 0,309 | 0,758 | 0,768 |
| 7 | 0,520 | 0,538 | 0,200 | 0,205 | 0,114 | 0,132 | 0,674 | 0,654 |
| 8 | 0,641 | 0,630 | 0,143 | 0,195 | 0,278 | 0,224 | 0,703 | 0,817 |
| 9 | 0,554 | 0,627 | 0,166 | 0,161 | 0,485 | 0,434 | 0,815 | 0,776 |
| 10 | 0,592 | 0,639 | 0,195 | 0,198 | 0,323 | 0,430 | 0,790 | 0,860 |
| 11 | 0,609 | 0,584 | 0,202 | 0,155 | 0,272 | 0,340 | 0,890 | 0,860 |
| Media, mg/kg | 0,589 | | 0,165 | | 0,326 | | 0,800 | |
| F-test (val. di tavola= 2,85) | 0,985 | | 0,517 | | 2,731 | | 0,998 | |
| S_s | 0,0034 | | 0,0000 | | 0,0468 | | 0,002 | |
| S_a | 0,0398 | | 0,0281 | | 0,0504 | | 0,073 | |
| σ | 0,1020 | | 0,0347 | | 0,0617 | | 0,132 | |
| S_s/σ (valore riferim. < 0,3) | 0,034 | | 0,000 | | 0,759 | | 0,018 | |

| Numero campione | Metidation | | Azossistrobina | | Metomil | |
|---|--------------------------|-------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|
| | spiking level:0,73 mg/kg | | spiking level:0,40 mg/kg | | spiking level:0,51 mg/kg | |
| | A | B | A | B | A | B |
| 1 | 0,490 | 0,506 | 0,370 | 0,456 | 0,055 | 0,049 |
| 2 | 0,525 | 0,547 | 0,245 | 0,321 | 0,055 | 0,051 |
| 3 | 0,591 | 0,581 | 0,284 | 0,337 | 0,171 | 0,171 |
| 4 | 0,453 | 0,627 | 0,305 | 0,330 | 0,138 | 0,114 |
| 5 | 0,488 | 0,518 | 0,304 | 0,318 | 0,046 | 0,041 |
| 6 | 0,612 | 0,623 | 0,400 | 0,422 | 0,092 | 0,098 |
| 7 | 0,523 | 0,515 | 0,210 | 0,242 | 0,141 | 0,144 |
| 8 | 0,581 | 0,573 | 0,218 | 0,297 | 0,048 | 0,046 |
| 9 | 0,593 | 0,551 | 0,284 | 0,315 | 0,086 | 0,078 |
| 10 | 0,506 | 0,443 | 0,217 | 0,284 | 0,102 | 0,092 |
| 11 | 0,627 | 0,630 | 0,263 | 0,258 | 0,071 | 0,072 |
| Media, mg/kg | 0,550 | | 0,304 | | 0,089 | |
| F-test (val. di tavola= 2,85) | 1,321 | | 2,469 | | 0,222 | |
| S_s | 0,0166 | | 0,0317 | | 0,0000 | |
| S_a | 0,0416 | | 0,0369 | | 0,0857 | |
| σ | 0,0963 | | 0,0581 | | 0,0205 | |
| S_s/σ (valore riferim. < 0,3) | 0,173 | | 0,545 | | 0,000 | |

Elenco dei laboratori che hanno fornito il risultato

| Tabella 2 | | |
|---------------------------------|---------------------|--|
| Proficiency Test AT/2002 | | |
| Laboratori | Appartenenza | Referente |
| Bolzano | APPA | Dr. Raffaele Vistocco |
| Trento | APPA | Dr. Michele Lorenzin |
| Pordenone | ARPA - FVG | Dr. Stefano De Martin |
| Rieti | ARPA LAZIO | Dr. Maurizio Guidotti |
| Roma | ARPA LAZIO | Dr. G. Pasquazzi e Dr. B. Bencivenga |
| Como | ARPA LOMBARDIA | Dr.ssa Maria Corbisiero |
| Sondrio | ARPA LOMBARDIA | Dr.ssa Patrizia Vannini |
| Bari | ARPA PUGLIA | Dr. Francesco Fiume |
| Messina | ARPA SICILIA | Dr. Giovanni Rizzo e Dr. Antonino Marchese |
| Aosta | ARPA VALLE D'AOSTA | Dr.ssa Cristina Gibellino |
| Matera | ARPAB | Dr. Pierantonio Altacera |
| Napoli | ARPAC | Dr. Dario Mirella e Dr.ssa Cristina Manca |
| Reggio Em | ARPAER | Dr.ssa Antonia Incerti |
| Ferrara 2 | ARPAER | Dr.ssa Simona Coppi |
| Ferrara 1 | ARPAER | Dr. Morelli Marco |
| Rimini | ARPAER | Dr. Sauro Tiraferri |
| Parma | ARPAER | Dr. Sandro Sbaragli |
| La Spezia | ARPAL | Dr. Marco Filippelli |
| Firenze | ARPAT | Dr. Fabio Cioni |
| Livorno | ARPAT | Dr. Guido Spinelli |
| Pistoia | ARPAT | Dr.ssa Lucia Pagliai |
| Arezzo | ARPAT | Dr.ssa Daniela Zanchi |
| Vicenza | ARPAV | Dr. Giuseppe Sartori |
| Verona | ARPAV | Dr.ssa Francesca Daprà |
| Venezia | ARPAV | Dr.ssa Luciana Menegus |
| Rovigo | ARPAV | Dr. Ezio Polezzo |
| Treviso | ARPAV | Dr. Pietro Piazza |
| Padova | ARPAV | Dr.ssa Paola Beghetto |
| Ragusa | ASL | Dr.ssa Maria Lucia Antoci |
| Bergamo | L.S.P. - Bergamo | Dr. Giuseppe Crichigno |
| Palermo | LIP | Dr.ssa Anna Abita |
| Cagliari | P.M.P. | Dr. Elena Cocco |
| Catanzaro | P.M.P. | Dr. Clemente Migliorino |
| Sassari | P.M.P. USL 1 | Dr. Michele Murra |

Organizzatore:

**ARPA PIEMONTE - Polo Chimico Regionale Alimenti
La Loggia**

Dr. Paolo Branca

Tabella 4

| spiking level: Numero Laboratorio | clorotalonil 0,36 mg/kg | | Diclofluanide 0,23 mg/kg | | metidation 0,73 mg/kg | | metalaxil 0,95 mg/kg | | Tolifluanide 0,75 mg/kg | | Azossistrobina 0,4 mg/kg | |
|--------------------------------------|----------------------------|-------|-----------------------------|-------|--------------------------|-------|-------------------------|-------|----------------------------|-------|-----------------------------|-------|
| | A | B | A | B | A | B | A | B | A | B | A | B |
| 1 | 0,241 | 0,278 | 0,100 | 0,124 | 0,600 | 0,609 | 0,784 | 0,859 | 0,317 | 0,382 | 0,200 | 0,210 |
| 2 | si | | si | | 0,700 | 0,856 | 0,610 | 0,640 | no | | no | |
| 3 | 0,230 | 0,225 | 0,082 | 0,076 | 0,530 | 0,480 | 0,860 | 0,810 | no | | no | |
| 4 | 0,190 | 0,217 | 0,089 | 0,115 | 0,550 | 0,500 | 0,825 | 0,791 | no | | 0,369 | 0,298 |
| 8 | 0,331 | 0,294 | 0,231 | 0,168 | 0,811 | 0,786 | 0,865 | 0,858 | no | | no | |
| 9 | 0,240 | 0,260 | 0,120 | 0,120 | 0,690 | 0,710 | 0,850 | 0,870 | 0,530 | 0,570 | no | |
| 10 | 0,280 | 0,320 | 0,150 | 0,130 | 0,710 | 0,730 | 0,920 | 1,080 | 0,470 | 0,470 | 0,100 | 0,100 |
| 11 | 0,167 | 0,161 | no | | 0,527 | 0,522 | no | | no | | no | |
| 12 | 0,190 | 0,220 | 0,057 | 0,062 | 0,380 | 0,390 | 0,780 | 0,820 | 0,280 | 0,230 | 0,150 | 0,200 |
| 13 | 0,245 | 0,217 | no | | 0,657 | 0,587 | no | | no | | no | |
| 14 | 0,340 | 0,360 | 0,190 | 0,170 | NQ | | 0,830 | 0,860 | 0,890 | 0,850 | 0,530 | 0,460 |
| 16 | 0,124 | 0,126 | 0,162 | 0,171 | 0,532 | 0,572 | 0,482 | 0,450 | no | | no | |
| 17 | 0,090 | 0,090 | 0,070 | 0,070 | 0,290 | 0,280 | 0,600 | 0,560 | 0,200 | 0,230 | 0,110 | 0,130 |
| 18 | 0,173 | 0,150 | 0,059 | 0,057 | 0,424 | 0,394 | 0,510 | 0,470 | 0,152 | 0,109 | 0,287 | 0,230 |
| 19 | 0,176 | 0,163 | 0,088 | 0,091 | 0,800 | 0,713 | 0,711 | 0,629 | no | | 0,357 | 0,354 |
| 20 | 0,260 | 0,290 | 0,115 | 0,115 | 0,410 | 0,507 | 0,625 | 0,772 | no | | 0,225 | 0,235 |
| 22 | 0,230 | 0,240 | 0,082 | 0,076 | 0,508 | 0,508 | 0,872 | 0,872 | 0,364 | 0,370 | no | |
| 23 | 0,220 | 0,200 | 0,048 | 0,054 | 0,511 | 0,444 | 0,776 | 1,060 | no | | 0,310 | 0,342 |
| 24 | 0,290 | 0,310 | 0,045 | 0,055 | 0,72 | 0,78 | 0,965 | 0,990 | 0,245 | 0,272 | 0,265 | 0,289 |
| 25 | 0,183 | 0,228 | 0,058 | 0,042 | 0,392 | 0,467 | 0,723 | 0,760 | 0,178 | 0,221 | 0,124 | 0,170 |
| 27 | no | | no | | si | | no | | no | | no | |
| 28 | 0,261 | 0,241 | 0,078 | 0,098 | 0,557 | 0,523 | si | | 0,276 | 0,233 | no | |
| 29 | 0,095 | 0,085 | 0,090 | 0,100 | 0,430 | 0,440 | 0,723 | 0,719 | 0,500 | 0,530 | no | |
| 30 | 0,18 | 0,18 | 0,020 | 0,020 | 0,710 | 0,580 | 1,050 | 0,980 | 0,260 | 0,280 | 0,150 | 0,140 |
| 31 | 0,158 | 0,204 | no | | 0,438 | 0,391 | 0,528 | 0,484 | no | | no | |
| 32 | 0,130 | 0,130 | 0,060 | 0,050 | 0,680 | 0,510 | 0,540 | 0,530 | no | | no | |
| 33 | 0,181 | 0,185 | 0,065 | 0,064 | 0,473 | 0,447 | 0,879 | 0,906 | 0,288 | 0,285 | 0,259 | 0,286 |
| 34 | 0,243 | 0,262 | 0,069 | 0,072 | 0,495 | 0,507 | 1,080 | 1,120 | 0,308 | 0,325 | 0,216 | 0,225 |
| 35 | si | | 0,006 | 0,003 | FN | | si | | 0,084 | 0,070 | 0,493 | 0,458 |
| 36 | 0,186 | 0,196 | FN | | 0,55 | 0,535 | 0,747 | 0,740 | no | | no | |
| 37 | 0,066 | 0,1 | 0,027 | 0,053 | 0,586 | 0,681 | 0,790 | 0,732 | no | | no | |
| 38 | 0,19 | 0,21 | 0,079 | 0,071 | 0,530 | 0,590 | 0,810 | 0,830 | 0,230 | 0,250 | 0,200 | 0,200 |
| 39 | si | | 0,11 | 0,093 | 0,490 | 0,600 | si | | 0,700 | 0,690 | FN | |
| 40 | si | | 0,187 | 0,146 | 0,528 | 0,393 | no | | si | | 0,193 | |
| Parametri Statistici | | | | | | | | | | | | |
| Valore minimo | 0,066 | | 0,003 | | 0,280 | | 0,450 | | 0,070 | | 0,100 | |
| Valore massimo | 0,360 | | 0,231 | | 0,856 | | 1,120 | | 0,890 | | 0,530 | |
| Media, mg/kg | 0,207 | | 0,089 | | 0,552 | | 0,776 | | 0,351 | | 0,253 | |
| Mediana mg/kg | 0,207 | | 0,079 | | 0,529 | | 0,791 | | 0,283 | | 0,225 | |
| ST _R | 0,065 | | 0,046 | | 0,118 | | 0,159 | | 0,194 | | 0,106 | |
| STR _R | 31,3 | | 51,5 | | 21,4 | | 20,5 | | 55,3 | | 41,8 | |
| σ | 0,042 | | 0,021 | | 0,097 | | 0,129 | | 0,066 | | 0,050 | |
| σ % | 20,2 | | 23,0 | | 17,5 | | 16,6 | | 18,7 | | 19,7 | |
| N | 33 | | 30 | | 33 | | 30 | | 19 | | 19 | |
| n | 29 | | 28 | | 31 | | 27 | | 18 | | 18 | |
| si = outliers | 2, 35, 39, 40 | | 2 | | 27 | | 28, 35, 39 | | 40 | | 39 | |
| FN = falsi negativi | nessuno | | 36 | | 35 | | nessuno | | nessuno | | | |
| no = non ricercato | 27 | | 11, 13, 27, 31 | | | | 11, 13, 27, 40 | | | | | |
| NQ = non quantificato | nessuno | | nessuno | | 14 | | nessuno | | nessuno | | | |

Elenco laboratori e relativo valore di Z-Scores

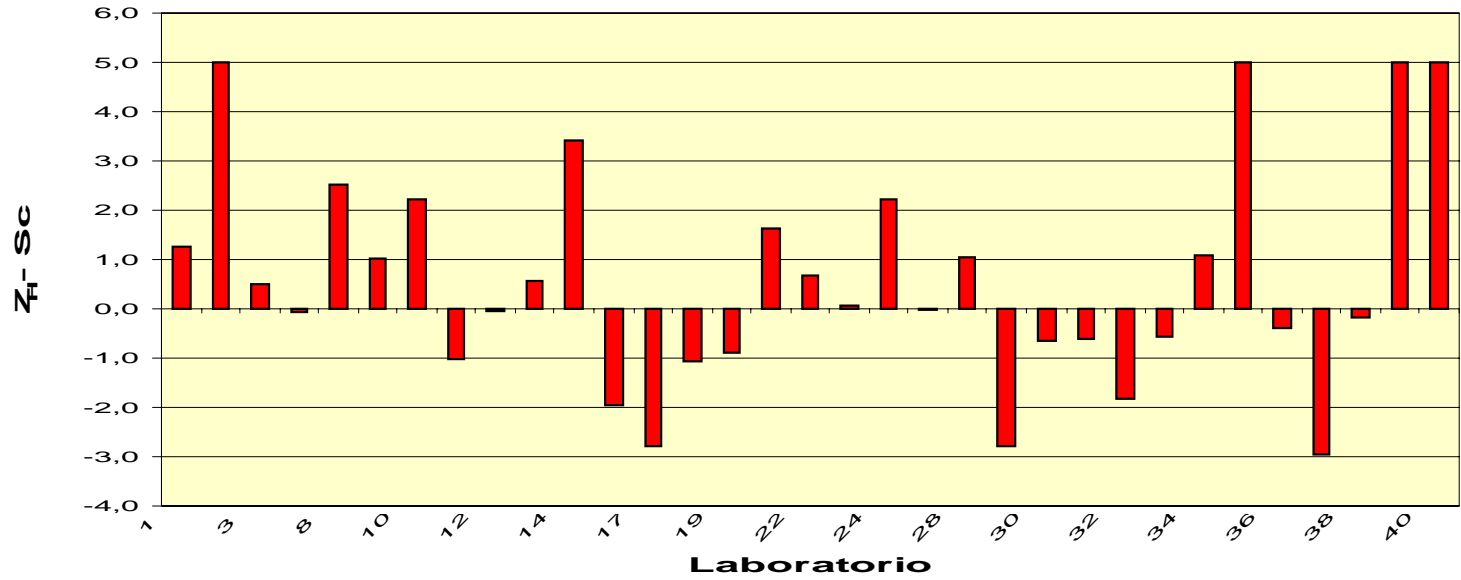
| Lab | Clorotalonil | | Diclofluamide | | Metidation | | Metalaxyl | | azossistrobina | | Tolifluanide | | n. Z | RSZ | SSZ |
|-----|--------------|----------|---------------|----------|------------|----------|-----------|----------|----------------|----------|--------------|----------|------|------|-------|
| | media | Z-Scores | media | Z-Scores | media | Z-Scores | media | Z-Scores | media | Z-Scores | media | Z-Scores | | | |
| 1 | 0,260 | 1,2 | 0,112 | 1,6 | 0,605 | 0,8 | 0,822 | 0,2 | 0,205 | -0,4 | 0,350 | 1,0 | 6 | 1,8 | 6,0 |
| 2 | 0,508 | 5,0 | 0,311 | 5,0 | 0,778 | 2,6 | 0,625 | -1,3 | | | | | 4 | 5,7 | 58,5 |
| 3 | 0,228 | 0,5 | 0,079 | 0,0 | 0,505 | -0,2 | 0,835 | 0,3 | | | | | 4 | 0,3 | 0,4 |
| 4 | 0,204 | -0,1 | 0,102 | 1,1 | 0,525 | 0,0 | 0,808 | 0,1 | 0,334 | 2,2 | | | 5 | 1,5 | 6,1 |
| 8 | 0,313 | 2,5 | 0,200 | 5,0 | 0,799 | 2,8 | 0,862 | 0,6 | | | | | 4 | 5,5 | 39,5 |
| 9 | 0,250 | 1,0 | 0,120 | 2,0 | 0,700 | 1,8 | 0,860 | 0,5 | | | 0,550 | 4,1 | 5 | 4,2 | 25,3 |
| 10 | 0,300 | 2,2 | 0,140 | 2,9 | 0,720 | 2,0 | 1,000 | 1,6 | 0,100 | -2,5 | 0,470 | 2,9 | 6 | 3,7 | 34,5 |
| 11 | 0,164 | -1,0 | | | 0,525 | 0,0 | | | | | | | 2 | -0,7 | 1,0 |
| 12 | 0,205 | 0,0 | 0,060 | -0,9 | 0,385 | -1,5 | 0,800 | 0,1 | 0,175 | 1,0 | 0,255 | -0,4 | 6 | -0,7 | 4,2 |
| 13 | 0,231 | 0,6 | | | 0,622 | 1,0 | | | | | | | 2 | 1,1 | 1,3 |
| 14 | 0,350 | 3,4 | 0,180 | 4,8 | | | 0,845 | 0,4 | 0,495 | 5,4 | 0,870 | 5,0 | 5 | 8,5 | 88,9 |
| 16 | 0,125 | -2,0 | 0,167 | 4,2 | 0,552 | 0,2 | 0,466 | -2,5 | | | | | 4 | 0,0 | 27,7 |
| 17 | 0,090 | -2,8 | 0,070 | -0,4 | 0,285 | -2,5 | 0,580 | -1,6 | 0,120 | -2,1 | 0,215 | -1,0 | 6 | -4,2 | 22,1 |
| 18 | 0,162 | -1,1 | 0,058 | -1,0 | 0,409 | -1,2 | 0,490 | -2,3 | 0,259 | 0,7 | 0,131 | -2,3 | 6 | -2,9 | 14,7 |
| 19 | 0,170 | -0,9 | 0,090 | 0,5 | 0,757 | 2,4 | 0,670 | -0,9 | 0,356 | 2,6 | | | 5 | 1,7 | 14,4 |
| 20 | 0,275 | 1,6 | 0,115 | 1,7 | 0,459 | -0,7 | 0,699 | -0,9 | 0,230 | 0,1 | | | 5 | 0,8 | 6,8 |
| 22 | 0,235 | 0,7 | 0,079 | 0,0 | 0,508 | -0,2 | 0,872 | 0,6 | | | 0,367 | 1,3 | 5 | 1,1 | 2,5 |
| 23 | 0,210 | 0,1 | 0,051 | -1,3 | 0,478 | -0,5 | 0,918 | 1,0 | 0,326 | 2,0 | | | 5 | 0,6 | 6,9 |
| 24 | 0,300 | 2,2 | 0,050 | -1,4 | 0,750 | 2,3 | 0,980 | 1,5 | 0,277 | 1,0 | 0,250 | -0,4 | 6 | 2,1 | 15,6 |
| 25 | 0,206 | 0,0 | 0,050 | -1,4 | 0,430 | -1,0 | 0,742 | -0,4 | 0,147 | -1,6 | 0,200 | -1,3 | 6 | -2,3 | 7,4 |
| 27 | | | | | 0,025 | -5,0 | | | | | | | 1 | -5,0 | 25,0 |
| 28 | 0,251 | 1,0 | 0,088 | 0,4 | 0,540 | 0,1 | 0,263 | -4,1 | | | 0,255 | -0,4 | 5 | -1,3 | 18,2 |
| 29 | 0,090 | -2,8 | 0,095 | 0,8 | 0,435 | -1,0 | 0,721 | -0,5 | | | 0,515 | 3,5 | 5 | 0,0 | 21,9 |
| 30 | 0,180 | -0,6 | 0,020 | -2,8 | 0,645 | 1,2 | 1,015 | 1,7 | 0,145 | -1,6 | 0,270 | -0,2 | 6 | -1,0 | 15,2 |
| 31 | 0,181 | -0,6 | | | 0,415 | -1,2 | 0,506 | -2,2 | | | | | 3 | -2,3 | 6,7 |
| 32 | 0,130 | -1,8 | 0,055 | -1,1 | 0,595 | 0,7 | 0,535 | -2,0 | | | | | 4 | -2,1 | 9,1 |
| 33 | 0,183 | -0,6 | 0,065 | -0,7 | 0,460 | -0,7 | 0,893 | 0,8 | 0,273 | 1,0 | 0,287 | 0,1 | 6 | 0,0 | 3,0 |
| 34 | 0,253 | 1,1 | 0,071 | -0,4 | 0,501 | -0,3 | 1,100 | 2,4 | 0,221 | -0,1 | 0,317 | 0,5 | 6 | 1,3 | 7,4 |
| 35 | 0,572 | 5,0 | 0,005 | -3,6 | | -5,0 | 1,345 | 4,3 | 0,476 | 5,0 | 0,077 | -3,1 | 6 | 1,1 | 116,1 |
| 36 | 0,191 | -0,4 | | -5,0 | 0,543 | 0,1 | 0,744 | -0,4 | | | | | 4 | -2,8 | 25,3 |
| 37 | 0,083 | -2,9 | 0,040 | -1,9 | 0,634 | 1,1 | 0,761 | -0,2 | | | | | 4 | -2,0 | 13,6 |
| 38 | 0,200 | -0,2 | 0,075 | -0,2 | 0,560 | 0,3 | 0,820 | 0,2 | 0,200 | -0,5 | 0,240 | -0,6 | 6 | -0,4 | 0,8 |
| 39 | 0,775 | 5,0 | 0,102 | 1,1 | 0,545 | 0,2 | 1,505 | 5,0 | | | 0,695 | 5,0 | 5 | 7,3 | 76,3 |
| 40 | 0,405 | 5,0 | 0,167 | 4,2 | 0,461 | -0,7 | | | 0,097 | -0,7 | 0,639 | 5,0 | 5 | 5,7 | 68,6 |

Prove di recupero certificate

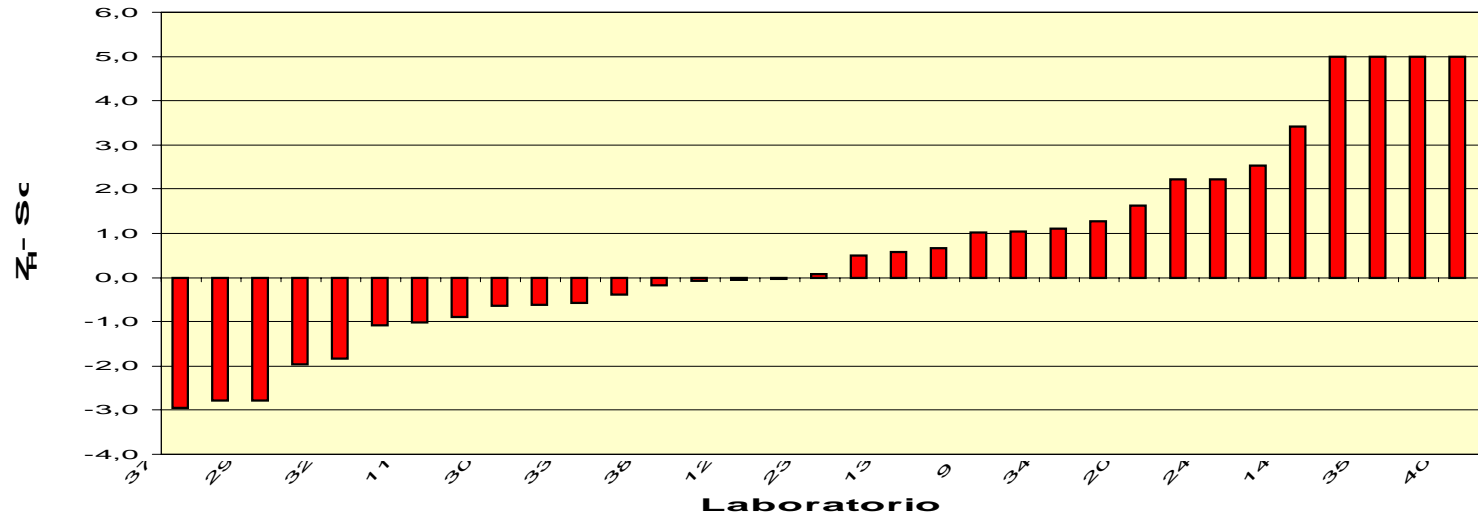
Tabella 7

| recupero % | | | | | | | | |
|------------|----------------|--------------|------------|-----------|--------------|---------------|---------|--|
| cod.lab | azossistrobina | clorotalonil | metidation | metalaxil | tolifluanide | diclofluanide | metomil | |
| 1 | 73 | 72 | 80 | 82 | 58 | 89 | 98 | |
| 2 | | 75 | 75 | 93 | 77 | | | |
| 3 | | 93 | 95 | 94 | | 80 | | |
| 4 | 111 | 87 | 99 | 92 | | 74 | | |
| 8 | | 85,6 | 95,6 | 95,4 | | 87 | | |
| 9 | | 60 | 100 | 108 | 96 | 93 | | |
| 11 | | 90 | 105 | | | | | |
| 12 | 60 | 75 | 67 | 84 | 60 | 70 | | |
| 13 | | 93 | 90 | | | | | |
| 14 | 112 | 101,6 | | 89,5 | 103 | 101 | | |
| 17 | 92 | 87 | 108 | 100 | 95 | 130 | | |
| 18 | 85 | 76 | 86 | 82 | 77 | 74 | | |
| 19 | 87,5 | 105,1 | 88,2 | 74,8 | | 72,1 | 71 | |
| 20 | 82,7 | 92,2 | 98,9 | 95,1 | | 100,1 | | |
| 22 | | 90,33 | 91,08 | 97,75 | 76 | 75,33 | 101 | |
| 23 | 98 | 93 | 110 | 92 | | 86 | | |
| 24 | 86 | 90 | 85 | 94 | 75 | 70 | 92 | |
| 25 | 87,7 | 106,7 | 96,6 | 92 | 80,1 | 89,9 | | |
| 27 | | | 94 | | | | | |
| 28 | | 94 | 92 | 125 | 86 | 84 | | |
| 29 | | 85 | 80 | 78 | 90 | 90 | 85 | |
| 30 | 68 | 68 | 87 | 107 | 91 | 85 | | |
| 31 | | | | | | | | |
| 32 | | 109 | 86 | 103 | | 140 | | |
| 33 | 91,9 | 87,5 | 93,4 | 97 | 105,1 | 79,3 | | |
| 34 | 93 | 97 | 97 | 103 | 96 | 95 | | |
| 35 | 97,4 | 93,5 | | 93,3 | 54,7 | 59,5 | | |
| 36 | | 94 | 93 | 108 | | 90 | | |
| 37 | | 60 | 93 | 80 | | 40 | | |
| 38 | 98 | 80 | 95 | 98 | 90 | 70 | | |
| 39 | | 57 | 112 | 68 | 74 | 85 | | |
| 40 | 23 | 94 | 135 | | 111 | 103 | | |

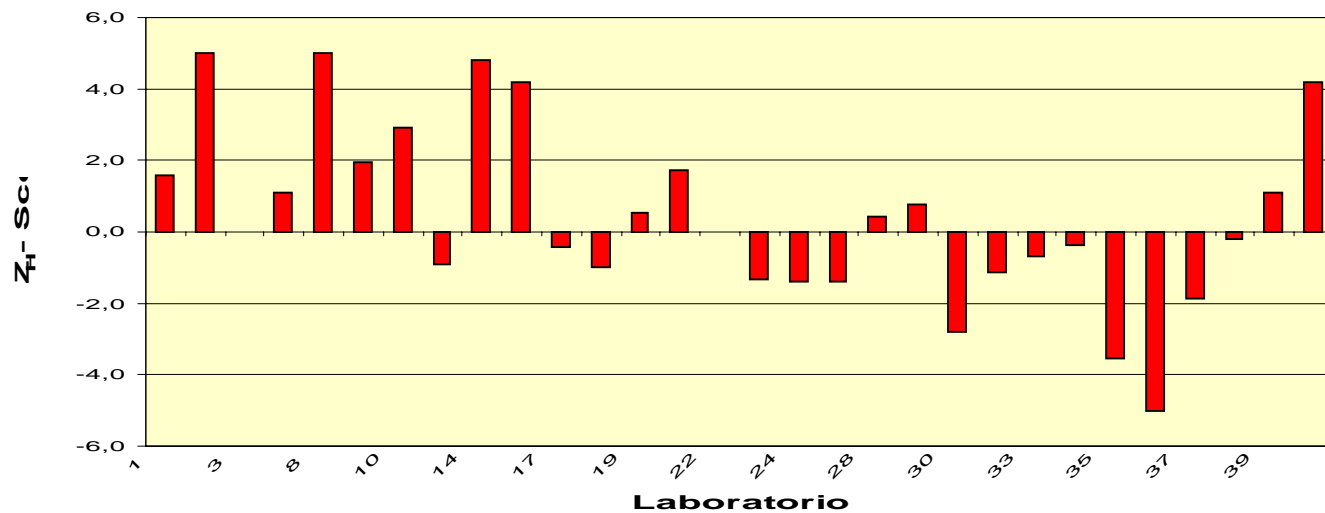
Clorotalonil



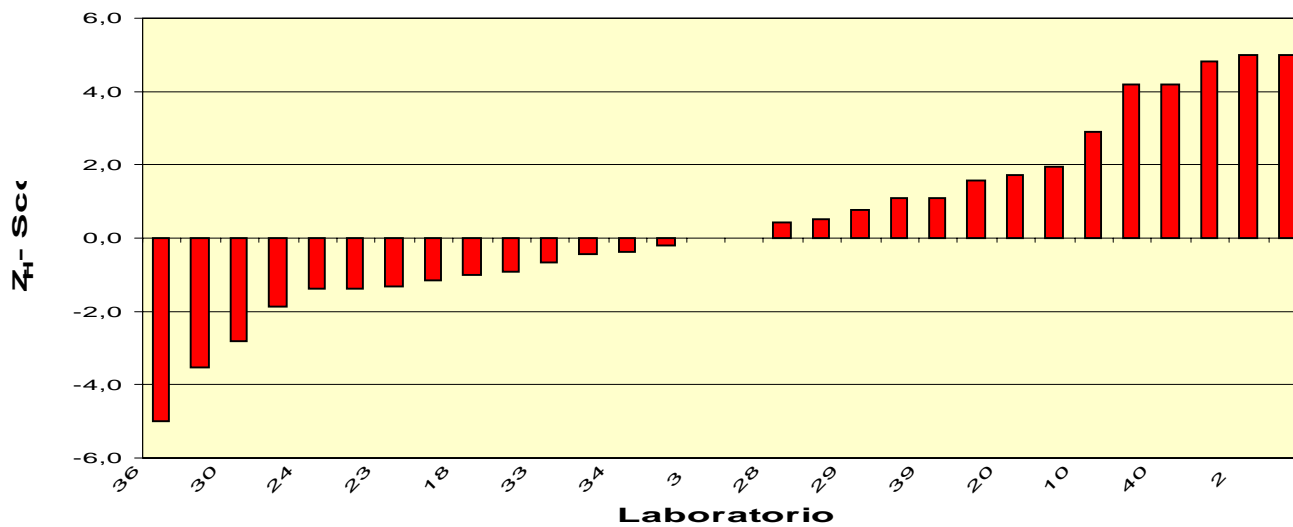
Clorotalonil



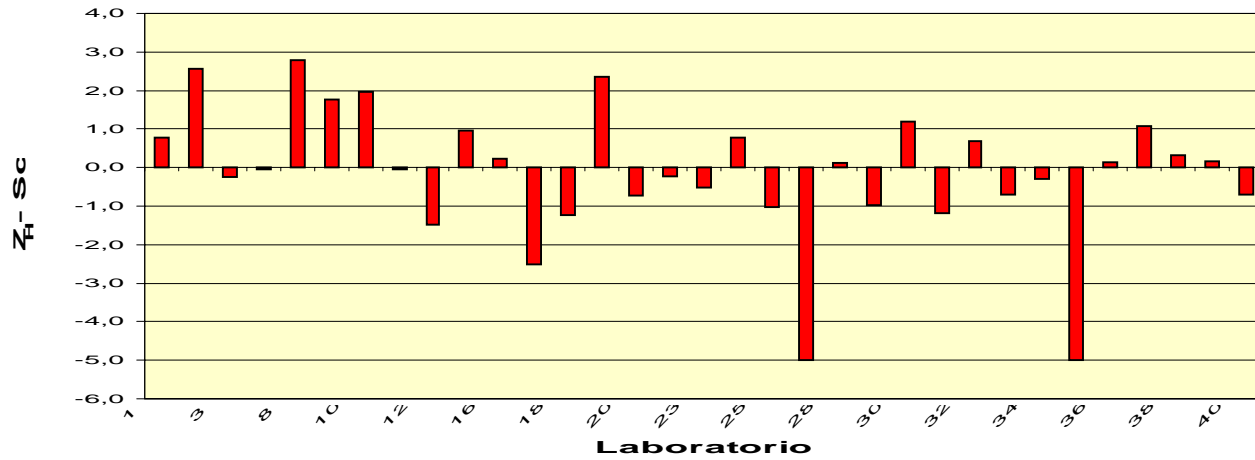
Diclofluamide



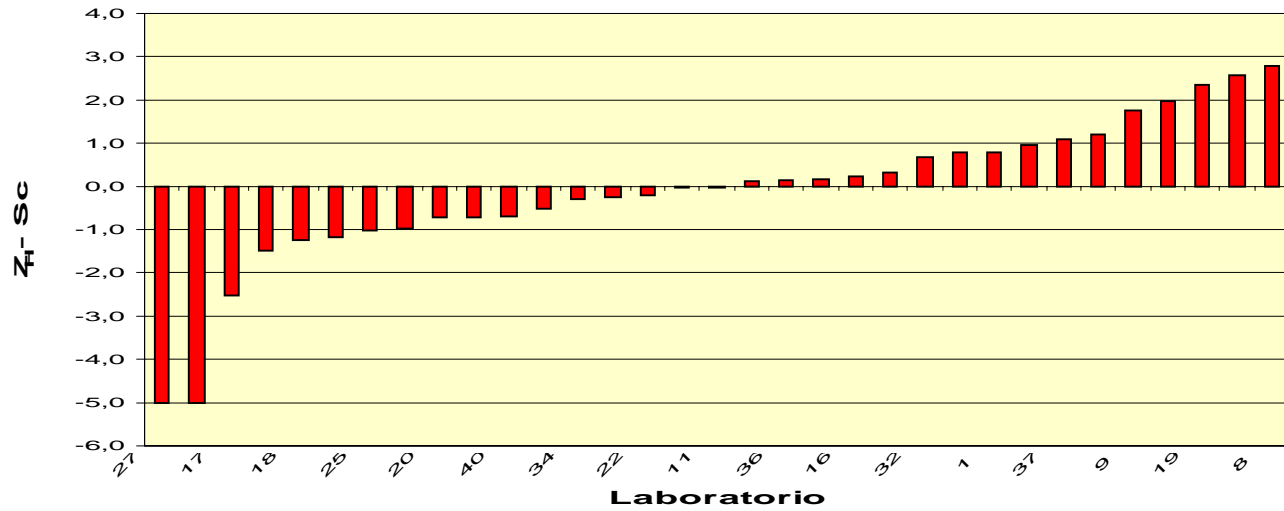
Diclofluamide



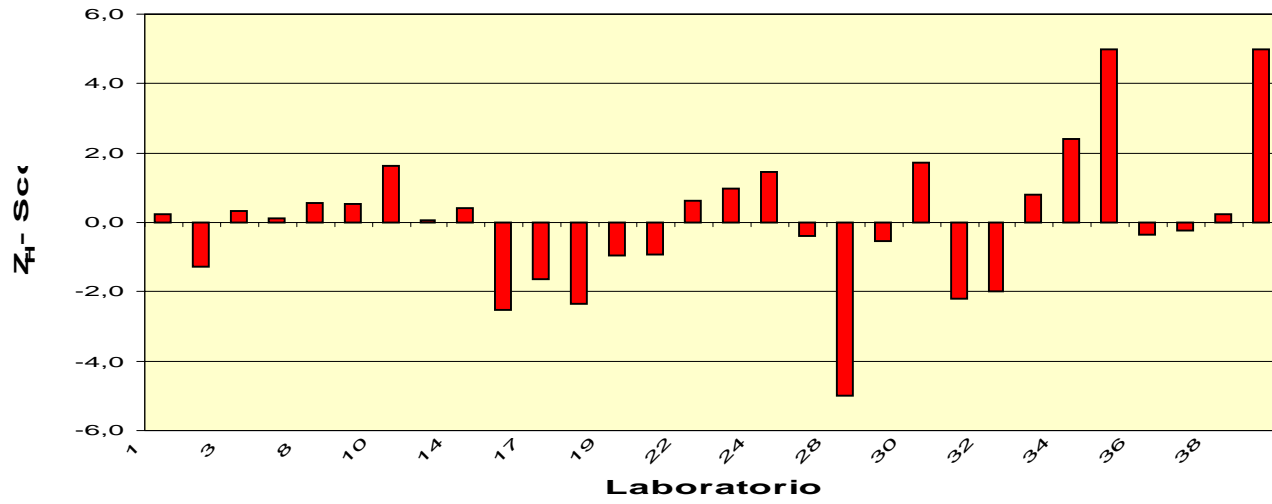
Metidation



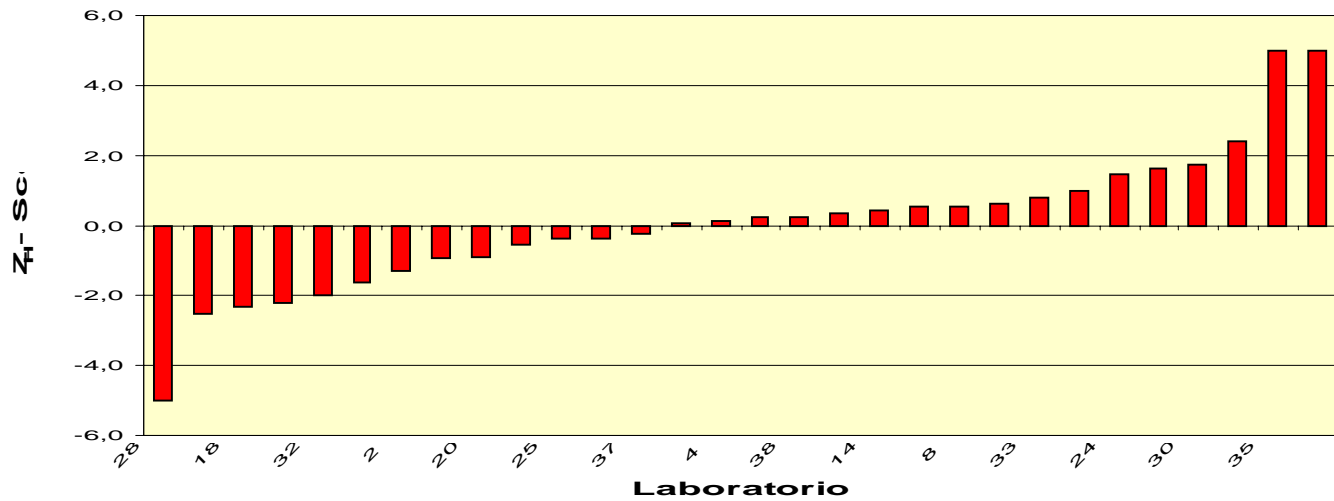
Metidation



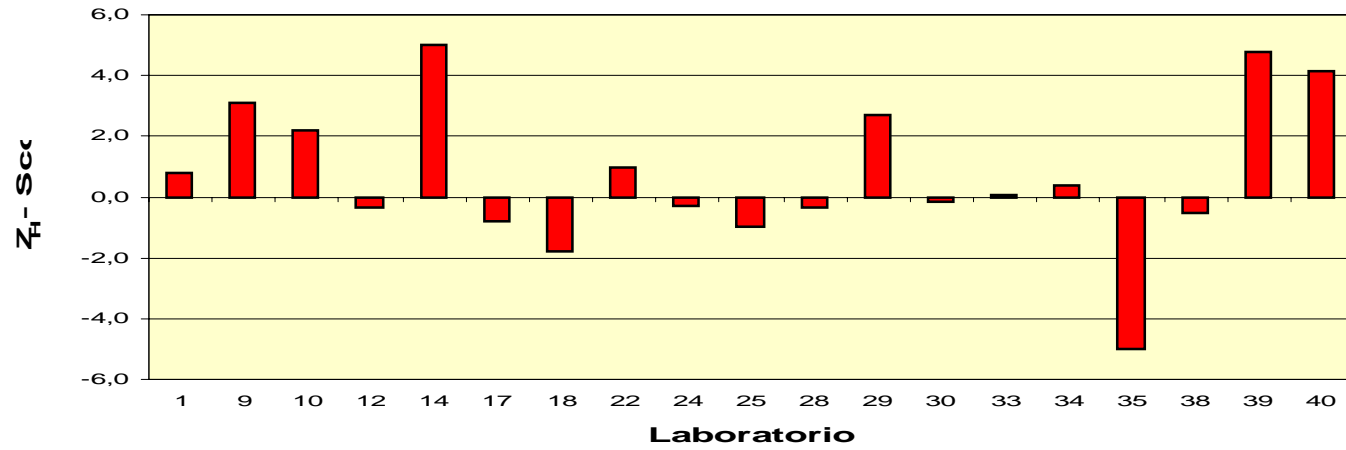
metalaxil



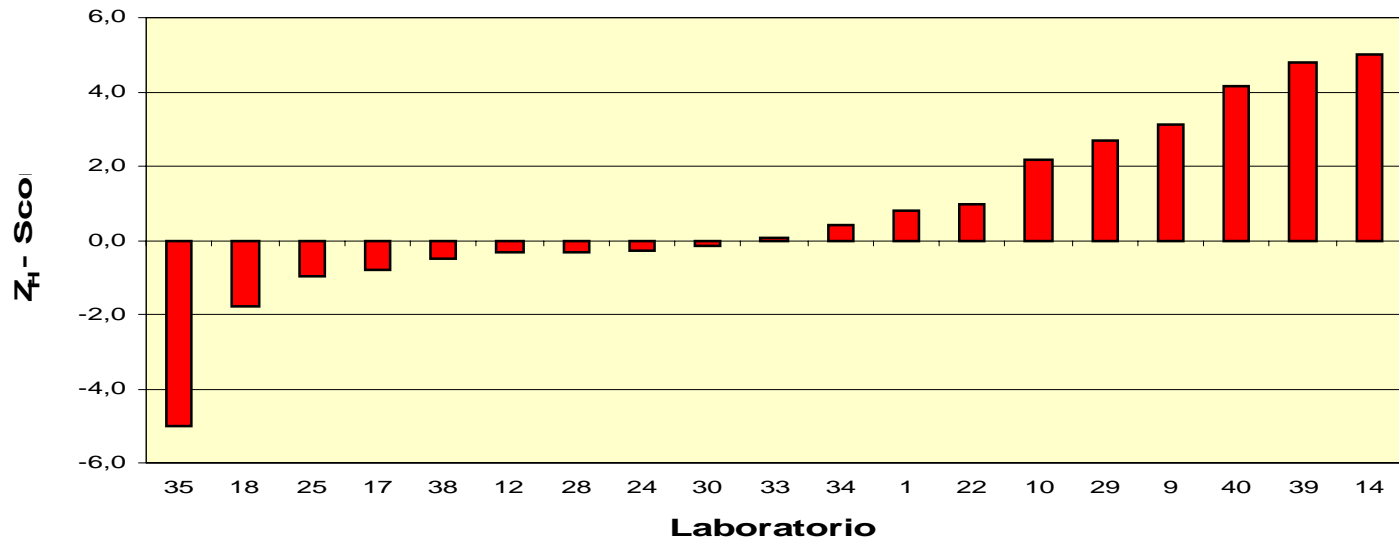
metalaxil



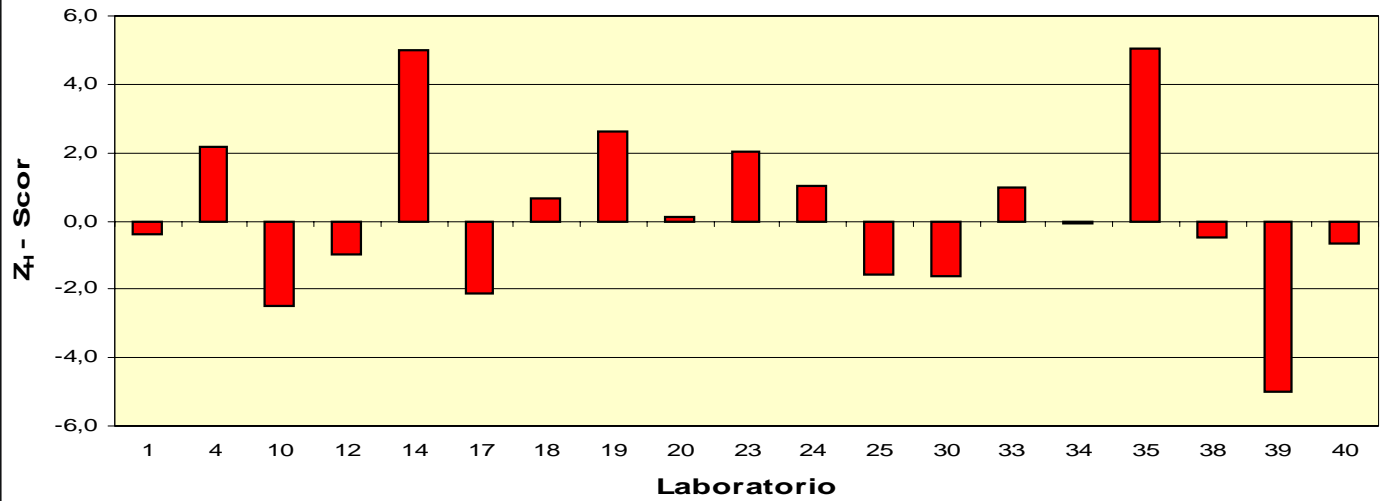
tolifluanide



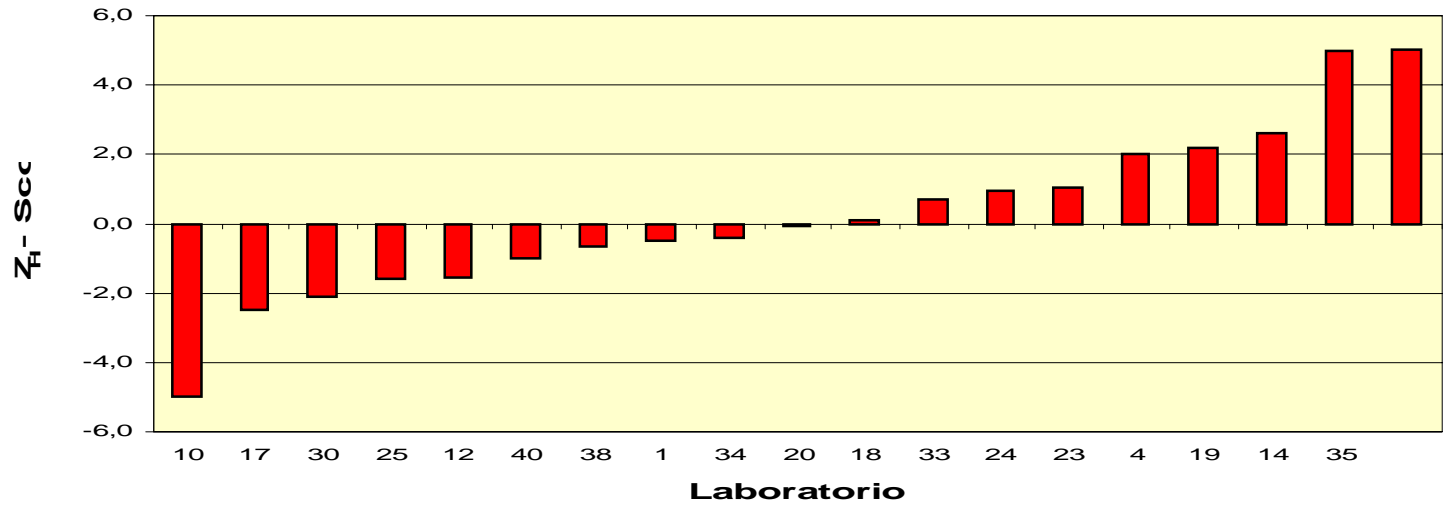
tolifluanide



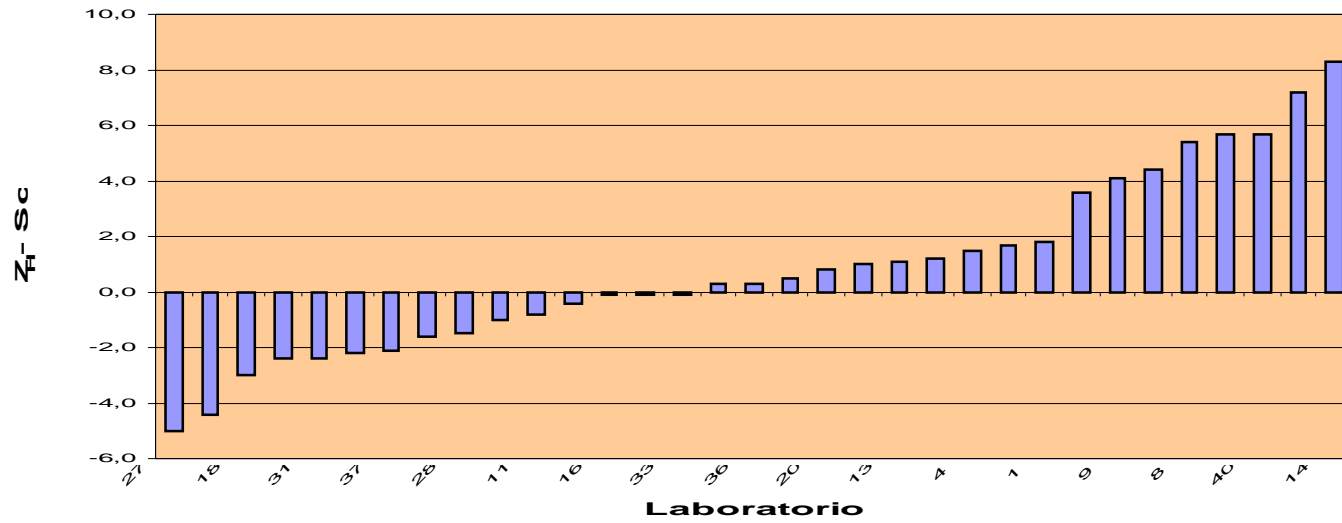
azossistrobina



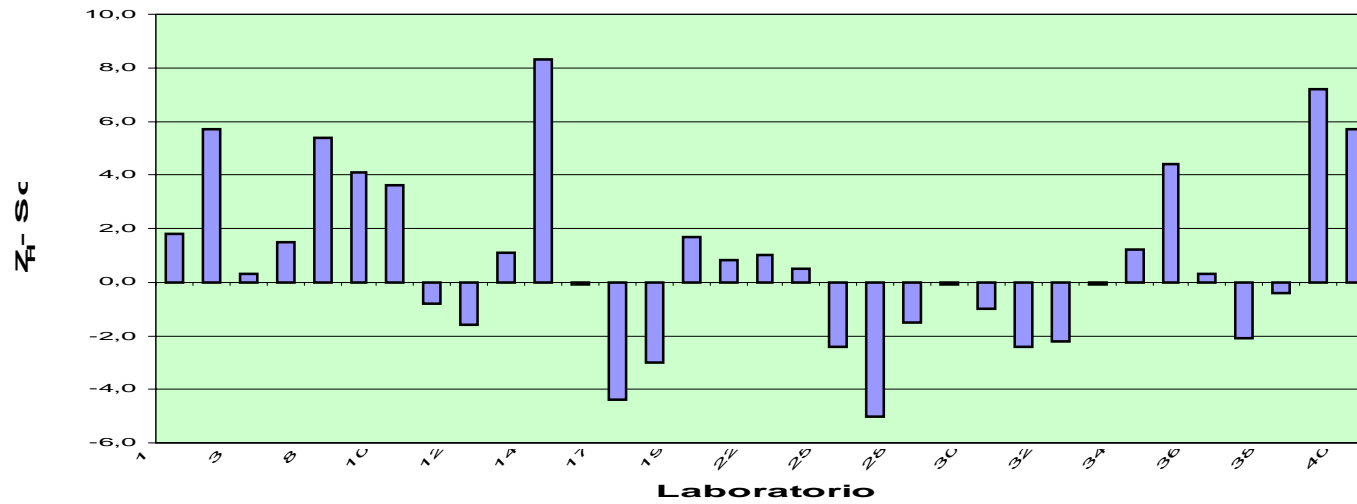
azossistrobina



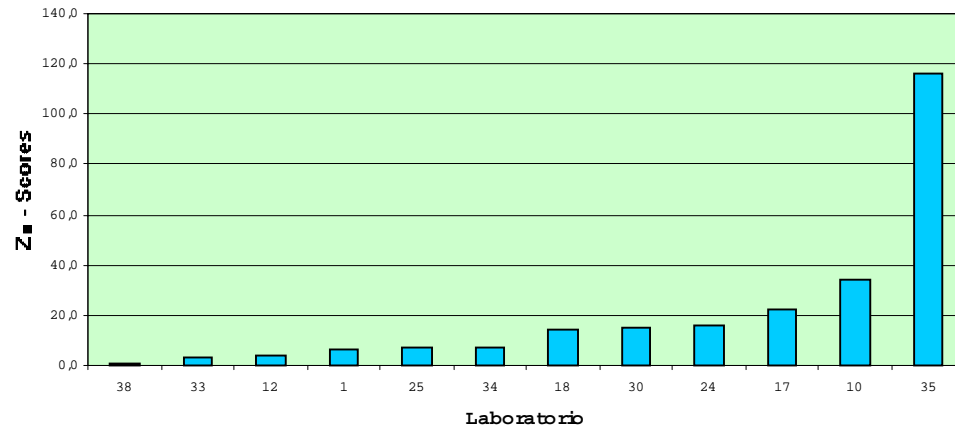
AT2002 - Valori di RSZ totali



AT2002 - Valori di RSZ totali

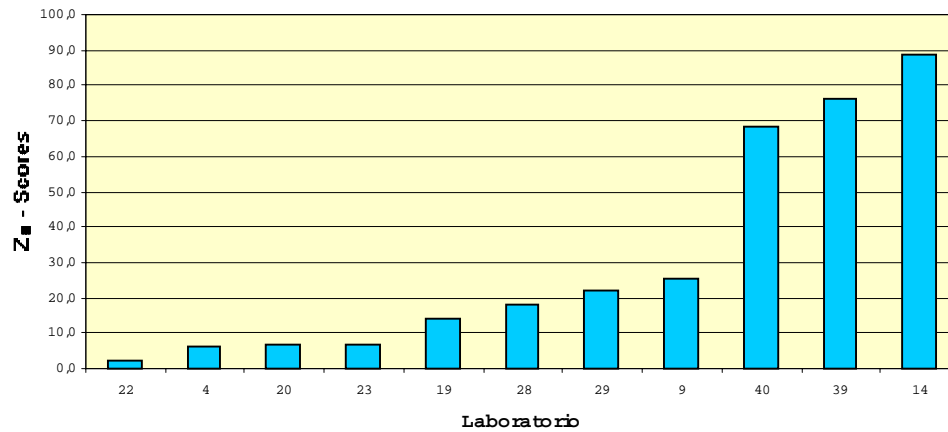


AT2002 - Valori di SSZ; Z=6

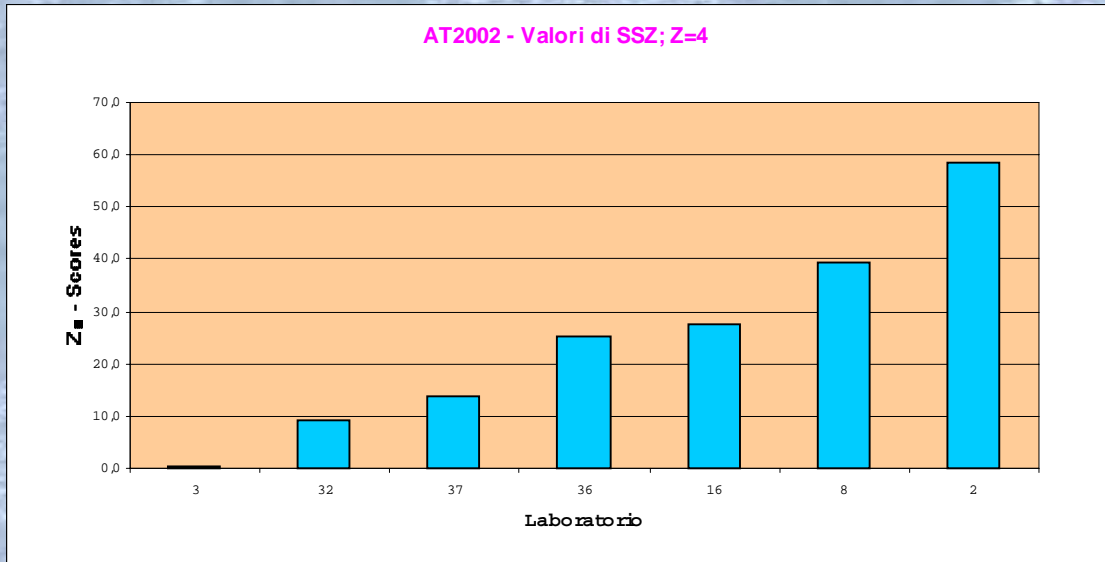


Valore di riferimento 20.06

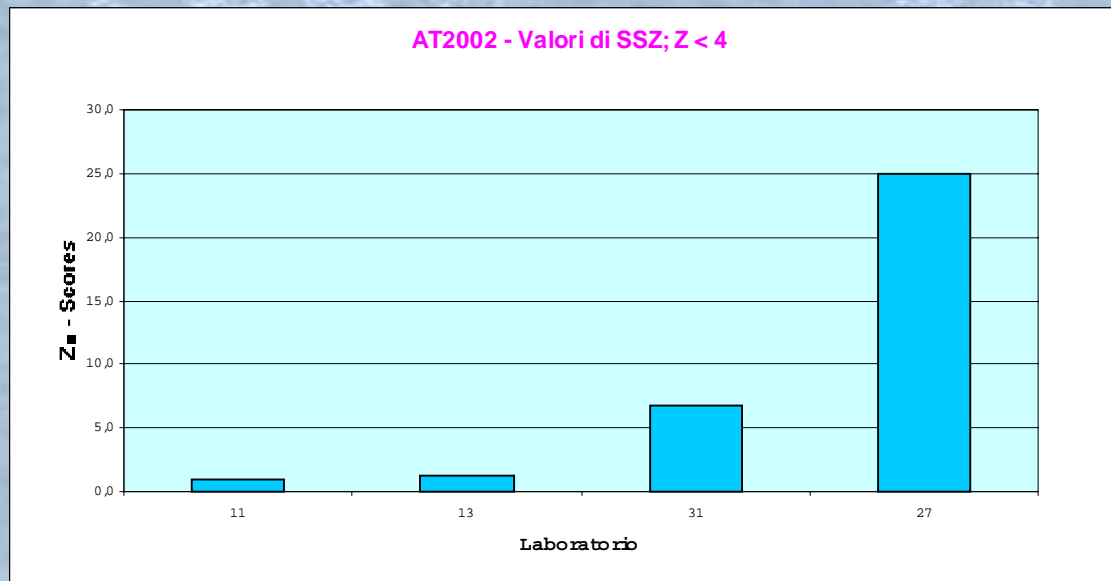
AT2002 - Valori di SSZ; Z=5



Valore di riferimento 18.2



Valore di riferimento 16.3



| | Accettabile | Discutibile | Non accettabile |
|-----------------------|--------------------|--------------------|------------------------|
| | % | % | % |
| Clorotalonil | 66,7 | 9,1 | 24,2 |
| Diclofluanide | 70,0 | 6,7 | 23,3 |
| Metalaxil | 76,7 | 13,3 | 10,0 |
| Metidation | 78,8 | 15,2 | 6,1 |
| Azossistrobina | 66,7 | 22,2 | 11,1 |
| Tolifluanide | 57,9 | 10,5 | 31,6 |

conclusioni

I risultati analitici pervenuti in tempo utile sono stati **34** rispetto ai laboratori che avevano aderito (**83%**); tutti i laboratori hanno inviato le risposte nei modi previsti dal protocollo operativo **ad eccezione di un laboratorio che ha inviato un unico valore limitatamente alla determinazione dell'azossistrobina e, nota negativa**, solo sei laboratori sono stati in grado di individuare e quindi dosare il **metomil** il che **NON ha permesso di effettuare considerazioni statistiche su tale principio attivo**

Sono stati registrati solo **3 casi di falsi negativi** (uno ciascuno per **metidation, diclofluanide ed azossistrobina**) a cui è stato assegnato un **valore di z-score di - 5** ed un unico caso di non quantificazione (**relativo al metidation**).

Nessun laboratorio ha segnalato la presenza di residui al di fuori di quelli intenzionalmente aggiunti e questo a conferma della bontà della matrice utilizzata per il test.