

Relatório Final do Ensaio
de Proficiência para Determinação
de Agrotóxicos em Alimentos
4^o Rodada - Matriz Mamão

**ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS
EM ALIMENTOS 4ª RODADA – MATRIZ MAMÃO**

RELATÓRIO FINAL

ORGANIZAÇÕES PROMOTORAS DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA



Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro
Diretoria de Metrologia, Científica e Industrial - Dimci
Endereço: Av. Nossa Senhora das Graças, 50 – Xerém – Duque de Caxias
RJ – Brasil – CEP: 25250-020
E-mail para contato: pep-dimci@inmetro.gov.br



Fundação Oswaldo Cruz - Fiocruz
Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde - INCQS
Avenida Brasil, 4365 - Manguinhos
Rio de Janeiro - RJ – Brasil - Cx. Postal 926 - CEP: 21040-900
E-mail para contato: ep@incqs.fiocruz.br

COMITÊ DE ORGANIZAÇÃO

Armi Wanderley da Nóbrega (INCQS/Fiocruz)
Damares da Silva Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)
Heloisa Cronemberger de Araújo Góes (INCQS/Fiocruz)
Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro/Dimci/Dicep)
Valnei Smarçaro da Cunha (Inmetro/Dimci/Dquim/Labor)

COMITÊ TÉCNICO

Adherlene Vieira Gouvêa (INCQS/Fiocruz)
Adriana Sá de São José (INCQS/Fiocruz)
Fernando Gustavo Marques Violante (Inmetro/Dimci/Dquim/Labor)
Janaína M. Rodrigues Caixeiro (Inmetro/Dimci/Dquim/Labor)
Joyce Costa Andrade (Inmetro/Dimci/Dicep)
Lucia Helena Pinto Bastos (INCQS/Fiocruz)
Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso (INCQS/Fiocruz)
Vanderléa de Souza (Inmetro/Dimci/Dquim/Labor)

ÍNDICE

1. Introdução	1
2. Objetivos	2
3. Preparo e Envio dos Itens de Ensaio.....	2
3.1. Preparo da Polpa de Mamão	2
3.2. Preparo das Soluções de Agrotóxicos	3
3.3. Homogeneidade e Estabilidade dos Itens de Ensaio	3
3.4. Envio dos Itens de Ensaio	4
3.5. Instruções de Uso do Material para o Ensaio de Proficiência	4
4. Análise dos Resultados	4
4.1 Resultados das medições dos laboratórios.....	4
4.2. Estabelecimento dos valores designados	4
4.3. Análise Estatística	5
4.3.1. Análise de Variância	5
4.3.2. Análise de Resíduos	5
4.3.3. Repetitividade	6
4.3.4. Desvio Padrão para Avaliação de Proficiência	7
4.3.5. Índice z	7
4.3.6. Análise Robusta.....	7
5. Resultados dos Estudos de Homogeneidade e Estabilidade.....	9
5.1. Teste de Homogeneidade	9
5.2. Estudo de Estabilidade	11
6. Atribuição dos Valores Designados	13
7. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes	14
7.1. Laboratórios Participantes	14
7.2. Resultados dos Laboratórios Participantes.....	14
7.3. Repetitividade dos Resultados dos Laboratórios	19
7.4. Cálculo do Índice z	20
7.5. Capacidade Analítica e Viabilidade Analítica	24
7.6. Agrotóxicos não fortificados na amostra, porém encontrados pelos laboratórios	25
8. Conclusões	26
9. Referências Bibliográficas	28
10. Laboratórios participantes	29

1. Introdução

Ensaio de proficiência (EP) é o uso de comparações interlaboratoriais com o objetivo de avaliar a habilidade de um laboratório em realizar um determinado ensaio ou medição de modo competente e demonstrar a confiabilidade dos resultados gerados. Em um contexto geral, o ensaio de proficiência propicia aos laboratórios participantes: avaliação do desempenho e monitoração contínua; evidência de obtenção de resultados confiáveis; identificação de problemas relacionados com a sistemática de ensaios; possibilidade de tomada de ações corretivas e/ou preventivas; avaliação da eficiência de controles internos; determinação das características de desempenho e validação de métodos e tecnologias; padronização das atividades frente ao mercado e reconhecimento de resultados de ensaios, em nível nacional e internacional.

Com a crescente demanda por provas regulares e independentes de competência pelos organismos reguladores e clientes, o ensaio de proficiência é relevante para todos os laboratórios que testam a qualidade de produtos. Embora o número de provedores de ensaios de proficiência na área de alimentos seja grande, principalmente de provedores internacionais, os custos cobrados para a participação nestes ensaios são, normalmente, muito elevados, o que inviabiliza, em muitos casos, a participação de um laboratório em um número maior de ensaios.

Uma avaliação dos níveis residuais de agrotóxicos em produtos hortifrutigranjeiros é extremamente importante para referenciar os produtores quanto às boas práticas agrícolas e, caso estas não estejam sendo seguidas, permitir a tomada de medidas preventivas e de controle antes que resíduos destes contaminantes químicos afetem o meio ambiente e a saúde da população ou causem graves perdas econômicas. Por ser muito elevado o número de agrotóxicos utilizados nos alimentos, por se encontrarem em concentrações muito baixas (da ordem de mg/kg), e também por estarem presentes em uma grande variedade de matrizes, cada uma com suas particularidades, a identificação e a quantificação destas substâncias nos alimentos torna-se extremamente complexa. Não obstante, é crescente a exigência no mercado internacional quanto a níveis de resíduos de contaminantes em alimentos, cada vez mais reduzidos.

Este relatório apresenta os resultados da avaliação de desempenho dos laboratórios participantes da quarta rodada do Ensaio de Proficiência promovido em parceria pela Diretoria de Metrologia Científica e Industrial (Dimci) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro) e pelo Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS) da Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz), para a determinação de agrotóxicos em polpa de mamão.

Cabe salientar que, esta rodada de ensaio de proficiência é o segundo trabalho realizado como parte integrante do escopo de metas do projeto Finep intitulado EPCONT – “Ensaio de proficiência para avaliação da competência técnica de laboratórios para análise de resíduos de agrotóxicos e micotoxinas em alimentos”, parceria Inmetro, Fiocruz e Cientec – Fundação de Ciência e Tecnologia, e apoio administrativo da Redetec – Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro.

2. Objetivos

O objetivo deste Ensaio de proficiência é fornecer aos laboratórios participantes uma ferramenta efetiva para verificar sua competência nos ensaios de identificação de agrotóxicos em polpa de mamão, utilizando suas metodologias de rotina. Este EP também contribui para:

- monitorar o desempenho contínuo dos laboratórios de análise de resíduos de agrotóxicos em alimentos;
- identificar problemas na metodologia aplicada pelo laboratório participante e iniciar ações corretivas;
- aumentar a confiança nos resultados das medições dos laboratórios participantes;
- apoiar os laboratórios na solicitação da acreditação ou sua manutenção segundo a NBR ISO/IEC 17025.

3. Preparo e Envio dos Itens de Ensaio

Os procedimentos de amostragem, preparo dos itens de ensaio e análise foram realizados no Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos do INCQS/FIOCRUZ.

3.1. Preparo da Polpa de Mamão

As amostras de mamão foram adquiridas em mercado da cidade do Rio de Janeiro e, através de determinação analítica, foi verificada a ausência de resíduos dos agrotóxicos a serem determinados, sendo então esta polpa considerada adequada à fortificação com os agrotóxicos.

O mamão foi descascado, cortado em cubos e triturado em liquidificador. Parte da polpa resultante isenta de agrotóxicos, foi separada e congelada para servir como branco de matriz. O restante da polpa foi fortificado com os agrotóxicos desejados, homogeneizado, e posteriormente dividido em alíquotas de 40 g ± 5 g, que foram transferidas para frascos de vidro com tampa de rosca previamente rotulados, formando cada frasco com amostra um item de ensaio. Estes foram armazenados em freezer (-15 °C), até o momento de serem enviados aos laboratórios participantes.

3.2. Preparo das Soluções de Agrotóxicos

As soluções de agrotóxicos foram preparadas, segundo as Boas Práticas de Laboratório, a partir dos padrões de agrotóxicos listados na Tabela 1.

Tabela 1: Padrões de agrotóxicos utilizados no preparo das soluções

Padrão	Pureza (certificado)
Endossulfam Sulfato	99,5%
Fenitrothion	97,7%
Procimidona	98,0%
Tetradifona	98,0%
Trifluralina	99,5%

Foi preparada solução utilizando os padrões listados acima, em acetato de etila. Todos os solventes utilizados foram grau resíduo de pesticida. As concentrações teóricas finais dos agrotóxicos adicionados à polpa de mamão estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Concentrações finais dos agrotóxicos adicionados à polpa de mamão
(concentração teórica)

Agrotóxico	Concentração (mg/kg)
Endossulfam Sulfato	0,112
Fenitrothion	0,172
Procimidona	0,213
Tetradifona	0,151
Trifluralina	0,111

3.3. Homogeneidade e Estabilidade dos Itens de Ensaio

Foram separados aleatoriamente dez itens de ensaio representativos do conjunto preparado para o teste de homogeneidade. A amostra de polpa de mamão de cada item de ensaio foi dividida em duas partes, que foram analisadas de forma independente.

Para o estudo de estabilidade, os itens de ensaio contendo a polpa de mamão separados para tal foram avaliados em oito períodos diferentes, compreendidos entre o recebimento do item de ensaio pelos laboratórios e o período final de entrega dos resultados.

Os testes estatísticos foram feitos segundo a ISO GUIDE 35 e a ISO 13528, e os resultados obtidos nos testes estão apresentados nos itens 5.1 e 5.2 deste relatório.

3.4. Envio dos Itens de Ensaio

Para cada laboratório inscrito na 4ª Rodada do Ensaio de Proficiência para Determinação de Agrotóxicos em Alimentos foram enviados dois itens de ensaio (Amostra 1, Amostra 2) contendo, cada um, cerca de 40 g da polpa de mamão congelada, sendo que um deles (Amostra 2) continha a polpa fortificada com os agrotóxicos e o outro (Amostra 1) constituía-se na polpa isenta de agrotóxicos (branco de matriz). Estes foram enviados por via aérea em uma caixa de isopor devidamente lacrada, com gelo seco.

3.5. Instruções de Uso do Material para o Ensaio de Proficiência

As instruções de uso do material relativo ao ensaio de proficiência foram enviadas junto com os itens de ensaio, aos laboratórios inscritos na Rodada.

4. Análise dos Resultados

4.1. Resultados das medições dos laboratórios

Os laboratórios receberam dois itens de ensaio contendo amostra de polpa de mamão (Amostra 1 e Amostra 2) e foram orientados a retirar duas porções de cada uma, realizando em duplicata a determinação e a quantificação de cada porção. Desta forma, cada laboratório informou, no máximo quatro resultados analíticos por amostra para cada agrotóxicos detectado no Formulário de Envio dos Resultados.

Além dos resultados analíticos, expressos em mg/kg, os laboratórios participantes informaram também a recuperação (%), o limite de detecção e o limite de quantificação, inerentes ao método empregado.

Com o intuito de identificar problemas relacionados às técnicas analíticas empregadas e fomentar a tomada de ações corretivas, os laboratórios foram orientados também a prestarem algumas informações relevantes, através do Formulário de Envio de Resultados, sobre as técnicas e os equipamentos utilizados nos ensaios.

4.2. Estabelecimento dos valores designados

As técnicas de estatística robusta são utilizadas para minimizar a influência que resultados extremos podem ter sobre estimativas de média e desvio-padrão. Sendo assim, a Coordenação deste Ensaio de Proficiência adotou como valores designados para cada agrotóxico, aqueles oriundos do cálculo da estatística robusta apresentado no item 5.6 da

Norma ISO 13528:2005, que é uma norma específica de métodos estatísticos para uso em EP por comparações interlaboratoriais. Seguindo os critérios desta norma, os valores designados foram obtidos pela média robusta dos resultados emitidos por todos os laboratórios participantes e pelo INCQS, conforme os procedimentos estatísticos descritos no item 4.3.6 deste relatório.

4.3. Análise Estatística

Neste tópico estão descritas as análises estatísticas utilizadas para a obtenção dos valores designados, para a avaliação da homogeneidade e da estabilidade das amostras, assim como para a avaliação do desempenho dos laboratórios participantes.

4.3.1. Análise de Variância

A análise de variância (ANOVA) é uma ferramenta estatística que, dentre outros objetivos, é utilizada para estimar as diferentes causas de variação nos resultados analíticos. A ISO Guide 35 recomenda a utilização da análise de variância fator único para estimar a homogeneidade de uma amostragem, assim como para estimar a variância dos valores utilizados na regressão linear do estudo de estabilidade. A ANOVA foi utilizada para a avaliação da homogeneidade das polpas de mamão com relação à concentração dos agrotóxicos empregados.

4.3.2. Análise de Resíduos

A análise de resíduos foi empregada para avaliar a estabilidade das amostras de polpa de mamão em relação aos valores de referência das concentrações dos agrotóxicos utilizados neste EP. A análise de resíduos consiste em observar se a regressão linear dos valores de concentração apresenta alguma tendência. Caso a inclinação da reta ou a não-linearidade não forem significativas, a solução é considerada estável.

4.3.3. Repetitividade

A repetitividade dos dados enviados pelos laboratórios participantes foi avaliada a partir do cálculo do coeficiente de variação (CV) segundo a Equação 1:

$$CV = \frac{s}{\bar{X}} \times 100 \quad (1)$$

Onde: \bar{X} é a média dos valores de concentração do laboratório e s é o desvio padrão do laboratório.

Para o cálculo de \bar{X} e s foi considerada a média dos valores de concentração reportados por cada laboratório para as análises 1 e 2 da amostra 2.

Segundo o Codex Alimentarius (Alinorm 03/24A), o CV deve ser $\leq 15\%$ para análises de resíduos de agrotóxicos em alimentos fortificados antes da extração e em níveis de concentração $> 0,1 \text{ mg/kg}$ e $\leq 1 \text{ mg/kg}$.

4.3.4. Desvio Padrão para Avaliação de Proficiência

Nesta rodada de ensaio de proficiência o desvio padrão para avaliação de proficiência dos laboratórios participantes foi calculado por um modelo geral, conforme item 6.4 da norma ISO 13528:2005. O modelo adotado nesta avaliação para o cálculo do desvio padrão está fundamentado no modelo de Horwitz, 1980 (Equação 2), que expressa a precisão interlaboratorial em termos de um desvio padrão de reprodutibilidade.

$$\sigma_H = 0,02c^{0,8495} \quad (2)$$

Onde : c é o nível de concentração expresso em fração mássica e σ_H é o desvio padrão de Horwitz.

Estudos colaborativos conduzidos recentemente mostraram que em rodadas em que a concentração do analito está abaixo de 100 ppb, o desvio padrão de reprodutibilidade encontra-se sistematicamente abaixo do previsto pela equação de Horwitz. Com base nestes estudos, Thompson, 2000, sugeriu uma modificação da equação de Horwitz levando em consideração os níveis de concentração do analito expressos em fração mássica, conforme as Equações 3, 4 e 5:

$$\sigma = 0,02c \quad , \quad \text{se } c < 1,2 \times 10^{-7} \quad (3)$$

$$\sigma = 0,02c^{0,8495} \quad , \quad \text{se } 1,2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0,138 \quad (4)$$

$$\sigma = 0,01c^{0,5} \quad , \quad \text{se } c > 0,138 \quad (5)$$

Onde : c é o nível de concentração expresso em fração mássica e σ é o desvio padrão de Horwitz modificado.

4.3.5. Índice z

Para a qualificação dos resultados dos laboratórios, o índice z (z-score) foi calculado representando uma medida da distância relativa do resultado da medição do laboratório em relação ao valor designado do ensaio de proficiência. O índice z foi calculado conforme apresenta a Equação 6.

$$z = \frac{y_i - y_{ref}}{\sigma} \quad (6)$$

Onde: y_i representa o valor do laboratório participante, y_{ref} representa o valor designado e σ , o desvio padrão de Horwitz modificado.

A interpretação do valor do **índice z** está descrita abaixo:

$|z| \leq 2$ - Resultado satisfatório

$2 < |z| < 3$ - Resultado questionável

$|z| \geq 3$ - Resultado insatisfatório

4.3.6. Análise Robusta

A Norma ISO 13528:2005 é um documento complementar à ISO GUIA 43:1999 e fornece os métodos estatísticos a serem empregados nos ensaios de proficiência. Este documento descreve a análise robusta envolvendo o emprego da estimativa do algoritmo A para o cálculo do valor designado e do desvio padrão. Contudo, neste EP somente o valor designado será calculado através da análise robusta, sendo o desvio padrão estimado através das equações derivadas do modelo geral de Horwitz (item 4.3.4).

Inicialmente, todos os valores objetos da análise (valores enviados pelos laboratórios participantes e pelo INCQS) foram colocados em ordem crescente. A seguir, foram calculados os valores da mediana de x_i (x^*) e do desvio padrão (s^*), conforme as Equações 7 e 8.

$$x^* = \text{mediana de } x_i \quad (7)$$

$$s^* = 1,483 \times \text{med} |x_i - x^*| \quad (8)$$

Onde: *med* é a mediana; x_i valor de concentração reportado pelo laboratório.

Em seguida, foi calculado o valor de F_i , segundo a Equação 9, e a partir da estimativa de F_i , calculou-se o novo valor inferior (concentração inferior), e o novo valor superior (concentração superior), através das Equações 10 e 11.

$$F_i = 1,5s^* \quad (9)$$

$$\text{Novo Valor Superior} = x^* + F_i \quad (10)$$

$$\text{Novo Valor Inferior} = x^* - F_i \quad (11)$$

Os novos valores, superior e inferior, foram comparados a cada um dos resultados individuais dos laboratórios participantes, e os que estavam acima do valor superior ou abaixo do valor inferior foram descartados, ou seja, foram considerados valores dispersos ou discrepantes e substituídos pelos novos valores superiores e inferiores. Este procedimento compreende a um ciclo ou **Ciclo 0**.

Iniciou-se um novo ciclo, a partir do cálculo da média robusta $(x^*)^1$ e do desvio padrão (s) dos novos valores encontrados, e a seguir calculou-se o novo desvio padrão robusto $(s^*)^2$. O novo valor de s^* foi calculado pela Equação 12:

$$s^* = 1,134 s \quad (12)$$

Em seguida, calculou-se novamente o valor de F_i , os novos valores superiores e inferiores, conforme descrito, respectivamente, nas Equações 9, 10 e 11, sendo os valores discrepantes substituídos pelos novos limites. Este procedimento corresponde a outro ciclo ou **Ciclo 1**.

O ciclo é reiniciado até o momento em que os valores da nova média robusta (x^*) e do novo desvio padrão robusto (s^*) convergirem, ou seja, até que não haja nos ciclos, diferença entre eles. Neste momento o ciclo é finalizado e os novos valores de x^* e s^* , que são os valores da média robusta (valor designado do EP) e do desvio padrão robusto.

¹ Na ISO 13528 quando se inicia o **Ciclo 1**, x^* passa a ser denominado como média robusta, uma vez que advém de um algoritmo robusto.

² Na ISO 13528 quando se inicia o **Ciclo 1**, s^* passa a ser denominado como desvio padrão robusto, uma vez que advém de um algoritmo robusto.

5. Resultados dos Estudos de Homogeneidade e Estabilidade

5.1. Teste de Homogeneidade

Apesar dos esforços para assegurar a homogeneidade do item de ensaio preparado para um ensaio de proficiência e outros estudos interlaboratoriais, estes materiais possuem geralmente um determinado grau de heterogeneidade. Quando este material é dividido em amostras e distribuído aos laboratórios, estas apresentam uma pequena variação na composição entre elas. Este estudo tem como objetivo determinar, através da análise de variância de um único fator (ANOVA), se a variação na composição entre as amostras distribuídas é suficientemente pequena para o objetivo do Ensaio de Proficiência.

Para o teste de homogeneidade foram separados, aleatoriamente, 10 itens de ensaio contendo cada um aproximadamente 40g de amostra, representativas da polpa de mamão preparada. Para cada item de ensaio foram realizadas duas análises completas produzindo, para cada analito, dois resultados (A e B), conforme dispostos na Tabela 3.

Tabela 3: Dados gerados no teste de homogeneidade.

Identificação da amostra	Agrotóxico									
	Endossulfam Sulfato		Fenitrotiona		Procimidona		Tetradifona		Trifluralina	
	mg/Kg		mg/Kg		mg/Kg		mg/Kg		mg/Kg	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1	0,1130	0,1097	0,1554	0,1859	0,2591	0,2565	0,1623	0,1620	0,1105	0,1084
2	0,1081	0,1101	0,1769	0,1489	0,2512	0,2513	0,1559	0,1560	0,1080	0,1094
3	0,1096	0,1070	0,1501	0,1914	0,2675	0,2546	0,1633	0,1488	0,1133	0,1083
4	0,1159	0,1144	0,1787	0,1934	0,2695	0,2673	0,1586	0,1555	0,1158	0,1171
5	0,1156	0,1127	0,1821	0,1695	0,2703	0,2625	0,1619	0,1556	0,1193	0,1175
6	0,1147	0,1068	0,1697	0,176	0,2642	0,2538	0,1549	0,1486	0,1179	0,1054
7	0,1102	0,1116	0,1754	0,1823	0,2596	0,2597	0,1505	0,1525	0,1095	0,1098
8	0,1127	0,1167	0,1727	0,1882	0,2626	0,2645	0,1517	0,1599	0,1065	0,1091
9	0,1179	0,1103	0,1751	0,1825	0,2701	0,2557	0,1560	0,1488	0,1105	0,1013
10	0,1128	0,1149	0,1232	0,1813	0,2625	0,2629	0,1502	0,1548	0,1083	0,1071

As Tabelas 4, 5, 6, 7 e 8 apresentam os resultados dos testes de homogeneidade, para cada agrotóxico fortificado, tendo como fontes de variação, as variações entre as amostras (linhas) e dentro das amostras.

Tabela 4: ANOVA de fator único para o agrotóxico Endossulfam Sulfato

ENDOSSFAN SULFATO						
Fonte da variação	SQ	Gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre as amostras	1,088E-04	9	1,209E-05	1,383	0,309	3,020
Dentro das amostras	8,742E-05	10	8,742E-06			
Total	1,962E-04	19				

Tabela 5: ANOVA de fator único para o agrotóxico Fenitrotiona

FENITROTIONA						
Fonte da variação	SQ	Gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre as amostras	1,689E-03	9	1,877E-04	0,497	0,846	3,020
Dentro das amostras	3,776E-03	10	3,776E-04			
Total	5,466E-03	19				

Tabela 6: ANOVA de fator único para o agrotóxico Procimidona

PROCIMIDONA						
Fonte da variação	SQ	Gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre as amostras	4,146E-04	9	4,607E-05	1,651	0,223	3,020
Dentro das amostras	2,791E-04	10	2,791E-05			
Total	6,937E-04	19				

Tabela 7: ANOVA de fator único para o agrotóxico Tetradifona

TETRADIFONA						
Fonte da variação	SQ	Gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre as amostras	2,127E-04	9	2,363E-05	1,065	0,458	3,020
Dentro das amostras	2,218E-04	10	2,218E-05			
Total	4,345E-04	19				

Tabela 8: ANOVA de fator único para o agrotóxico Trifluralina

TRIFLURALINA						
Fonte da variação	SQ	Gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre as amostras	2,807E-04	9	3,119E-05	2,185	0,120	3,020
Dentro das amostras	1,427E-04	10	1,427E-05			
Total	4,234E-04	19				

Onde: SQ = soma quadrática; Gl = graus de liberdade; MQ = média quadrática.

Os valores obtidos não apresentaram variação significativa entre as amostras (linhas) em comparação com as variações dentro das amostras, uma vez que os valores de F calculado (F) são menores do que os valores de F crítica, em um intervalo de confiança de 95%, para estes agrotóxicos.

De acordo com os resultados obtidos, as amostras foram consideradas homogêneas com relação aos valores de concentração dos agrotóxicos **Endossulfan Sulfato, Fenitrotiona, Procimidona, Tetradifona e Trifluralina**.

5.2. Estudo de Estabilidade

Para assegurar que as amostras utilizadas no ensaio de proficiência estavam estáveis no período do ensaio, foi realizado um estudo de estabilidade. Este estudo visa identificar se há uma reprodutibilidade nas determinações dos agrotóxicos ao longo do tempo. A avaliação foi realizada utilizando-se a análise de resíduos da regressão linear.

Os dados obtidos pelo INCQS/Fiocruz para o estudo de estabilidade da amostra encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9: Dados obtidos para o estudo de estabilidade

Data da análise	Resultados ESTABILIDADE mamão 4o EP									
	Fenitrotiona		Trifluralina		Endossulfan Sulfato		Tetradifona		Procimidona	
	mg/kg	Média	mg/kg	Média	mg/kg	Média	mg/kg	Média	mg/kg	Média
27/05/08	0,1702	0,17117	0,0946	0,0948	0,0968	0,0972	0,1272	0,1280	0,2357	0,2381
	0,1721		0,0950		0,0976		0,1289		0,2405	
04/06/08	0,1605	0,15652	0,1016	0,1022	0,1032	0,1014	0,1460	0,1482	0,2323	0,2349
	0,1525		0,1029		0,0997		0,1504		0,2374	
11/06/08	0,1765	0,17560	0,0967	0,0978	0,1168	0,1091	0,1671	0,1514	0,2541	0,2469
	0,1747		0,0988		0,1015		0,1356		0,2398	
18/06/08	0,1904	0,18377	0,0972	0,0959	0,1059	0,1002	0,1459	0,1346	0,2415	0,2389
	0,1772		0,0947		0,0944		0,1234		0,2364	
24/06/08	0,1729	0,17262	0,0975	0,0943	0,1184	0,1166	0,1780	0,1787	0,2524	0,2498
	0,1724		0,0912		0,1148		0,1794		0,2471	
01/07/08	0,1795	0,17735	0,1059	0,1060	0,0986	0,1016	0,1364	0,1385	0,2380	0,2399
	0,1752		0,1061		0,1047		0,1405		0,2418	
09/07/08	0,1695	0,16656	0,0985	0,0930	0,1062	0,1031	0,1516	0,1458	0,2474	0,2461
	0,1636		0,0874		0,1001		0,1400		0,2448	
15/07/08	0,1541	0,15698	0,1044	0,1055	0,1096	0,1063	0,1487	0,1477	0,2482	0,2461
	0,1599		0,1066		0,1030		0,1467		0,2441	

As Tabelas 10 a 14 apresentam os resultados obtidos na estimativa da variância dos valores utilizados na regressão linear segundo a ISO GUIDE 35.

Tabela 10: Análise de regressão para o agrotóxico Endossulfam Sulfato

ANOVA – ENDOSSULFAM SULFATO				
	<i>GI</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	1	5,16E-05	5,16E-05	9,92E-01
Resíduo	14	7,28E-04	5,20E-05	
Total	15	7,79E-04		
	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>
Interseção	0,1016319	3,35E-03	3,03E+01	3,62E-14
Variável X 1	0,0001126	1,13E-04	9,96E-01	3,36E-01

Tabela 11: Análise de regressão para o agrotóxico Fenitrotiona

ANOVA - FENITROTIONA				
	<i>GI</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	1	3,57E-05	3,57E-05	3,51E-01
Resíduo	14	1,42E-03	1,02E-04	
Total	15	1,46E-03		
	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>
Interseção	0,1724128	4,69E-03	3,68E+01	2,50E-15
Variável X 1	-0,0000937	1,58E-04	-5,92E-01	5,63E-01

Tabela 12: Análise de regressão para o agrotóxico Procimidona

ANOVA - PROCIMIDONA				
	<i>GI</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	1	1,24E-04	1,24E-04	3,95E+00
Resíduo	14	4,41E-04	3,15E-05	
Total	15	5,65E-04		
	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>
Interseção	0,2382212	2,61E-03	9,13E+01	7,85E-21
Variável X 1	0,0001749	8,80E-05	1,99E+00	6,68E-02

Tabela 13: Análise de regressão para o agrotóxico Tetradifona

ANOVA - TETRADIFONA				
	<i>GI</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	1	2,02E-04	2,02E-04	7,31E-01
Resíduo	14	3,86E-03	2,76E-04	
Total	15	4,06E-03		
	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>
Interseção	0,1410458	7,72E-03	1,83E+01	3,68E-11
Variável X 1	0,0002227	2,61E-04	8,55E-01	4,07E-01

Tabela 14: Análise de regressão para o agrotóxico Trifluralina

ANOVA - TRIFLURALINA				
	<i>GI</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>
Regressão	1	2,97E-05	2,97E-05	9,57E-01
Resíduo	14	4,34E-04	3,10E-05	
Total	15	4,64E-04		
	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>	<i>valor-P</i>
Interseção	0,0965465	2,59E-03	3,73E+01	2,06E-15
Variável X 1	0,0000854	8,73E-05	9,78E-01	3,45E-01

Os resultados obtidos do tratamento estatístico dos dados gerados mostraram que, os valores de P calculados foram maiores do que 0,05 (nível de confiança de 95 %), podendo-se concluir que não houve diferença significativa entre os valores e, dessa forma, os itens de ensaio são considerados estáveis nas condições de estudo.

6. Atribuição dos Valores Designados

Os valores designados relativos aos agrotóxicos empregados neste ensaio de proficiência foram calculados segundo procedimento estatístico descrito no item 4.3.6, e os respectivos desvios padrão para avaliação de proficiência foram obtidos pelas equações modificadas baseadas no modelo de Horwitz, conforme o item 4.3.4. Os valores designados com seus respectivos desvios padrão estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: Valores designados e desvios padrão

Agrotóxico	Valor designado (mg/kg)	Desvio Padrão (σ) (mg/kg)
Endossulfam Sulfato	0,113	0,025
Fenitrotiona	0,163	0,034
Procimidona	0,217	0,044
Tetradifona	0,140	0,030
Trifluralina	0,092	0,020

7. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes

7.1. Laboratórios Participantes

Vinte e sete laboratórios se inscreveram na 4ª Rodada do Programa de Ensaio de Proficiência para a Determinação de Agrotóxicos em Alimentos e vinte e cinco (92,6 %) enviaram os resultados.

7.2. Resultados dos Laboratórios Participantes

Os dados reportados pelos laboratórios participantes do ensaio de proficiência foram tratados de acordo com os procedimentos descritos na ABNT ISO/IEC Guia 43-1. A Tabela 16 apresenta os resultados dos laboratórios para as análises 1 e 2 da amostra fortificada (Amostra 2), bem como o valor médio entre as análises e os coeficientes de variação.

Tabela 16: Resultados por análise (mg/kg), resultados médios dos laboratórios (mg/kg) e os coeficientes de variação (%).

Código do laboratório	Análise	ENDOSSULFAM SULFATO			FENITROTIONA			PROCIMIDONA			TETRADIFONA			TRIFLURALINA		
		Média por análise	Média total	(CV%)	Média por análise	Média total	(CV%)	Média por análise	Média total	(CV%)	Média por análise	Média total	(CV%)	Média por análise	Média total	(CV%)
PEP4.4/03	1	NT			0,305	0,273	16,9	0,503	0,474	8,7	NT			0,137	0,131	6,2
	2	NT	-	-	0,240			0,445			NT			0,126		
PEP4.4/08	1	NT			NT			NT			ND			NT		
	2	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	ND	-	-	NT	-	-
PEP4.4/12	1	NT			NT			0,220	0,218	1,3	NT			NT		
	2	NT	-	-	NT	-	-	0,216			NT	-	-	NT	-	-
PEP4.4/16	1	NT			NT			NT			NT			NT		
	2	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
PEP4.4/19	1	0,087	0,087	0,9	0,081	0,081*	0,4	0,207	0,192	10,4	0,083	0,081	3,1	0,049	0,049	1,5
	2	0,088			0,082			0,178			0,265			0,079		
PEP4.4/22	1	0,195	0,195	0,0	ND			0,265	0,268	1,3	0,265	0,270	2,6	NT		
	2	0,195			ND	-	-	0,270			0,275			NT	-	-
PEP4.4/24	1	NT			NT			NT			NT			NT		
	2	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
PEP4.4/27	1	0,115	0,118	3,0	0,143	0,140	3,0	0,139	0,139	0,0	0,125	0,129	4,4	0,115	0,116	1,2
	2	0,120			0,137			0,139			0,133			0,117		
PEP4.4/30	1	0,105	0,110	6,4	0,200	0,195	3,6	ND			0,125	0,123	2,9	NT		
	2	0,115			0,190			ND	-	-	0,120			NT	-	-
PEP4.4/33	1	NT			NT			NT			NT			NT		
	2	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
PEP4.4/38	1	0,067	0,063	9,1	0,113	0,114	0,6	0,176	0,166	7,9	0,108	0,103	6,5	0,055	0,054	2,6
	2	0,059			0,114			0,157			0,098			0,053		
PEP4.4/41	1	0,122	0,118	5,4	0,148	0,147	1,4	0,181	0,182	0,8	0,100	0,101	0,7	0,071	0,070	2,0
	2	0,113			0,145			0,183			0,101			0,069		
PEP4.4/45	1	NT			NT			NT			NT			NT		
	2	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
PEP4.4/49	1	NT			0,083	0,080	4,9	NT			NT			NT		
	2	NT	-	-	0,077			NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
PEP4.4/50	1	0,050	0,055	12,9	NT			0,145	0,153	7,0	NT			NT		
	2	0,060			NT	-	-	0,160			NT	-	-	NT	-	-
PEP4.4/57	1	0,140	0,135	5,2	0,250	0,250	0,0	0,310	0,305	2,3	0,160	0,160	0,0	0,140	0,140	0,0
	2	0,130			0,250			0,300			0,160			0,140		
PEP4.4/61	1	0,160	0,160	0,0	0,200	0,200	0,0	0,170	0,170	0,0	0,140	0,140	0,0	0,098	0,098	0,7
	2	0,160			0,200			0,170			0,140			0,097		
PEP4.4/65	1	NT			0,230	0,210	13,5	NT			NT			NT		
	2	NT	-	-	0,190			NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
PEP4.4/70	1	0,070	0,080	17,7	0,130	0,130	0,0	NT			NT			0,030	0,030	0,0
	2	0,090			0,130			NT	-	-	NT	-	-	0,030		
PEP4.4/74	1	NT			0,140	0,145	4,9	NT			0,130	0,130	0,0	0,070	0,075	9,4
	2	NT	-	-	0,150			NT	-	-	0,130			0,080		
PEP4.4/79	1	0,130	0,120	11,8	0,150	0,163	10,9	0,240	0,235	3,0	0,185	0,185	0,0	0,089	0,099	15,3
	2	0,110			0,175			0,230			0,185			0,110		
PEP4.4/82	1	0,116	0,122	7,0	0,183	0,185	2,1	0,221	0,222	0,8	0,166	0,176	7,7	0,119	0,122	3,5
	2	0,128			0,188			0,223			0,185			0,125		
PEP4.4/89	1	NT			NT			NT			NT			NT		
	2	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
PEP4.4/92	1	NT			ND			NT			NT			NT		
	2	NT	-	-	ND	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
PEP4.4/95	1	NT			0,060	0,053	19,4	NT			NT			NT		
	2	NT	-	-	0,046			NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
INCQS	1		0,112			0,173			0,261			0,155			0,111	
	2															

*O laboratório PEP4.4/19 detectou o agrotóxico fenitrotiona, porém, seus resultados encontram-se abaixo do limite de quantificação reportado pelo próprio laboratório e não foram considerados no cálculo do valor designado.

Onde: ND= Não detectado; NT= Não testado.

Os gráficos de dispersão dos resultados dos laboratórios participantes, para cada agrotóxico presente neste estudo, encontram-se nas Figuras 1, 2, 3, 4 e 5. Nestes gráficos a linha central representa o valor designado, e as linhas pontilhadas, azuis e vermelhas representam, respectivamente, os intervalos do desvio padrão ($y_{ref} \pm \sigma$), de duas vezes o desvio padrão ($y_{ref} \pm 2\sigma$) e de três vezes o desvio padrão ($y_{ref} \pm 3\sigma$). É importante ressaltar que nestes gráficos são apresentados todos os resultados reportados pelos laboratórios participantes, ou seja, o resultado reportado para cada replicata, de cada porção retirada da amostra.

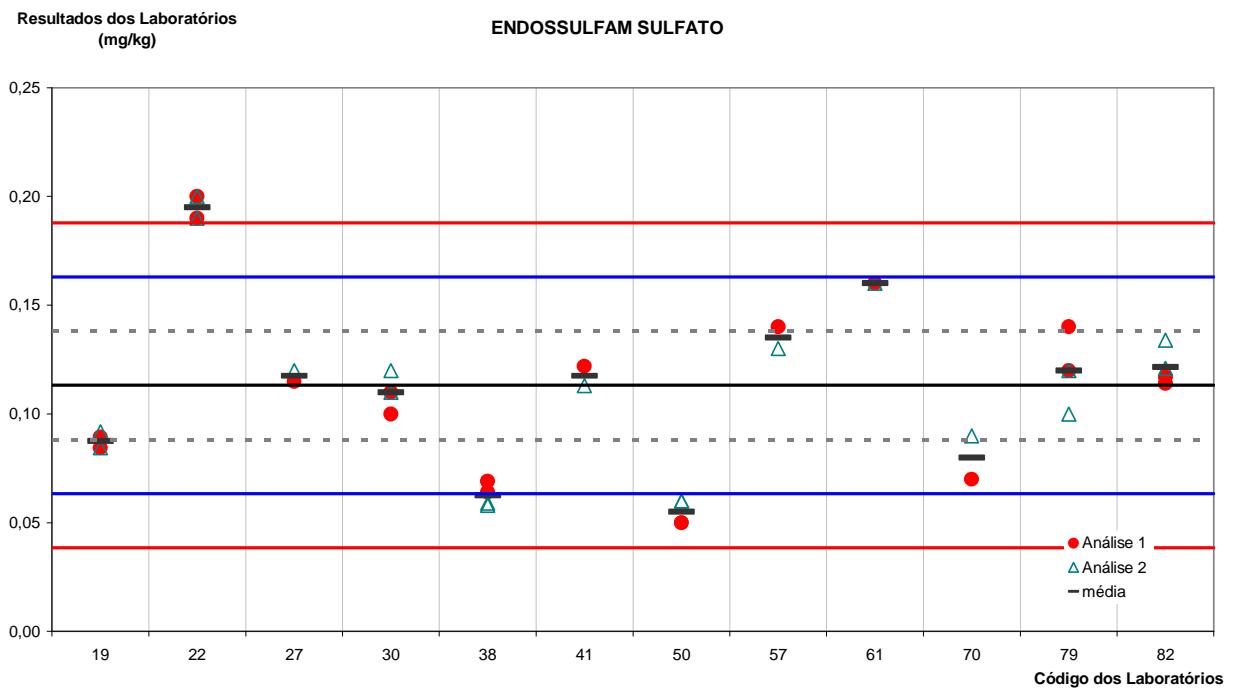


Figura 1: Gráfico de dispersão dos resultados dos laboratórios participantes para o agrotóxico Endossulfam Sulfato.

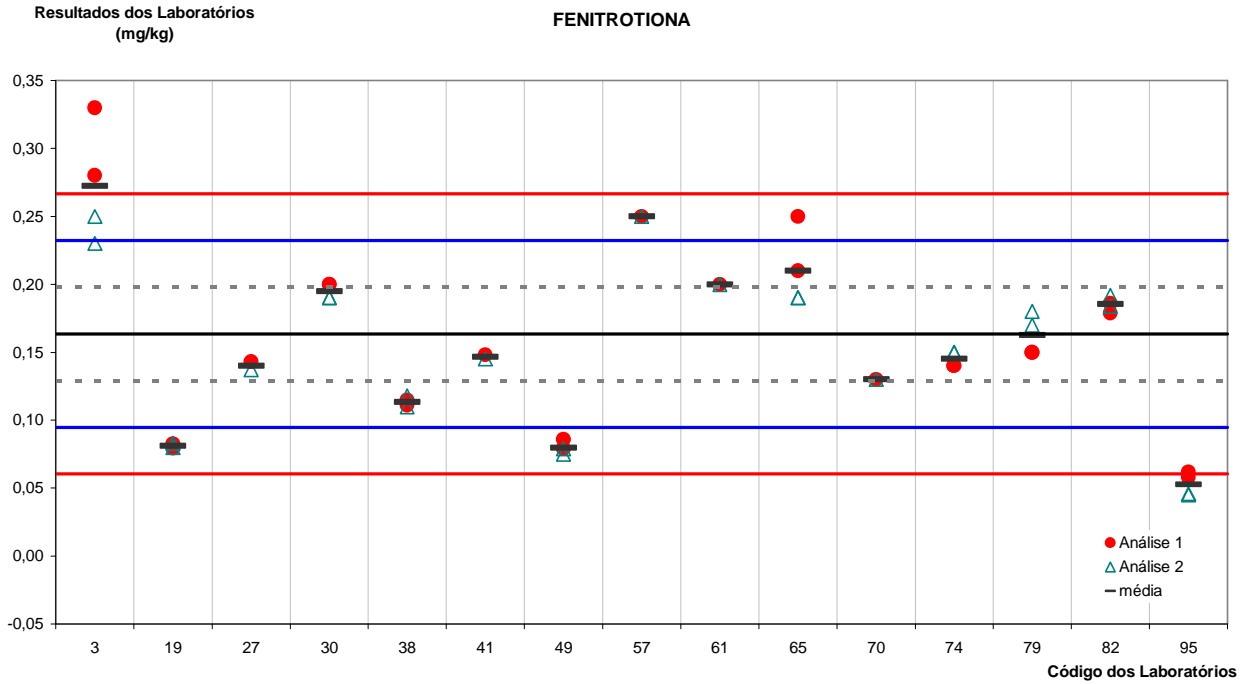


Figura 2: Gráfico de dispersão dos resultados dos laboratórios participantes para o agrotóxico Fenitrotiona.

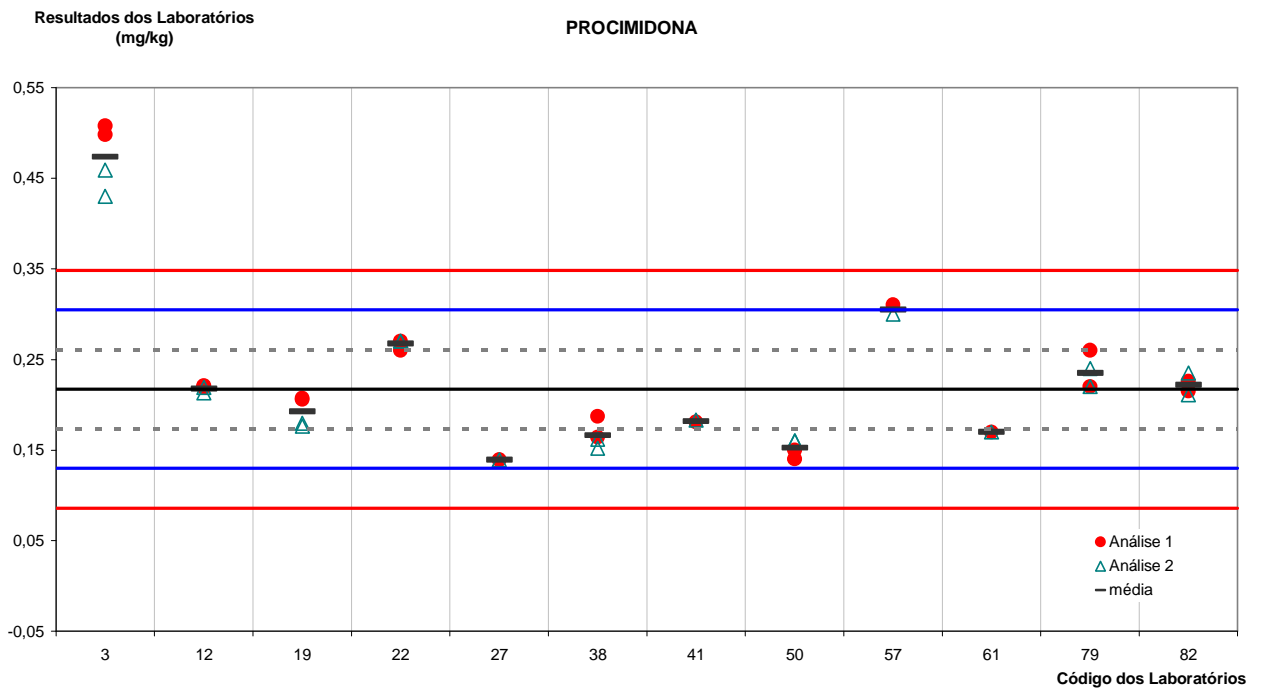


Figura 3: Gráfico de dispersão dos resultados dos laboratórios participantes para o agrotóxico Procimidona.

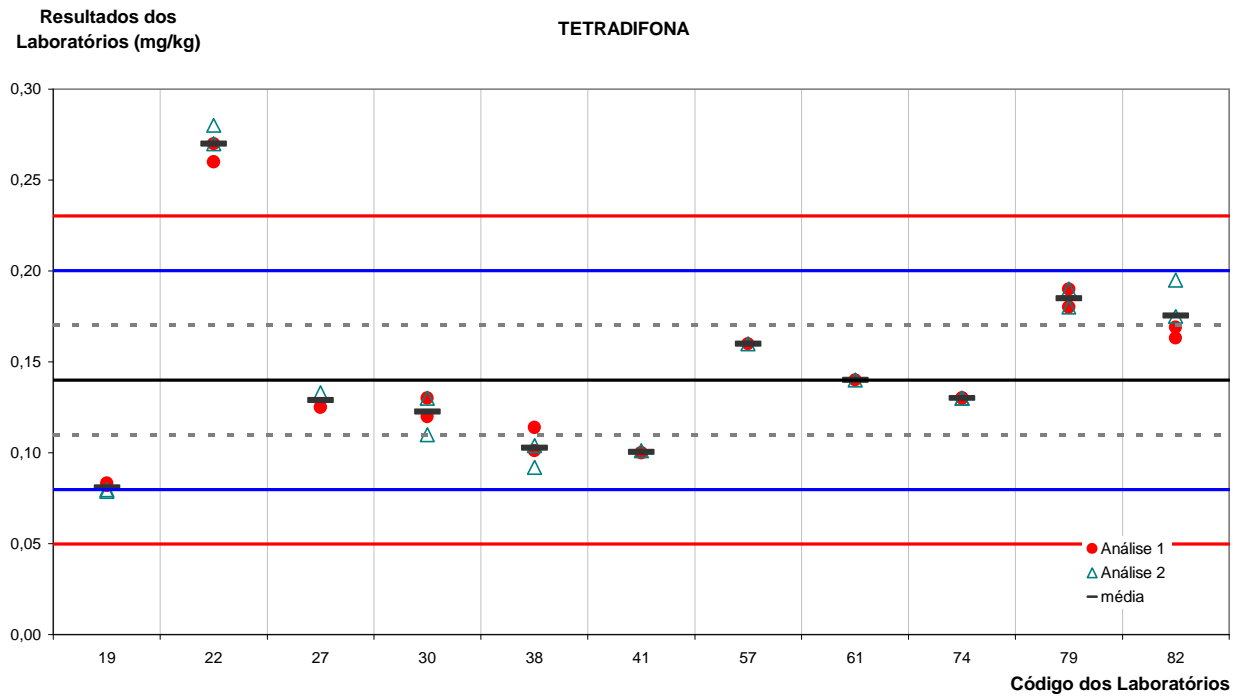


Figura 4: Gráfico de dispersão dos resultados dos laboratórios participantes para o agrotóxico Tetradifona.

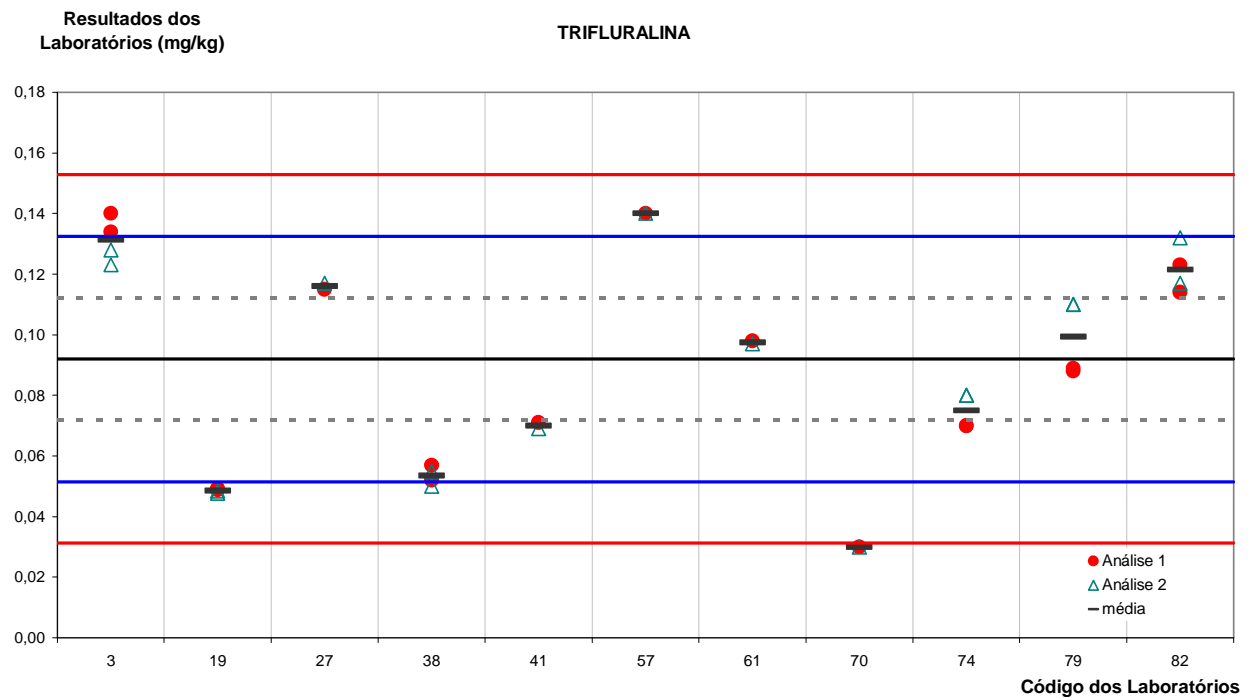


Figura 5: Gráfico de dispersão dos resultados dos laboratórios participantes para o agrotóxico Trifluralina.

A partir de uma análise visual dos gráficos de dispersão, pode-se verificar uma incompatibilidade de alguns laboratórios com relação aos demais, destacando-se os laboratórios PEP4.4/03 e PEP4.4/22 que obtiveram valores afastados da média e muito acima do limite para os agrotóxicos procimidona e tetradifona, respectivamente. Dentre os laboratórios que obtiveram uma dispersão elevada pode-se destacar, pela análise visual dos gráficos, o laboratório PEP4.4/03 para o agrotóxico fenitrotiona.

Para a qualificação dos resultados dos laboratórios, além do coeficiente de variação (CV), foram calculados os índices z (z-score) e foi avaliada a capacidade analítica de cada laboratório.

7.3. Repetitividade dos Resultados dos Laboratórios

De acordo com os resultados obtidos, apenas os laboratórios PEP4.4/03, PEP4.4/70, PEP4.4/79 e PEP4.4/95 apresentaram $CV > 15\%$, para os agrotóxicos fenitrotiona, endossulfam sulfato, trifluralina e fenitrotiona, respectivamente. Contudo, apenas o resultado do laboratório PEP4.4/03 para o agrotóxico fenitrotiona pode ser considerado insatisfatório, pois os demais laboratórios acima mencionados apresentaram resultados em uma concentração inferior à faixa estipulada pelo Codex Alimentarius ($> 0,1\text{mg/kg}$ e $\leq 1\text{mg/kg}$) para que o limite ($CV > 15\%$) possa ser considerado. Todos os demais laboratórios apresentaram CV dentro do limite aceitável no Codex Alimentarius (Alinorm 03/24A).

Pelo fato deste coeficiente ter sido calculado utilizando-se os valores médios das análises 1 e 2, o valor do CV por si só não é um indicativo de uma boa repetitividade. Com base nos dados reportados nas Figuras 1 a 5, observa-se que outros laboratórios, além do PEP4.4/03, apresentam elevada dispersão em suas medições, indicando que estes laboratórios possuem repetitividade deficientes.

Diante destes dados, é importante que cada laboratório avalie o resultado encontrado em cada análise realizada, com o objetivo de avaliar a dispersão encontrada em cada replicata, o que reflete a repetitividade do laboratório. Assim como é imprescindível, a fim de avaliar a repetitividade do laboratório, a análise criteriosa da dispersão encontrada entre as análises das duas porções retiradas de cada amostra.

7.4. Cálculo do Índice z

A avaliação de desempenho dos laboratórios participantes e do INCQS, expressa através do índice z (Equação 6), está apresentada na Tabela 17.

Tabela 17: Valores do índice z obtidos pelos laboratórios participantes da 4ª Rodada do EP de Agrotóxicos.

Código do laboratório	ENDOSSFAM SULFATO	FENITROTIONA	PROCIMIDONA	TETRADIFONA	TRIFLURALINAINA
PEP4.4/03	NT	3,2	5,9	NT	1,9
PEP4.4/08	NT	NT	NT	ND	NT
PEP4.4/12	NT	NT	0,0	NT	NT
PEP4.4/16	NT	NT	NT	NT	NT
PEP4.4/19	-1,0	-2,4	-0,6	-2,0	-2,1
PEP4.4/22	3,3	ND	1,1	4,3	NT
PEP4.4/24	NT	NT	NT	NT	NT
PEP4.4/27	0,2	-0,7	-1,8	-0,4	1,2
PEP4.4/30	-0,1	0,9	ND	-0,6	NT
PEP4.4/33	NT	NT	NT	NT	NT
PEP4.4/38	-2,0	-1,5	-1,2	-1,2	-1,9
PEP4.4/41	0,2	-0,5	-0,8	-1,3	-1,1
PEP4.4/45	NT	NT	NT	NT	NT
PEP4.4/49	NT	-2,4	NT	NT	NT
PEP4.4/50	-2,3	NT	-1,5	NT	NT
PEP4.4/57	0,9	2,5	2,0	0,7	2,4
PEP4.4/61	1,9	1,1	-1,1	0,0	0,3
PEP4.4/65	NT	1,4	NT	NT	NT
PEP4.4/70	-1,3	-1,0	NT	NT	-3,1
PEP4.4/74	NT	-0,5	NT	-0,3	-0,8
PEP4.4/79	0,3	0,0	0,4	1,5	0,4
PEP4.4/82	0,3	0,6	0,1	1,2	1,5
PEP4.4/89	NT	NT	NT	NT	NT
PEP4.4/92	NT	ND	NT	NT	NT
PEP4.4/95	NT	-3,2	NT	NT	NT
INCQS	0,0	0,3	1,0	0,5	0,9

NT = não testado, ND = não detectado.

Azul = resultado questionável, Vermelho = resultado insatisfatório

As Figuras 6, 7, 8, 9 e 10 apresentam os resultados de índice z obtidos pelos laboratórios participantes para os agrotóxicos.

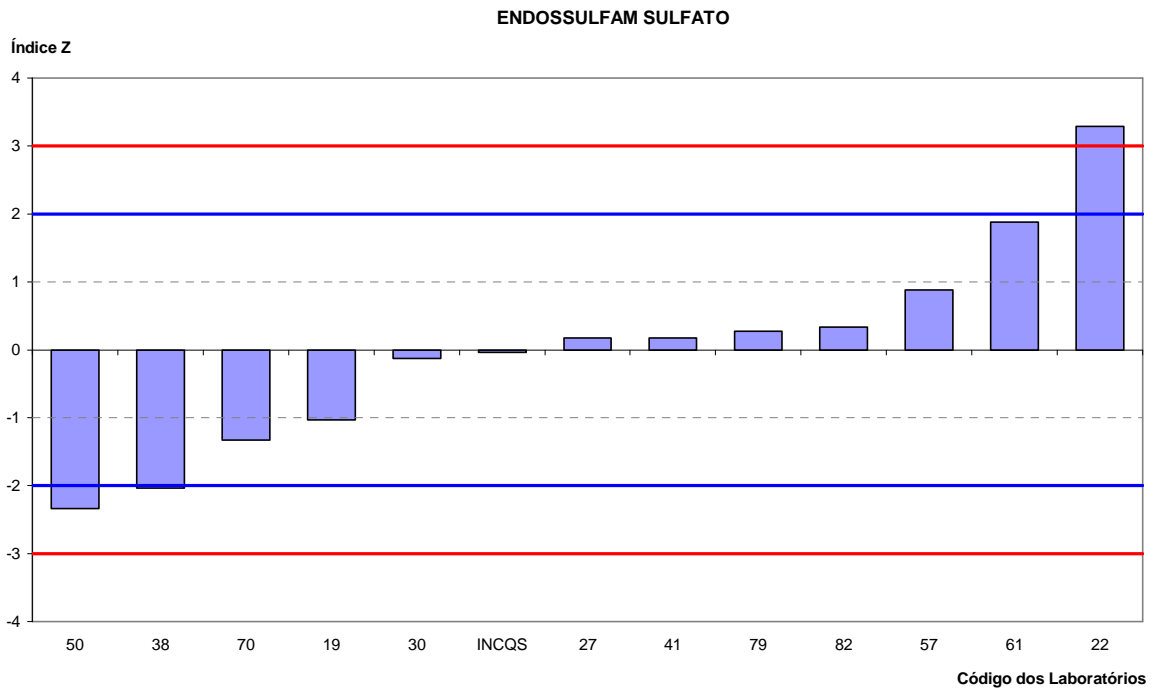


Figura 6: Gráfico de índice z dos laboratórios participantes para o Endossulfam Sulfato.

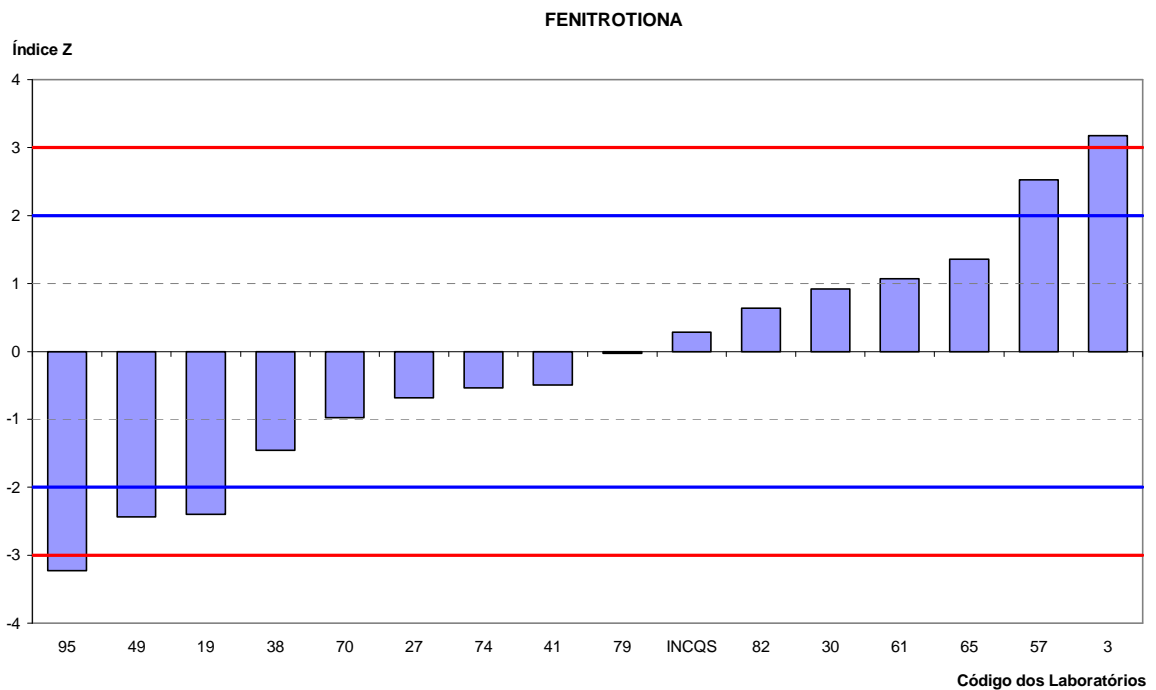


Figura 7: Gráfico de índice z dos laboratórios participantes para a Fenitrotiona.

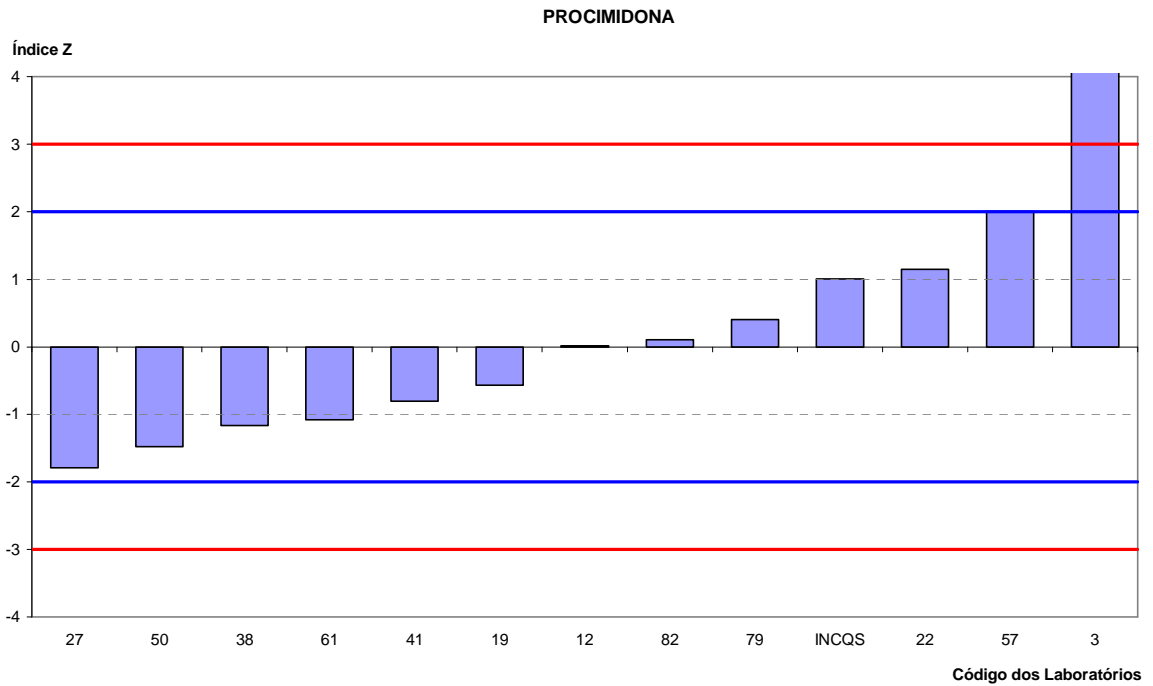


Figura 8: Gráfico de índice z dos laboratórios participantes para a Procimidona.

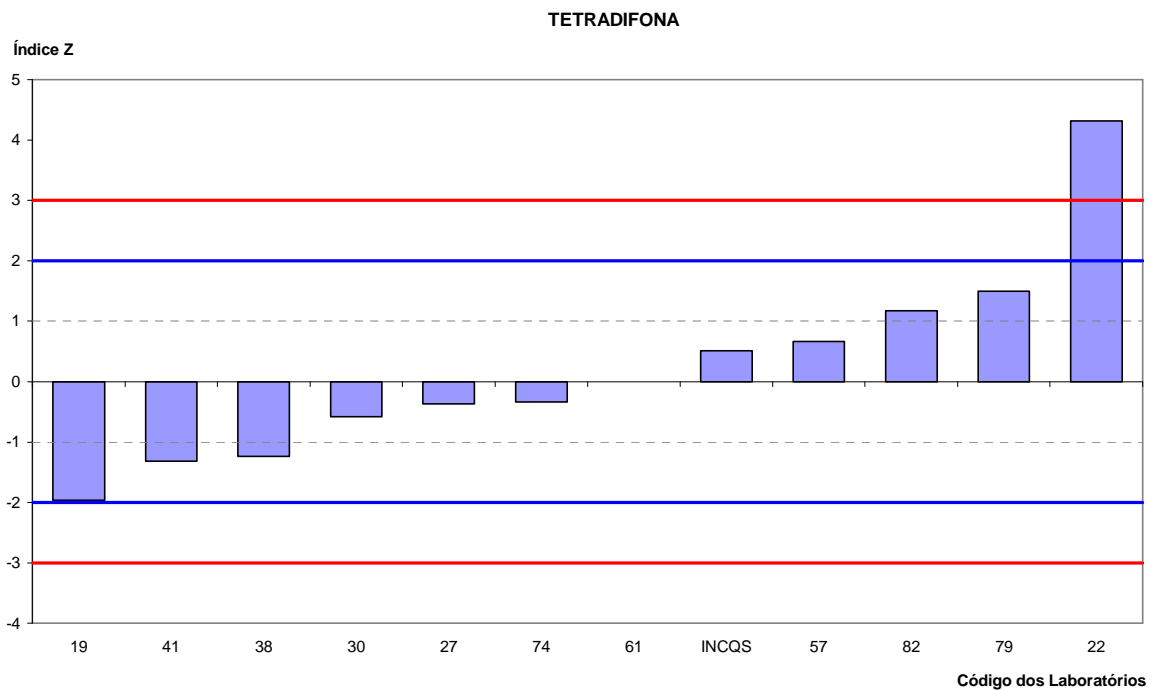


Figura 9: Gráfico de índice z dos laboratórios participantes para a Tetradifona.

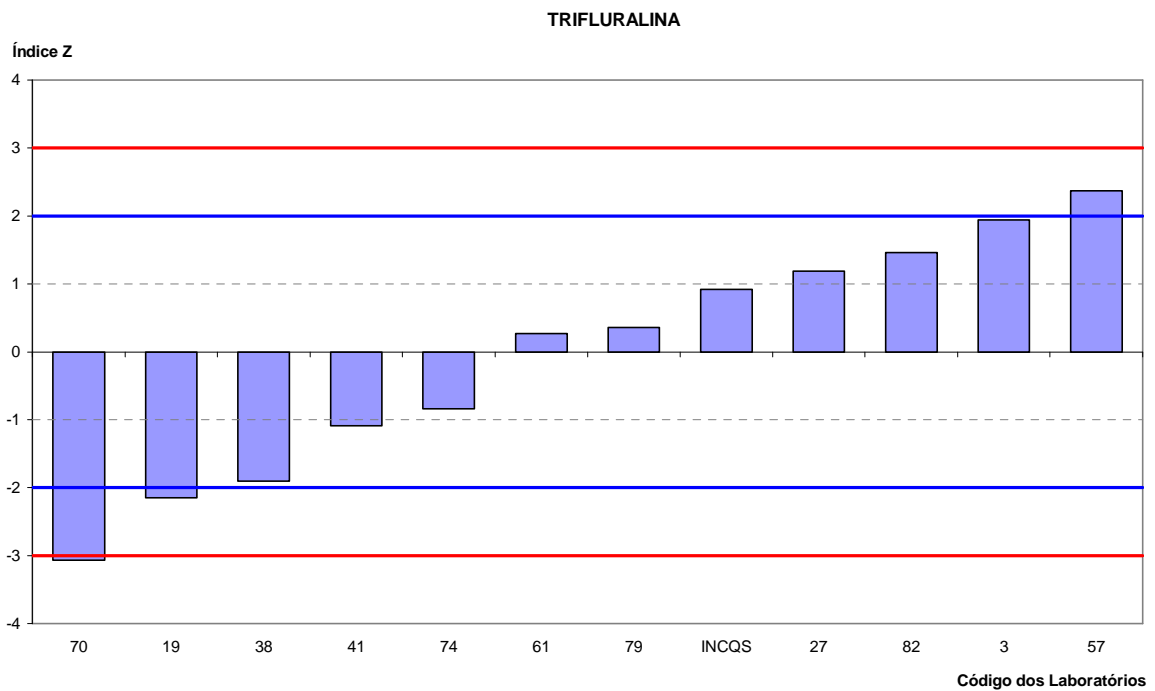


Figura 10: Gráfico de índice z dos laboratórios participantes para a Trifluralina.

Considerando também um resultado não detectado (ND) como um resultado insatisfatório, de acordo com os resultados obtidos, onze dos vinte e cinco laboratórios participantes obtiveram resultados questionáveis ou insatisfatórios para, pelo menos, um agrotóxico analisado. De um total de sessenta e cinco resultados reportados, aproximadamente 75% foram considerados satisfatórios (quarenta e nove resultados), 9% foram considerados questionáveis (seis resultados), e 15% insatisfatórios (dez, considerando os resultados não detectados). Quatro laboratórios não detectaram pelo menos um dos agrotóxicos que estavam presentes nas amostras.

Cabe salientar que o índice z é apenas um indicativo do desempenho do laboratório, cabendo a cada laboratório participante fazer a sua interpretação e implementar as ações corretivas, caso necessário.

7.5. Capacidade Analítica e Viabilidade Analítica

Neste EP foram avaliadas a Capacidade Analítica dos laboratórios participantes e a Viabilidade Analítica para a determinação dos agrotóxicos fortificados.

Cabe ressaltar que os índices mencionados refletem o estágio dos laboratórios no momento da participação nesta rodada do ensaio de proficiência, sob as condições específicas do(s) ensaio(s) envolvido(s).

A capacidade analítica de cada laboratório participante desta rodada do ensaio de proficiência foi determinada através da análise do percentual de agrotóxicos analisados por cada laboratório, multiplicado pelo percentual de resultados satisfatórios para os agrotóxicos analisados. Nesta análise, os resultados reportados como não detectados foram considerados como insatisfatórios. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Capacidade analítica individual dos laboratórios participantes desta rodada do EP.

Código do laboratório	% de agrotóxicos analisados (a)	% de resultados satisfatórios frente ao total de agrotóxicos analisados (b)	CA* = 10⁻⁴ a x b
PEP4.4/03	60	33	0,2
PEP4.4/08	20	0	0,0
PEP4.4/12	20	100	0,2
PEP4.4/16	0	-	-
PEP4.4/19	100	60	0,6
PEP4.4/22	80	25	0,2
PEP4.4/24	0	-	-
PEP4.4/27	100	100	1,0
PEP4.4/30	80	75	0,6
PEP4.4/33	0	-	-
PEP4.4/38	100	100	1,0
PEP4.4/41	100	100	1,0
PEP4.4/45	0	-	-
PEP4.4/49	20	0	0,0
PEP4.4/50	40	50	0,2
PEP4.4/57	100	60	0,6
PEP4.4/61	100	100	1,0
PEP4.4/65	20	100	0,2
PEP4.4/70	60	67	0,4
PEP4.4/74	60	100	0,6
PEP4.4/79	100	100	1,0
PEP4.4/82	100	100	1,0
PEP4.4/89	0	-	-
PEP4.4/92	20	0	0,0
PEP4.4/95	20	0	0,0

*CA = Capacidade analítica: Capacidade de o laboratório determinar satisfatoriamente os agrotóxicos fortificados na amostra.

CA = 1: O laboratório participante se mostrou capacitado para analisar todos os agrotóxicos fortificados na amostra satisfatoriamente, tendo obtido um índice z (item 7.3) satisfatório.

CA = 0: O laboratório participante não se mostrou capacitado para analisar satisfatoriamente nenhum dos agrotóxicos fortificados na amostra, não tendo detectado o agrotóxico ou tendo obtido um índice z (item 7.3) insatisfatório.

Com base nos dados apresentados na Tabela 18, observa-se que dos vinte e cinco laboratórios participantes, seis laboratórios (24%) atingiram Índices CA entre 0,80 e 1,0 ($0,8 \leq CA \leq 1,0$), quatro laboratórios (16%) Índices CA entre 0,60 e 0,80 ($0,6 \leq CA < 0,8$) e dez laboratórios (32%) obtiveram Índices CA inferiores a 0,60 ($CA < 0,6$).

Os laboratórios PEP4.4/16, PEP4.4/24, PEP4.4/33, PEP4.4/45 e PEP4.4/89 não analisaram nenhum dos agrotóxicos presentes na amostra, não sendo portanto avaliada a capacidade analítica dos mesmos.

Com base nos dados apresentados na Tabela 19, é possível realizar a avaliação da viabilidade analítica de determinação dos agrotóxicos fortificados, no universo de laboratórios participantes desta rodada do Ensaio de Proficiência. Esta avaliação está apresentada na Tabela 19.

Tabela 19: Viabilidade de determinação dos agrotóxicos fortificados na amostra.

Agrotóxico	% de laboratórios que analisaram o agrotóxico (a)	% de resultados satisfatórios (b)	VA* = $10^{-4} a \times b$
Endossulfam Sulfato	48	83	0,4
Fenitrotiona	68	59	0,4
Procimidona	52	85	0,4
Tetradifona	48	83	0,4
Trifluralina	44	73	0,3

*VA = Viabilidade analítica: Viabilidade de determinação do agrotóxico pelo conjunto de laboratórios que participaram desta rodada do ensaio de proficiência.

VA = 1: Todos os laboratórios se mostraram capacitados para analisar o agrotóxico satisfatoriamente, tendo obtido um índice z (item 7.3) satisfatório.

VA = 0: Nenhum laboratório se mostrou capacitado para analisar o agrotóxico satisfatoriamente.

Os valores calculados de viabilidade analítica mostram que existe uma deficiência quanto à viabilidade para a determinação dos agrotóxicos abordados neste EP, por parte da maioria laboratórios participantes, visto que para nenhum agrotóxico foi obtida a viabilidade analítica de 1,0.

7.6. Agrotóxicos não fortificados na amostra, porém encontrados pelos laboratórios

Dois laboratórios participantes encontraram agrotóxicos que não foram fortificados na amostra. São eles, o laboratório PEP4.4/45, que encontrou o agrotóxico clorpirifós na amostra 2, na concentração de 0,1 mg/kg; e o laboratório PEP4.4/30, que encontrou o agrotóxico clorotalonil na amostra 1, na concentração de 0,01 mg/kg.

8. Conclusões

A organização do ensaio de proficiência para determinação de resíduos de agrotóxicos em polpa de mamão se constituiu num quarto trabalho da parceria estabelecida pelo Inmetro e INCQS/Fiocruz, e no segundo EP realizado no âmbito do escopo de metas-físicas do projeto FINEP intitulado EPCONT – “Ensaio de proficiência para avaliação da competência técnica de laboratórios para análise de resíduos de agrotóxicos e micotoxinas em alimentos”, com o intuito de promover a melhoria da qualidade das medições realizadas em alimentos no país.

Através de uma análise criteriosa dos dados gerados neste EP, podemos chegar às seguintes conclusões gerais:

Quatro dos vinte e cinco laboratórios participantes (16%) não detectaram pelo menos um dos agrotóxicos presentes na amostra. Uma análise comparativa destes resultados, sob este mesmo ponto de vista, com os resultados da rodada anterior de EP para a Determinação de Agrotóxicos em Alimentos, mostram uma diminuição relativa dos laboratórios que não detectaram os agrotóxicos em estudo. Contudo, esta constatação pode estar refletida também no fato de muitos laboratórios não terem testado alguns dos agrotóxicos abordados neste EP, o que pode ser verificado nos resultados de viabilidade analítica para os agrotóxicos em estudo.

Ainda em relação à viabilidade analítica, observou-se dificuldades aproximadamente equivalentes na determinação dos agrotóxicos.

Quanto aos laboratórios que encontraram agrotóxicos que não foram fortificados na amostra cabe salientar, a partir de uma análise mais detalhada do relatado no Item 7.6, que a detecção de agrotóxicos não fortificados na amostra também está relacionada à sensibilidade do método empregado pelo laboratório. Grande parte dos laboratórios participantes apresentaram limites de detecção e quantificação mais altos do que aqueles apresentados pelo do laboratório PEP4.4/30 para o agrotóxico clorotalonil. Quanto ao laboratório PEP4.4/45, este possui limites de detecção e quantificação relativamente altos para a determinação do clorpirifós comparativamente com os outros laboratórios participantes, e ainda assim encontrou e quantificou este agrotóxico.

Contudo, estes resultados podem ser considerados não confiáveis no que se refere às medições qualitativas, o que pode representar a necessidade de aprimoramento das metodologias empregadas.

Quanto ao desempenho dos laboratórios, pode-se considerar como satisfatório para aqueles que reportaram seus resultados, pois a maior parte dos resultados reportados (75%) atingiu o valor de índice z satisfatório. Contudo, cabe destacar que 55% dos laboratórios que reportaram resultados para pelo menos um dos agrotóxicos presentes nas amostras, obtiveram pelo menos um

resultado insatisfatório, questionável ou não detectado. Este desempenho é refletido na análise da capacidade analítica individual dos laboratórios, já que somente 20% dos laboratórios participantes desta rodada do EP possuem capacidade analítica de 100%, sendo que 36 % não possuem capacidade analítica, pois não analisaram nenhum dos agrotóxicos ou obtiveram desempenho completamente insatisfatório para os que analisou.

Para os laboratórios que obtiveram resultados insatisfatórios ou questionáveis, ações corretivas podem ser adotadas para o aprimoramento das suas medições. Uma avaliação detalhada, desde o recebimento do material e seu armazenamento, até o preenchimento do Formulário para Registro dos Resultados, e a avaliação de todos os passos da metodologia de análise, será importante para a identificação dos pontos críticos.

Pode-se considerar também, que os laboratórios que reportaram seus resultados para as duas análises realizadas na amostra 2 apresentaram boa reprodutibilidade nas suas análises, tendo em vista que apenas um dos laboratórios apresentou Coeficiente de Variação (CV%) acima do permitido para este tipo de análise. No entanto, é importante destacar que a análise de CV envolveu a avaliação dos valores de concentração médio reportados pelos laboratórios e, dentre o universo de laboratórios participantes, alguns apresentaram repetitividade e/ou reprodutibilidade baixa se comparados com os demais.

Em relação ao preenchimento do formulário, cabe ainda ressaltar que a maioria dos laboratórios não realizou as análises com as respectivas duplicatas, conforme estabelecido no protocolo, o que dificulta o tratamento estatístico dos dados.

O estabelecimento de ações corretivas e a contínua participação em ensaios de proficiência desta natureza são ferramentas de grande contribuição para o aprimoramento das medições realizadas pelos laboratórios.

9. Referências Bibliográficas

- ABNT ISO/IEC GUIDE 43-1:1999: Ensaio de proficiência por comparações interlaboratoriais – Parte 1. Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência.
- CHUI, Q. S. H.; BISPO, J. M. de A.; Iamashita, C. O.; O papel dos programas interlaboratoriais para a qualidade dos resultados analíticos. *Química Nova*, Vol. 27, Nº06, 993-1003, 2004.
- CODEX ALIMENTARIUS. Pesticides Residues in food. Methods of analysis and sampling. 2nd edition Volume 2A Part 1 ano 2000.
- Inmetro, site consultado em agosto de 2008.
- ISO 13528:2005: Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- ISO Guide 35:2006: Certification of Reference Materials – General and Statistical principles.
- The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 78, No. 1, pp. 145–196, 2006.
- THOMPON, M. Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing. *Analyst*, 2000, 125, 385-386
- Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais da Metrologia (VIM), 3ed, 2003.

10. Laboratórios participantes

A lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação do Programa é apresentada na Tabela 20.

Tabela 20: Laboratórios participantes da 4ª Rodada do Ensaio de Proficiência para Determinação de Agrotóxicos em Alimentos.

Instituição	
1.	Agriquem América S.A.
2.	AgroSafety Monitoramento Agrícola Ltda
3.	BASF Laboratório Global de Estudos Ambientais e Segurança Alimentar (GENCS)
4.	Bioensaios Análises e Consultoria Ambiental Ltda
5.	Comercial Analab Chile S.A. Analab
6.	Corthorn Quality (Chile) S.A
7.	Dow AgroScience Ind. Ltda Laboratório de Mogi Mirim
8.	Fundação Ezequiel Dias Laboratório de Resíduos de Pesticidas
9.	Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará Laboratório de Certificação dos Produtos do Cajú – LABCAJU
10.	Hidrocepe Serviços de Qualidade Ltda
11.	Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA) Laboratorio de Resíduos de Pesticidas
12.	Instituto Mineiro de Agropecuária – IMA Laboratório de Análise de Resíduos e Agrotóxicos – LARA

13.	Instituto Nacional de Tecnología Industrial INTI Frutas y Hortalizas
14.	ITEP – Instituto de Tecnologia de Pernambuco LabTox – Lab. De Análise de Resíduos de Agrotóxicos e de Bebidas Alcoólicas
15.	JM BioAnalises S/S Ltda JM BioAnalises
16.	Laboratorio de analisis y Servicios Avanzados Ltda Labser Ltda
17.	Laboratório de Saúde Pública -Dr. Giovanni Cysneiros LACEN-GO
18.	LACEN-DF Laboratório de Resíduos de Pesticidas
19.	LACEN-PR Fundo Estadual de Saúde do Paraná
20.	Plantec – Planejamento e Tecnologia Agrícola Ltda Plantec Laboratórios
21.	TASQA Serviços Analíticos Ltda Laboratórios TASQA
22.	TECPAR – Instituto de Tecnologia do Paraná Laboratório de Pesticidas
23.	Universidade de Brasília Laboratório de Toxicologia
24.	Universidade Federal de Santa Maria Departamento de Química Centro de Pesquisa e Análise de Resíduos e Contaminantes (CEPARC)
25.	Universidade Federal de Santa Maria Depto. de Química / Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas (LARP)

- Total de participantes: 25 laboratórios
- O código de cada participante não está associado à ordem da lista de participantes.