

**ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS
EM ALIMENTOS – MATRIZ MANGA**

RELATÓRIO FINAL – 2ª RODADA

ORGANIZAÇÕES PROMOTORAS DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA



Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro
Diretoria de Metrologia, Científica e Industrial - Dimci
Avenida Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém
Duque de Caxias - RJ – Brasil - CEP: 25250-020



Fundação Oswaldo Cruz - Fiocruz
Instituto Nacional de Controle da Qualidade em Saúde - INCQS
Avenida Brasil, 4365 - Manguinhos
Rio de Janeiro – RJ – Brasil - Cx. Postal 926 - CEP: 21040-900

COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA

Armi Wanderley da Nóbrega (INCQS/Fiocruz)
Damares da Silva Santos (Inmetro)
Heloisa Cronemberger de Araújo Góes (INCQS/Fiocruz)
Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro)
Vanderléa de Souza (Inmetro)

COMITÊ TÉCNICO

Adherlene Viera Gouvêa (INCQS/Fiocruz)
Adriana Sá de São José (INCQS/Fiocruz)
Denise de Paula Dias (INCQS/Fiocruz)
Fernando Gustavo Marques Violante (Inmetro)
Janaína M. Rodrigues Caixeiro (Inmetro)
Lucia Helena Pinto Bastos (INCQS/Fiocruz)
Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso (INCQS/Fiocruz)
Raquel D. C. C. Bandeira (Inmetro)
Renato Rubim R. de Almeida (INCQS/Fiocruz)
Tânia Maria Monteiro (Inmetro)

ÍNDICE

1. Introdução	3
2. Objetivos	4
3. Preparo e Envio das Amostras.....	4
3.1. Preparo da Polpa de Manga.....	4
3.2. Preparo da Solução de Tiram.....	4
3.3. Homogeneidade e Estabilidade da Solução de Tiram	4
3.4. Envio das Amostras.....	5
4. Análise dos Resultados.....	5
4.1. Resultados das medições dos laboratórios.....	5
4.2. Estabelecimento do Valor Designado	5
4.3. Análise Estatística	6
4.3.1. Análise de Variância	6
4.3.2. Análise de Resíduos	6
4.3.3. Repetitividade	6
4.3.4. Índice z.....	6
4.3.5. Análise Robusta.....	7
5. Resultado dos Estudos de Homogeneidade e Estabilidade	8
5.1. Estudo de Homogeneidade	8
5.2. Estudo de Estabilidade.....	9
6. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes.....	10
6.1. Resultados dos Laboratórios Participantes	10
6.2. Repetitividade dos Resultados dos Laboratórios	11
6.3. Cálculo do Índice z	11
7. Conclusões.....	13
8. Laboratórios Participantes.....	14
9. Referências Bibliográficas.....	15

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 regulatórios 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 poderem estar 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, a exigência no mercado internacional, com os níveis de resíduos de contaminantes cada vez menores, é crescente.

Esta 2ª Rodada do Programa de Ensaio de Proficiência para a Determinação de Agrotóxicos em Alimentos foi promovida pela Diretoria de Metrologia Científica e Industrial (Dimci) do Inmetro e pelo Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS) da Fiocruz, para análise de resíduos de ditiocarbamatos Tiram em polpa de manga.

Dezesseis laboratórios se inscreveram nesta 2ª Rodada do Programa e doze enviaram os resultados. Este relatório apresenta o resultado final da avaliação do desempenho dos laboratórios participantes, a metodologia utilizada e o procedimento da análise estatística usado.

2. Objetivos

O objetivo deste ensaio de proficiência é fornecer aos laboratórios participantes uma ferramenta efetiva para verificar sua competência na medição dos fungicidas pertencentes à classe dos ditiocarbamatos, em polpa de manga, 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 das amostras

3.1. Preparo da Polpa de Manga

As amostras de manga foram adquiridas em mercado da cidade do Rio de Janeiro, e após determinação analítica verificou-se a ausência de resíduos de agrotóxicos da classe dos ditiocarbamatos, sendo esta polpa considerada adequada à fortificação com agrotóxicos.

A manga foi cortada em cubos - com casca, triturada em liquidificador e homogeneizada. A polpa de manga resultante foi dividida em alíquotas de aproximadamente 100g, que foram transferidas para frascos de plástico e identificados como amostra 1 e amostra 2. A seguir, os frascos foram armazenados em freezer (-15°C) até o momento de serem enviadas aos laboratórios participantes.

3.2. Preparo da Solução de Tiram

A solução de Tiram foi preparada, segundo as boas práticas de laboratório, em álcool etílico Omnisolv, a partir do padrão de agrotóxico Dr. Ehrenstorfer (RFA) (17570000), com certificado de análise e pureza declarada de 97,5%. Foram preparados 100 mL da solução, que após diluição, foram distribuídos em porções de 5 mL em ampolas de vidro âmbar, sendo, sob refrigeração, seladas e etiquetadas como amostra 1 e amostra 2. A seguir, as ampolas também foram armazenadas em freezer (-15°C) até o momento de serem enviadas aos laboratórios participantes.

3.3. Homogeneidade e Estabilidade da Solução de Tiram

Foram separadas, aleatoriamente, 20 ampolas representativas do lote da solução de Tiram

para o teste de homogeneidade e 10 ampolas de Tiram para o teste de estabilidade. As análises laboratoriais foram realizadas no laboratório de resíduos de agrotóxicos do INCQS/FIOCRUZ, utilizando a metodologia Keppel, onde todos os ditiocarbamatos presentes na amostra são analisados como CS₂. Os testes estatísticos foram feitos segundo a *ISO GUIDE 35*.

3.4. Envio das Amostras

Para cada laboratório participante foi enviado:

- duas ampolas (1 e 2) contendo a solução de Tiram;
- dois frascos (1 e 2) contendo a polpa de manga congelada

Estas amostras foram acondicionadas em uma caixa de isopor com gelo seco e depois a caixa foi devidamente lacrada. As instruções de uso foram enviadas juntamente com as amostras.

4. Análise dos Resultados

4.1. Resultados das medições dos laboratórios

No formulário de registro dos resultados, os laboratórios participantes informaram os seguintes dados relativos ao ensaio de determinação de ditiocarbamatos na polpa de manga: a massa da polpa de manga medida em gramas, o volume do balão de diluição em mL, o fator de diluição e a concentração de CS₂ em µg/mL.

De forma a harmonizar os resultados emitidos e poder interpretá-los, os organizadores desta rodada fizeram o cálculo da concentração enviada pelos participantes em µg/mL CS₂ para mg/kg, utilizando uma massa de amostra de 100g, através da seguinte equação:

$$\text{mg/kg de CS}_2 = \frac{\mu\text{g/mL de CS}_2 \times \text{volume do balão de diluição (mL)} \times \text{fator de diluição}}{\text{massa da amostra (g)}} \quad (1)$$

4.2. Valor designado

Através de um consenso, a Coordenação do programa deste Ensaio de Proficiência e o Laboratório *Pesticide Analysis Group, Food Inspection Service (VWA/KvW)* – Amsterdam/Holanda decidiram adotar como valor designado aquele oriundo do cálculo da estatística robusta apresentado na Norma ISO 13528, que é uma norma específica de métodos estatísticos para uso em EP por comparações interlaboratoriais.

Para o cálculo do valor designado, foi feita uma avaliação considerando os valores obtidos pelo INCQS, pelo VWA/KvW e aqueles emitidos pelos laboratórios participantes.

O valor designado empregado neste EP foi calculado segundo procedimento estatístico descrito no item 4.3.5. O valor designado empregado no presente estudo foi 0,3771 mg/kg de CS₂ com desvio padrão de 0,0931.

4.3. Análise Estatística

Neste tópico estão descritas as análises estatísticas utilizadas 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 soluções de Tiram.

4.3.2. Análise de Resíduos

A análise de resíduos foi empregada para avaliar a estabilidade da solução de Tiram durante a realização do Ensaio de Proficiência. 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 2:

$$CV = \frac{s}{\bar{X}} \times 100 \quad (2)$$

onde: \bar{X} é a média da concentração; s é o desvio padrão do laboratório.

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. 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 é calculado conforme apresentado na equação 3.

$$Z_1 = \frac{y_i - y_{ref}}{s} \quad (3)$$

Onde: y_i representa o valor do laboratório participante, y_{ref} representa o valor designado e s o desvio padrão.

A interpretação do valor do índice z está descrita abaixo:

$|z| < 2$ - Resultado satisfatório

$2 \leq |z| \leq 3$ - Resultado questionável

$|z| > 3$ - Resultado insatisfatório

4.3.5. Análise Robusta

A Norma ISO 13528 é um documento complementar à Norma *ISO GUIA 43* 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 e S para o cálculo do valor designado e do desvio padrão a serem usados no EP, sendo representados como novo x^* e novo s^* , respectivamente.

Inicialmente, todos os valores objetos da análise (valores enviados pelos laboratórios participantes) foram colocados em ordem crescente e calculada a média (x) e o desvio padrão (s), a seguir os novos valores de x^* e s^* foram calculados, conforme as equações 4 e 5.

$$x^* = \text{mediana de } x_i \quad (4)$$

$$s^* = 1,483 \times \text{med} |x_i - x^*| \quad (5)$$

Onde: med é a mediana; x_i são todos os valores de concentração.

Em seguida, foi calculado o valor de F_i segundo a equação 6, e a partir da estimativa de F_i , calculou-se o novo valor superior, no caso a concentração superior, e o novo valor inferior, concentração inferior, através das equações 7 e 8.

$$F_i = 1,5s^* \quad (6)$$

$$\text{Novo Valor Superior} = \text{Novox}^* - F_i \quad (7)$$

$$\text{Novo Valor Inferior} = \text{Novox}^* - F_i \quad (8)$$

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. Este procedimento compreende a um ciclo ou **ciclo 0**.

Iniciou-se um novo ciclo, a partir do cálculo da média (x^*) e do desvio padrão (s^*) dos novos valores encontrados, e a seguir calculou-se o novo desvio padrão (s^*). O novo valor de s^* foi calculado pela equação 9:

$$s^* = 1,134 s \quad (9)$$

Em seguida, calculou-se novamente o valor de F_i , os novos limites superiores e inferiores, conforme descrito, respectivamente, nas equações 6, 7 e 8 e descartou-se os valores discrepantes. Este procedimento corresponde a outro ciclo ou **ciclo 1**.

O ciclo é reiniciado até o momento em que os valores da nova média (x^*) e do novo desvio padrão (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 e do desvio padrão a serem utilizados no EP para o cálculo do índice z, passam a ser considerados.

5. Resultado dos Estudos de Homogeneidade e Estabilidade

5.1. Estudo de Homogeneidade

O estudo de homogeneidade da amostra é um dos fatores preponderantes para a garantia das propriedades físico-químicas do material a ser estudado, onde o resultado final é obtido a partir do cálculo da comparação das médias tanto entre as ampolas quanto para cada ampola, através da análise de variância.

A Tabela 1 apresenta o resultado do estudo de homogeneidade das ampolas, de tiram, realizado no mesmo dia e em dias diferentes.

Tabela 1: Análise de variância para verificação da homogeneidade da solução de Tiram.

Fonte de variação	SQ	gl	MQ	F	Valor-P	F_{crítico}
Dias diferentes	0,001208	9	0,000134	1,20	0,386783	3,02
Mesmo dia	0,001116	10	0,000112			
Total	0,002324	19				

SQ = soma quadrática; gl = graus de liberdade; MQ = média quadrática.

De acordo com os resultados obtidos, as ampolas foram consideradas homogêneas pois os valores obtidos não apresentaram variação significativa entre os grupos (ampolas analisadas em dias diferentes) e num mesmo grupo de amostras (ampolas analisadas em um mesmo dia), uma vez que $F_{\text{calculado}} = 1,20$ é menor do que $F_{\text{crítico}} = 3,02$ para 95% de confiança.

5.2. Estudo de Estabilidade

O estudo de estabilidade permite identificar se o material em estudo é capaz de manter o valor de uma determinada propriedade (no caso, a concentração de Tiram) durante um determinado período de tempo, quando armazenado em condições específicas.

A Tabela 2 apresenta os resultados do estudo de estabilidade das ampolas de Tiram durante um período de 5 semanas.

Tabela 2: Média e desvio padrão das ampolas.

Tempo (dias)	Número de determinações	Média	Desvio padrão
0	2	0,4525	0,0019
8	2	0,4447	0,0025
14	2	0,4589	0,0017
22	2	0,4481	0,0008
34	2	0,4400	0,0104

O resultado da análise de variância em conjunto com a análise de resíduos é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Análise de resíduos para verificação da estabilidade da solução de Tiram.

	gl	SQ	MQ	
Regressão	1	0,000129	0,000129	
Resíduo	8	0,000416	5,1993E-05	
Total	9	0,000545		
	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	Valor-P
Interseção	0,453644	0,003803	119,300132	2,72403E-14
Variável X1	-0,000307	0,000195	-1,575381	0,15

gl= graus de liberdade; SQ = soma quadrática; MQ = média quadrática.

De acordo com os resultados obtidos do tratamento estatístico dos dados gerados, o valor de P calculado (0,15), foi maior do que 0,05 para um nível de confiança de 95%, podendo-se concluir que não houve diferença significativa entre os valores e, dessa forma, a solução de Tiram é considerada estável nas condições do estudo.

6. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes

6.1. Resultados dos Laboratórios Participantes

Os resultados emitidos pelos laboratórios participantes (concentração de CS₂ em µg/mL), os respectivos volumes do balão de diluição, o fator de diluição, os resultados calculados pelos organizadores do EP, segundo equação 1, em mg/kg e coeficientes de variação, calculados conforme equação 2, estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados dos laboratórios participantes do EP.

Código dos Laboratórios	Conc. (µg/mL CS ₂)	Volume do balão de diluição (mL)/Fator de Diluição	Massa de amostra usada para conversão (g)	Conc. (mg/kg CS ₂)	CV (%)
PEP4.2/01	1,65	25/*	100	0,4125	11,79
PEP4.2/01	1,95	25/*	100	0,4875	
PEP4.2/02	1,388	25/*	100	0,3470	5,55
PEP4.2/02	1,283	25/*	100	0,3208	
PEP4.2/04	**	6/*	100	32,3100	120,51
PEP4.2/04	**	6/*	100	2,5800	
PEP4.2/05	0,668	25/*	100	0,1670	10,58
PEP4.2/05	0,776	25/*	100	0,1940	
PEP4.2/06	0,06	25/*	100	0,0150	10,88
PEP4.2/06	0,07	25/*	100	0,0175	
PEP4.2/08	1,92	25/*	100	0,4800	8,18
PEP4.2/08	1,71	25/*	100	0,4275	
PEP4.2/09	1,736	25/*	100	0,4340	1,05
PEP4.2/09	1,762	25/*	100	0,4405	
PEP4.2/11	16,70	1/*	100	0,1670	6,79
PEP4.2/11	15,17	1/*	100	0,1517	
PEP4.2/12	-	-	-	0,0000	***
PEP4.2/12	1,62	25/*	100	0,4050	
PEP4.2/13	1,54	25/*	100	0,3850	1,36
PEP4.2/13	1,57	25/*	100	0,3925	
PEP4.2/14	0,0959	20/20	100	0,3836	0,82
PEP4.2/14	0,0948	20/20	100	0,3792	
PEP4.2/16	1,57	25/*	100	0,3925	5,62
PEP4.2/16	1,45	25/*	100	0,3625	
Laboratório VWA/KvW	-	-	-	0,3363	3,22
Laboratório INCQS	-	-	-	0,4554	2,43

* Não foi empregado fator de diluição.

** O laboratório PEP4.2/04 forneceu os resultados expressos em mg/kg CS₂;

*** O laboratório PEP4.2/12 forneceu apenas um valor de medição

6.2. Repetitividade dos Resultados dos Laboratórios

A repetitividade dos resultados enviados pelos laboratórios participantes foi avaliada a partir do cálculo do coeficiente de variação segundo o item 4.3.3. Os resultados considerados insatisfatórios (CV>15%) encontram-se em negrito conforme ilustrado na Tabela 4.

De acordo com os resultados obtidos, apenas o laboratório PEP4.2/04 apresentou CV>15%. Em relação ao laboratório PEP4.2/12, não foi possível calcular o CV, pois foi fornecido apenas um valor. Todos os outros laboratórios apresentaram CV dentro do limite aceitável no Codex Alimentarius (Alinorm 03/24A) (ver item 4.3.4).

6.3. Cálculo do Índice z

A avaliação de desempenho dos laboratórios participantes e dos laboratórios de referência expressa através do índice z (Equação 3) está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5: Valores do índice z obtidos pelos laboratórios participantes

Código dos laboratórios	Amostra A		Amostra B	
	Índice Z	Resultado	Índice Z	Resultado
PEP4.2/01	0,38	S	1,19	S
PEP4.2/02	-0,32	S	-0,61	S
PEP4.2/04	342,84	I	23,65	I
PEP4.2/05	-2,26	Q	-1,97	S
PEP4.2/06	-3,89	I	-3,86	I
PEP4.2/08	1,10	S	0,54	S
PEP4.2/09	0,61	S	0,68	S
PEP4.2/11	-2,26	Q	-2,42	Q
PEP4.2/12	0,30	S	-	-
PEP4.2/13	0,08	S	0,17	S
PEP4.2/14	0,07	S	0,02	S
PEP4.2/16	0,17	S	0,16	S
Laboratório VWA/KvW	-0,44	S	-0,44	S
Laboratório INCQS	0,84	S	0,84	S

Resultado: S= satisfatório; Q= questionável; I= insatisfatório.

De acordo com os resultados obtidos, os laboratórios PEP4.2/04 e PEP4.2/06 apresentaram resultado insatisfatório. Os laboratórios PEP4.2/05, apenas para uma medição, e PEP4.2/11 apresentaram resultados questionáveis e os demais laboratórios apresentaram resultados satisfatórios. A Figura 1 apresenta os índices z obtidos pelos laboratórios participantes do presente estudo.

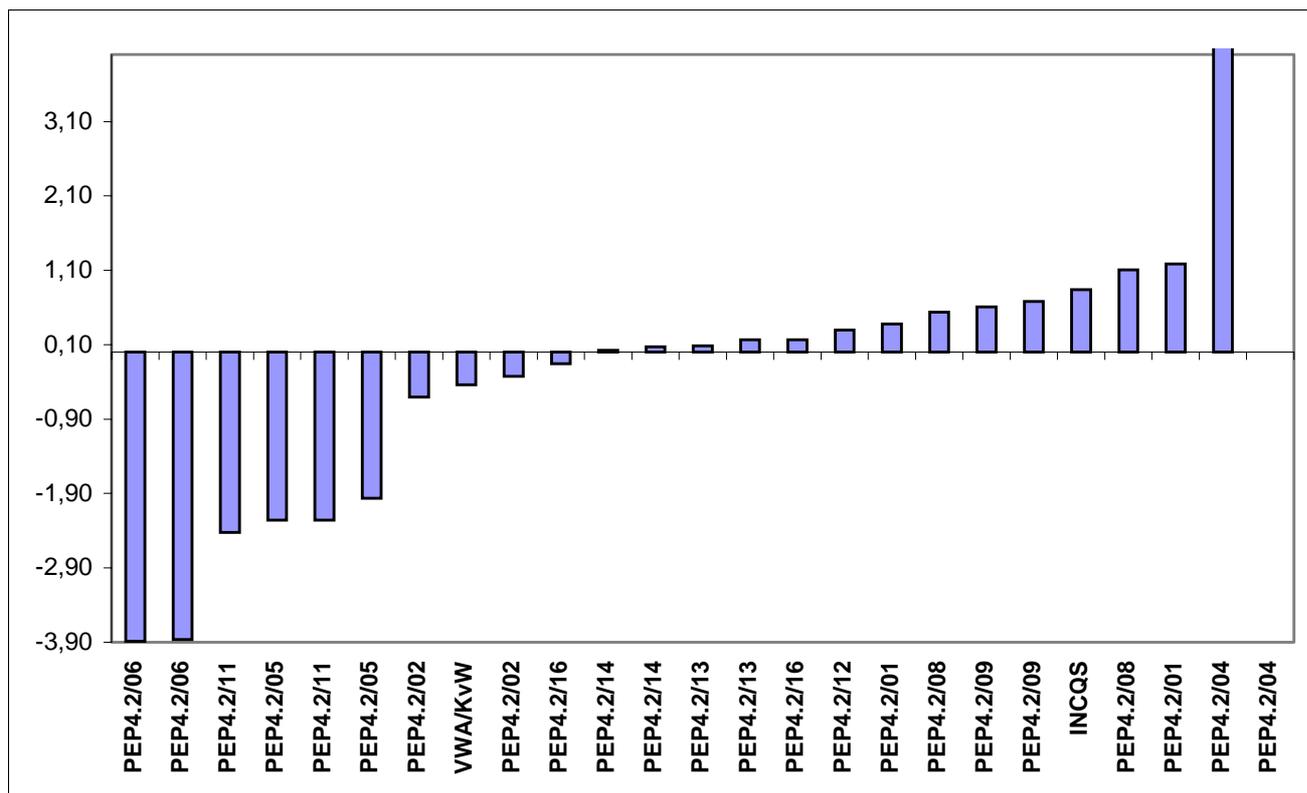


Figura 1: Valores do índice z dos laboratórios participantes e dos laboratórios de referência.

7. Conclusões

Os ensaios de proficiência são extremamente importantes para verificar o desempenho de laboratórios de análise na execução de ensaios, permitindo a estes avaliar a exatidão nas medições realizadas e a possível necessidade de aprimoramento técnico.

Dos 12 laboratórios participantes, 2 (16,7%) apresentaram índice z insatisfatório, sendo que o PEP4.2/04 obteve o CV muito alto. Outros 2 laboratórios (16,7%) apresentaram índice z questionável, apesar de terem obtido uma repetitividade de seus resultados aceitável, o que indica uma ocorrência de erro sistemático no ensaio em questão.

Ações corretivas podem ser adotadas para o aprimoramento das medições por parte destes 04 laboratórios. Uma avaliação detalhada, desde o recebimento do material e seu armazenamento até o preenchimento do Formulário para Registro dos Resultados, será importante para a identificação dos pontos críticos.

Na análise dos dados enviados pelos laboratórios, observou-se uma tendência dos laboratórios que utilizaram espectrofotometria como metodologia de ensaio, em obter maior recuperação do ditiocarbamato Tiram. Porém, recentemente foi demonstrado que as metodologias espectrofotométrica e cromatográfica são compatíveis, ainda que o método cromatográfico apresente maior sensibilidade.

8. Laboratórios participantes

Instituição	E-mail
BASF S.A. Laboratório Agro de Resíduos da América Latina	carla.steling@basf.com antonio.noronha@basf.com
Bioensaios Análises e Consultoria Ambiental Ltda.	bioensaios@bioensaios.com.br
Embrapa - Centro Nacional de Pesquisa de Tecnologia Agroindustrial de Alimentos Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos	imcastro@ctaa.embrapa.br
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - ESALQ/USP Laboratório de Resíduo de Pesticidas	lrptrevi@esalq.usp.br
Fundação Ezequiel Dias Laboratório de Resíduos de Pesticidas	tania@funed.mg.gov.br hfranklin@funed.mg.gov.br
Instituto Tecnológico do Estado de Pernambuco - ITEP/LabTox Análise de Resíduos de Agrotóxicos	adelia@itep.br
Laboratório Central de Saúde Pública - LACEN-DF Instituto de Saúde do Distrito Federal - ISDF Laboratório de Resíduos de Pesticidas	gablacen@saude.df.gov.br rsdg@terra.com.br
Laboratório Central de Saúde Pública Noel Nutels - LACEN-RJ Departamento de Controle Sanitário	dcsnnutels@saude.rj.gov.br
Quimiplan Análises e Consultoria Ltda Laboratório de Análises de Resíduos em Alimentos - LARA	bandeira@quimiplan.com.br
Universidade Federal de Brasília - UNB Laboratório de Toxicologia	eloisa@unb.br
Universidade Federal de Santa Maria - UFSM Departamento de Química Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas - LARP	rzanella@base.ufsm.br
Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - UFMS Centro de Ciências Exatas e Tecnologia - CCET Laboratório de Química Analítica Ambiental - DQI	marciarm@nin.ufms.br

- ➔ Total de participantes: 12 laboratórios
- ➔ O código de cada participante não está associado à ordem da lista de participantes.

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.
- CALDAS, E. D. et al. Determination of dithiocarbamate fungicide residues in food by Spectrophotometric method using a vertical disulfide reaction system. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.49,n.10, p.4521-4525, 2001.
- CODEX ALIMENTARIUS. Pesticides Residues in food. Methods of analysis and sampling. 2nd edition Volume 2A Part 1 ano 2000.
- Inmetro, site consultado em setembro de 2006.
- 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.
- KEPPEL,G.E. Collaborative Study of the Determination of dithiocarbamate. Resíduos by a modified carbon disulfide evolution method. *Journal of the Association Official Analytical Chemists*, v.54, n.3, p.528-532, 1971.
- ROHERS, G.; WECKERT, C.; da SILVA, R. C.; ZANELLA, R.; PIZZUTTI, I. R.; de KOK, A.; Comparação entre os Métodos Cromatográficos e Espectrofotométrico para Determinação de Ditiocarbamatos em Alface, Resumos do 13º Encontro Nacional de Química Analítica, Niterói, Brasil, 2005.
- Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais da Metrologia (VIM), 3ed, 2003.