

Relatório Final do Ensaio de Proficiência
para Determinação de Agrotóxicos
em Alimentos - 3ª rodada



Inmetro
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial

PEP-Dimci

Programa de ensaios de proficiência em metrologia científica e industrial

**ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS
EM ALIMENTOS – 3ª RODADA – MATRIZ MANGA**

RELATÓRIO FINAL

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 de 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 (Dquim/Inmetro)

COMITÊ TÉCNICO

Adherlene Vieira Gouvêa (INCQS/Fiocruz)
Adriana Sá de São José (INCQS/Fiocruz)
Cleber Nogueira Borges (Dquim/Inmetro)
Fernando Gustavo Marques Violante (Dquim/Inmetro)
Janaína M. Rodrigues Caixeiro (Dquim/Inmetro)
Lucia Helena Pinto Bastos (INCQS/Fiocruz)
Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso (INCQS/Fiocruz)
Raquel D. C. C. Bandeira (Dquim/Inmetro)

ÍNDICE

1. Introdução	4
2. Objetivos	5
3. Preparo e Envio das Amostras	5
3.1. Preparo da Polpa de Manga	5
3.2. Preparo das Soluções de Agrotóxicos	5
3.3. Homogeneidade e Estabilidade dos itens de ensaio	6
3.4. Envio das Amostras	6
3.5. Instruções de Uso do Material para o Ensaio de Proficiência	7
3.6. Laboratórios Participantes	7
4. Análise dos Resultados	7
4.1. Resultados das medições dos laboratórios	7
4.2. Estabelecimento dos valores designados	7
4.3. Análise Estatística	8
4.3.1. Análise de Variância	8
4.3.2. Análise de Resíduos	8
4.3.3. Reprodutibilidade	8
4.3.4. Índice z	9
4.3.5. Análise Robusta	9
5. Resultados dos Estudos de Homogeneidade e Estabilidade	11
5.1. Teste de Homogeneidade	11
5.2. Estudo de Estabilidade	13
6. Atribuição dos Valores Designados	15
7. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes	15
7.1. Resultados dos Laboratórios Participantes	15
7.2. Reprodutibilidade dos Resultados dos Laboratórios	23
7.3. Cálculo do Índice z	24
7.4. Elipse de confiança	31
7.5. Agrotóxicos não fortificados na amostra, porém encontrados pelos laboratórios	33
8. Conclusões	34
9. Referências Bibliográficas	36
10. Laboratórios participantes	37
Anexo 1: Gráficos de dispersão obtidos no estudo de homogeneidade da Permetrina	39
Anexo 2: Dados obtidos para o estudo de estabilidade	40

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 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 terceira rodada do Ensaio de Proficiência promovido em parceria pelo Programa de Ensaios de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial (PEP-Dimci), através do Laboratório de Análise Orgânica (Labor) da Divisão de Metrologia Química (Dquim) do Inmetro, e pelo Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS) da FIOCRUZ, para a determinação de agrotóxicos em polpa de manga.

Cabe salientar que, esta rodada de ensaio de proficiência é 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 REDETEC, Inmetro, Fiocruz e CIENTEC.

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 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, através de determinação analítica, foi verificada a ausência de resíduos dos agrotóxicos a serem determinados, sendo então esta polpa considerada adequada à fortificação com aqueles agrotóxicos.

A manga foi descascada, cortada em cubos e triturada 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 e homogeneizada, sendo dividida em alíquotas de aproximadamente 50 g, que foram transferidas para frascos de vidro, os quais 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)
Deltametrina	99,5 % ± 0,5 %
Etiona	96,0 % ± 1,0 %
Fenitrotiona	97,7 % ± 0,5 %
Malationa	99,5 % ± 0,5 %
Permetrina	94,5 % ± 1,0 %

Foram preparadas duas soluções (A e B) utilizando os padrões listados acima. Todos os solventes utilizados foram grau resíduo de pesticida. As concentrações teóricas finais dos agrotóxicos adicionados à polpa de manga estão apresentadas na Tabela 2.

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

Agrotóxico	Concentração mg/kg
Deltametrina	0,249
Etiona	0,128
Fenitrotiona	0,126
Malationa	0,074
Permetrina	0,281

3.3. Homogeneidade e Estabilidade dos itens de ensaio

Foram separadas dez amostras representativas do lote da polpa de manga fortificada com as soluções de agrotóxicos para o teste de homogeneidade. Cada amostra foi dividida em duas partes, que foram analisadas de forma independente.

Para o estudo de estabilidade, as amostras do lote de polpa de manga foram avaliadas em três diferentes períodos, compreendidos entre o recebimento do item de ensaio pelos laboratórios e o período final de entrega dos resultados.

Todos os procedimentos de preparo das amostras, amostragem e análise foram realizados no Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos do INCQS/FIOCRUZ. 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 das Amostras

A cada laboratório inscrito na 3ª Rodada do Ensaio de Proficiência para Determinação de Agrotóxicos em Alimentos foram enviados três frascos (Amostra 1, Amostra 2 e Amostra 3)

contendo cerca de 50 g da polpa de manga congelada, sendo que dois deles (Amostra 1 e Amostra 2) continham a polpa fortificada com os agrotóxicos e um deles (Amostra 3), a 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 as amostras, aos laboratórios inscritos na Rodada.

3.6. Laboratórios Participantes

Vinte e quatro laboratórios se inscreveram na 3ª Rodada do Programa de Ensaio de Proficiência para a Determinação de Agrotóxicos em Alimentos e vinte (83,3%) enviaram os resultados.

4. Análise dos Resultados

4.1. Resultados das medições dos laboratórios

Os laboratórios receberam três amostras 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, para cada agrotóxico, no máximo doze resultados analíticos no Formulário de Envio dos Resultados, sendo quatro para cada amostra.

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 estatísticas robustas 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 4.3.5 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 manga 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 manga em relação aos valores de referência das concentrações dos agrotóxicos utilizados neste 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. Reprodutibilidade

A reprodutibilidade 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; s é o desvio padrão do laboratório.

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

$$z_i = \frac{y_i - y_{ref}}{s^*} \quad (2)$$

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

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

4.3.5. Análise Robusta

A Norma ISO 13528 é um documento complementar à 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 para o cálculo do valor designado e do desvio padrão a serem usados no EP.

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 3 e 4.

$$x^* = \text{mediana de } x_i \quad (3)$$

$$s^* = 1,483 \times \text{med} |x_i - x^*| \quad (4)$$

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 5, 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 6 e 7.

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

$$\text{Novo Valor Superior} = x^* + F_i \quad (6)$$

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

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 8:

$$S^* = 1,134s \quad (8)$$

Em seguida, calculou-se novamente o valor de F_i , os novos valores superiores e inferiores, conforme descrito, respectivamente, nas Equações 5, 6 e 7, 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) e do desvio padrão robusto a serem utilizados no EP para o cálculo do índice z , passam a ser considerados.

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.

Foram separadas, aleatoriamente, 10 amostras de 50g, representativas da polpa de manga preparada, para a realização do teste de homogeneidade. Para cada amostra 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									
	Etiona		Deltametrina		Fenitrotona		Malationa		Permetrina	
	mg/Kg		mg/Kg		mg/Kg		mg/Kg		mg/Kg	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1	0,132	0,137	0,281	0,310	0,120	0,125	0,078	0,084	0,288	0,307
2	0,124	0,122	0,261	0,312	0,110	0,109	0,073	0,071	0,284	0,302
3	0,117	0,108	0,312	0,302	0,107	0,101	0,070	0,066	0,307	0,294
4	0,106	0,152	0,292	0,311	0,103	0,139	0,062	0,077	0,291	0,310
5	0,112	0,112	0,340	0,312	0,104	0,112	0,062	0,063	0,313	0,285
6	0,112	0,099	0,315	0,305	0,113	0,106	0,060	0,052	0,298	0,282
7	0,115	0,122	0,341	0,316	0,115	0,122	0,073	0,074	0,308	0,300
8	0,127	0,116	0,286	0,316	0,113	0,111	0,066	0,070	0,285	0,292
9	0,111	0,097	0,292	0,320	0,092	0,118	0,078	0,066	0,287	0,299
10	0,115	0,122	0,216	0,258	0,097	0,096	0,073	0,061	0,236	0,261

As Tabelas 4, 5, 6, 7 e 8 apresentam os resultados dos testes de homogeneidade das amostras, 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 deltametrina

DELTAMETRINA						
Fonte da variação	SQ	GI	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre as amostras	1,159E-02	9	1,288E-03	2,880	5,739E-02	3,020
Dentro das amostras	4,471E-03	10	4,471E-04			
Total	1,606E-02	19				

Tabela 5: ANOVA de fator único para o agrotóxico etiona.

ETIONA						
Fonte da variação	SQ	GI	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre as amostras	1,713E-03	9	1,903E-04	1,355	3,200E-01	3,020
Dentro das amostras	1,404E-03	10	1,404E-04			
Total	3,117E-03	19				

Tabela 6: ANOVA de fator único para o agrotóxico fenitrotiona.

FENITROTIONA						
Fonte da variação	SQ	GI	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre as amostras	1,196E-03	9	1,329E-04	1,235	3,712E-01	3,020
Dentro das amostras	1,076E-03	10	1,076E-04			
Total	2,272E-03	19				

Tabela 7: ANOVA de fator único para o agrotóxico malationa.

MALATIONA						
Fonte da variação	SQ	GI	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre as amostras	8,207E-04	9	9,12E-05	2,863	5,837E-02	3,020
Dentro das amostras	3,185E-04	10	3,18E-05			
Total	1,139E-03	19				

Tabela 8: ANOVA de fator único para o agrotóxico permetrina.

PERMETRINA						
Fonte da variação	SQ	GI	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre as amostras	4,594E-03	9	5,10E-04	3,234	4,077E-02	3,020
Dentro das amostras	1,578E-03	10	1,58E-04			
Total	6,173E-03	19				

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

De acordo com os resultados obtidos, as amostras foram consideradas homogêneas com relação aos valores de concentração dos agrotóxicos **deltametrina, etiona, fenitrotiona e malationa**. 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 crítico, em um intervalo de confiança de 95%, para estes agrotóxicos.

Contudo, o teste de homogeneidade pela ANOVA revelou que, para o agrotóxico **permetrina**, o item de ensaio preparado encontrava-se heterogêneo. A dispersão dos valores relativos à permetrina, obtidos para cada amostra no teste de homogeneidade, encontra-se no ANEXO 1. Através de uma análise visual deste gráfico pode-se supor que a causa do resultado não homogêneo em relação ao agrotóxico permetrina, são os valores obtidos na amostra 10, que não estão compatíveis com os valores das outras amostras, com relação a este agrotóxico.

Segundo a abordagem dada pela norma ISO13528:2005 quanto aos critérios de avaliação no teste de homogeneidade, o desvio padrão entre as amostras é calculado (s_s) e comparado com o desvio padrão do ensaio de proficiência que, no presente estudo, é representado pelo desvio padrão robusto (s^*). As amostras são consideradas adequadamente homogêneas se atendem à condição mostrada na Equação 9:

$$s_s \leq 0,3 \times s^* \quad (9)$$

Caso esta condição não seja alcançada, a norma sugere que o desvio padrão entre as amostras seja incluído no desvio padrão do ensaio de proficiência, recalculando-o conforme a Equação 10:

$$s^{*2}_{\text{recalculado}} = s^{*2} + s_s^2 \quad (10)$$

Onde: s^* é o desvio padrão robusto; $s^{*}_{\text{recalculado}}$ é o novo desvio padrão robusto e s_s é o desvio padrão entre as amostras;

Em complemento ao procedimento descrito na ISO GUIDE 35, foi adotado o procedimento acima, proposto pela norma ISO 13528, para a avaliação da homogeneidade do item de ensaio com relação à concentração do agrotóxico permetrina. O valor do desvio padrão entre as amostras (s_s) foi calculado, e a condição estabelecida na Equação 9 foi atendida, demonstrando que o item de ensaio encontrava-se adequadamente homogêneo, para este ensaio de proficiência, com relação ao agrotóxico permetrina.

Desta forma, não foi necessário recalculer o desvio padrão do ensaio de proficiência pela Equação 10, e a avaliação dos resultados dos laboratórios, através da ferramenta estatística índice z, não foi comprometida.

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 no ANEXO 2.

As Tabelas 9 a 13 apresentam os resultados obtidos na estimativa da variância dos valores utilizados na regressão linear segundo a ISO GUIDE 35.

Tabela 9: Análise de regressão para o agrotóxico Deltametrina

ANOVA - DELTAMETRINA				
	GI	SQ	MQ	F
Regressão	1	1,19E-03	1,19E-03	8,34E-01
Resíduo	1	1,43E-03	1,43E-03	
Total	2	2,62E-03		
	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P
Interseção	0,3237305	3,60E-02	8,99E+00	7,05E-02
Variável X 1	-0,0008624	9,44E-04	-9,13E-01	5,29E-01

Tabela 10: Análise de regressão para o agrotóxico Etiona

ANOVA - ETIONA				
	GI	SQ	MQ	F
Regressão	1	8,99E-05	8,99E-05	8,94E-01
Resíduo	1	1,01E-04	1,01E-04	
Total	2	1,91E-04		
	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P
Interseção	0,1144102	9,56E-03	1,20E+01	5,31E-02
Variável X 1	0,0002370	2,51E-04	9,45E-01	5,18E-01

Tabela 11: Análise de regressão para o agrotóxico Fenitrotiona

ANOVA - FENITROTIONA				
	GI	SQ	MQ	F
Regressão	1	2,07E-04	2,07E-04	1,16E+01
Resíduo	1	1,79E-05	1,79E-05	
Total	2	2,25E-04		
	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P
Interseção	0,1248173	4,03E-03	3,09E+01	2,06E-02
Variável X 1	-0,0003599	1,06E-04	-3,40E+00	1,82E-01

Tabela 12: Análise de regressão para o agrotóxico Malationa

ANOVA - MALATIONA				
	GI	SQ	MQ	F
Regressão	1	3,43E-05	3,43E-05	5,04E+00
Resíduo	1	6,81E-06	6,81E-06	
Total	2	4,11E-05		
	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P
Interseção	0,0756156	2,49E-03	3,04E+01	2,09E-02
Variável X 1	-0,0001464	6,52E-05	-2,25E+00	2,67E-01

Tabela 13: Análise de regressão para o agrotóxico Permetrina

ANOVA - PERMETRINA				
	GI	SQ	MQ	F
Regressão	1	8,29E-04	8,29E-04	5,93E-01
Resíduo	1	1,40E-03	1,40E-03	
Total	2	2,23E-03		
	Coeficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P
Interseção	0,3134281	3,56E-02	8,80E+00	7,20E-02
Variável X 1	-0,0007196	9,34E-04	-7,70E-01	5,82E-01

Considerando que o coeficiente angular da reta obtida na análise de regressão (Variável X1 nas Tabelas) foi aproximadamente zero para todos os agrotóxicos estudados, as amostras foram consideradas estáveis em relação aos agrotóxicos nela presentes.

Os resultados obtidos do tratamento estatístico dos dados gerados mostraram também 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, bem como seus respectivos desvios padrão, foram calculados segundo procedimento estatístico descrito no item 4.3.5, e estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Valores designados obtidos pela média robusta.

Agrotóxico	Valor designado (mg/kg)	Desvio Padrão (s*) (mg/kg)
Deltametrina	0,219	0,073
Etiona	0,106	0,023
Fenitrotiona	0,100	0,026
Malationa	0,045	0,019
Permetrina	0,239	0,047

7. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes

7.1. 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 15 apresenta os resultados dos laboratórios para as Amostras 1 e 2, bem como o valor médio entre as amostras e os coeficientes de variação.

Tabela 15: Resultados médios dos laboratórios e os coeficientes de variação.

Código	Amostra	DELTAMETRINA			ETIONA			FENITROTIONA			MALATIONA			PERMETRINA		
		Média por amostra	Média total	(CV%)	Média por amostra	Média total	(CV%)	Média por amostra	Média total	(CV%)	Média por amostra	Média total	(CV%)	Média por amostra	Média total	(CV%)
PEP4.3/02	1	0,368	0,354	5,6	0,140	0,139	1,3	0,133	0,130	2,7	0,103	0,101	1,7	0,215	0,223	4,8
	2	0,340			0,138			0,128			0,100			0,230		
PEP4.3/05	1	0,425	0,418	2,5	0,480	0,450	9,4	0,230	0,218	8,1	ND	–	–	0,515	0,453	19,5
	2	0,410			0,420			0,205			0,390					
PEP4.3/06	1	0,171	0,162	7,4	0,092	0,085	11,2	0,076	0,074	4,3	0,053	0,051	7,0	0,222	0,210	7,7
	2	0,154			0,079			0,072			0,048			0,199		
PEP4.3/13	1	0,154	0,162	7,4	0,079	0,085	11,2	0,072	0,074	4,3	0,057	0,049	20,8	0,228	0,234	3,8
	2	0,171			0,092			0,076			0,042			0,240		
PEP4.3/16	1	0,181	0,189	6,0	0,113	0,119	7,1	0,117	0,123	7,7	NT	–	–	0,210	0,213	2,5
	2	0,197			0,125			0,130			NT			0,217		
PEP4.3/20	1	0,285	0,275	5,1	0,110	0,113	3,1	0,120	0,123	2,9	0,050	0,050	0,0	ND	–	–
	2	0,265			0,115			0,125			0,050			ND		
PEP4.3/23	1	0,202	0,223	13,0	0,107	0,110	2,9	NT	–	–	ND	–	–	0,165	0,174	7,3
	2	0,243			0,112			NT			ND			0,183		
PEP4.3/29	1	NT	–	–	NT	–	–	NT	–	–	NT	–	–	NT	–	–
	2	NT			NT			NT			NT					
PEP4.3/31	1	0,194	0,209	10,1	0,101	0,100	1,4	0,090	0,088	2,6	0,030	0,030	3,0	0,259	0,271	6,2
	2	0,224			0,099			0,087			0,029			0,283		
PEP4.3/41	1	0,140	0,150	9,4	0,083	0,092	13,1	0,093	0,102	11,8	0,032	0,035	10,2	0,190	0,205	10,3
	2	0,160			0,100			0,110			0,037			0,220		
PEP4.3/44	1	0,300	0,295	2,4	ND	–	–	ND	–	–	ND	–	–	ND	–	–
	2	0,290			ND			ND			ND					
PEP4.3/48	1	0,200	0,213	8,3	0,125	0,123	2,9	0,104	0,103	1,0	0,031	0,030	1,2	0,325	0,335	4,2
	2	0,225			0,120			0,102			0,030			0,345		
PEP4.3/50	1	0,163	0,159	3,6	0,110	0,106	5,0	NT	–	–	ND	–	–	0,253	0,250	1,4
	2	0,155			0,103			NT			ND			0,248		
PEP4.3/68	1	NT	–	–	NT	–	–	NT	–	–	NT	–	–	NT	–	–
	2	NT			NT			NT			NT					
PEP4.3/72	1	0,165	0,168	2,1	0,120	0,121	1,5	0,090	0,090	0,0	0,050	0,050	0,0	0,193	0,199	4,4
	2	0,170			0,123			0,090			0,050			0,205		
PEP4.3/79	1	NT	–	–	ND	–	–	0,023*	0,023	–	ND	–	–	ND	–	–
	2	NT			ND			0,023*			ND			ND		
PEP4.3/83	1	0,225	0,223	1,6	0,086	0,087	1,8	0,090	0,090	0,2	0,054	0,054	1,0	0,485	0,489	1,1
	2	0,220			0,088			0,091			0,053			0,493		
PEP4.3/84	1	0,140	0,140	–	0,090	0,090	–	0,092	0,092	–	0,031	0,031	–	0,200	0,200	–
	2	ND			ND			ND			ND			ND		
PEP4.3/91	1	NT	–	–	ND	–	–	NT	–	–	ND	–	–	NT	–	–
	2	NT			ND			NT			ND			NT		
PEP4.3/99	1	NT	–	–	0,007	0,006	6,0	0,010	0,009	18,0	0,008	0,008	5,7	NT	–	–
	2	NT			0,006			0,008			0,008			NT		
INCQS	1	0,2934	0,300	3,0	0,1171	0,118	1,0	0,1073	0,111	4,2	0,0693	0,069	1,0	0,2896	0,291	0,8
	2	0,3062			0,1187			0,1138			0,0683			0,293		

*O laboratório PEP4.3/79 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.

Conforme relatado no item 3.4, a Amostra 3 não foi fortificada com os agrotóxicos, visto que esta amostra era o *Branco de Matriz*. Conseqüentemente, os laboratórios participantes não detectaram estes agrotóxicos nesta amostra, com exceção do laboratório PEP4.3/84 (item 7.5).

Com base nos dados apresentados na Tabela 15, 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 16.

Tabela 16: Viabilidade de determinação dos agrotóxicos fortificados na amostra.

Agrotóxico	% de laboratórios que analisaram o agrotóxico (a)	% de resultados satisfatórios (b)	VA* = 10⁻⁴ a x b
Deltametrina	75	93	0,70
Etiona	90	72	0,65
Fenitrotiona	75	73	0,55
Malationa	85	59	0,50
Permetrina	80	69	0,55

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 gráficos de dispersão dos resultados dos laboratórios participantes, para cada agrotóxico presente neste estudo, encontram-se nas Figuras 1, 2, 3, 4 e 5. 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 de cada amostra.

Dispersão para Deltametrina

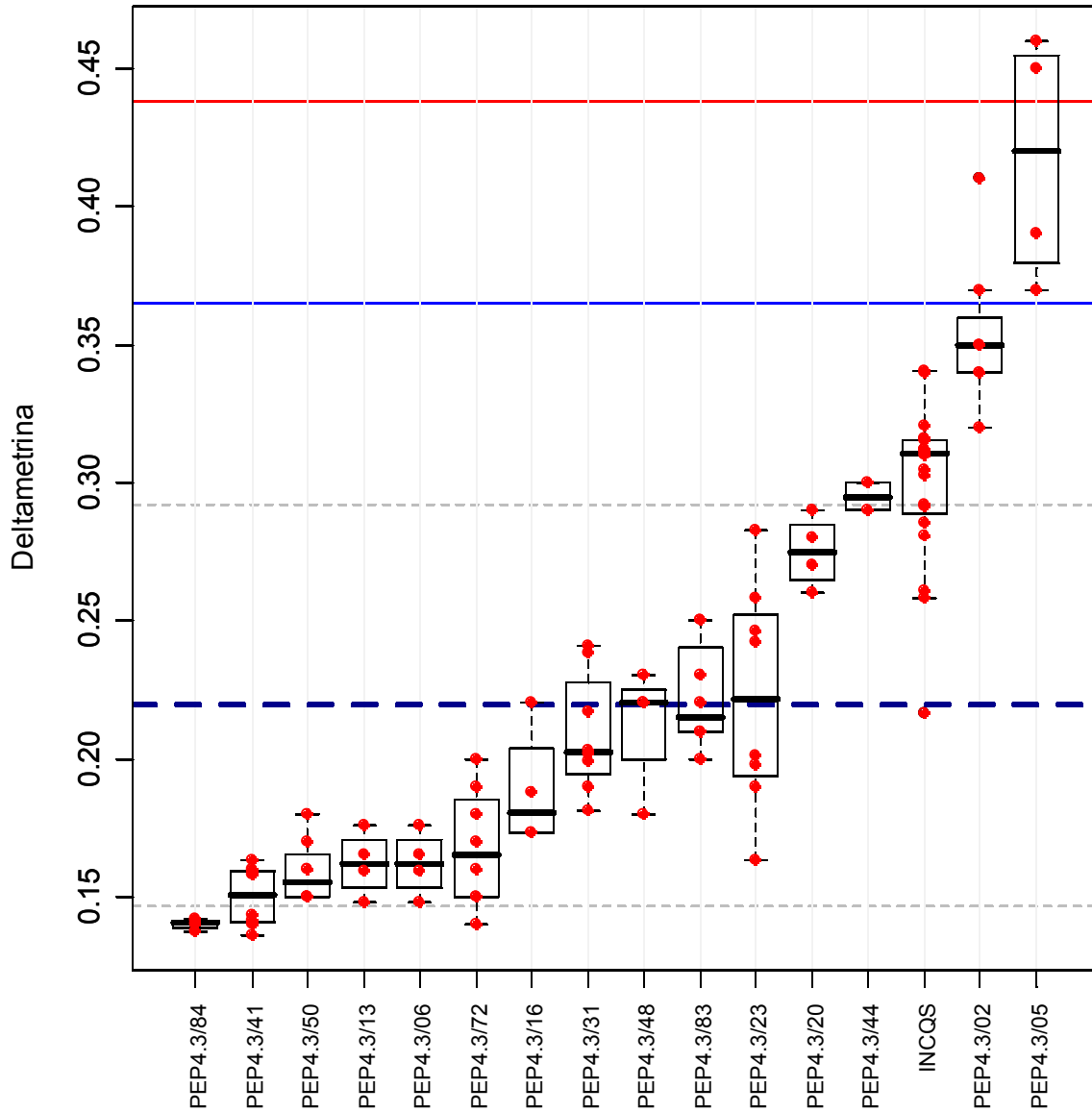


Figura 1: Gráfico de dispersão dos resultados dos laboratórios participantes para o agrotóxico Deltametrina.

Dispersão para Etiona

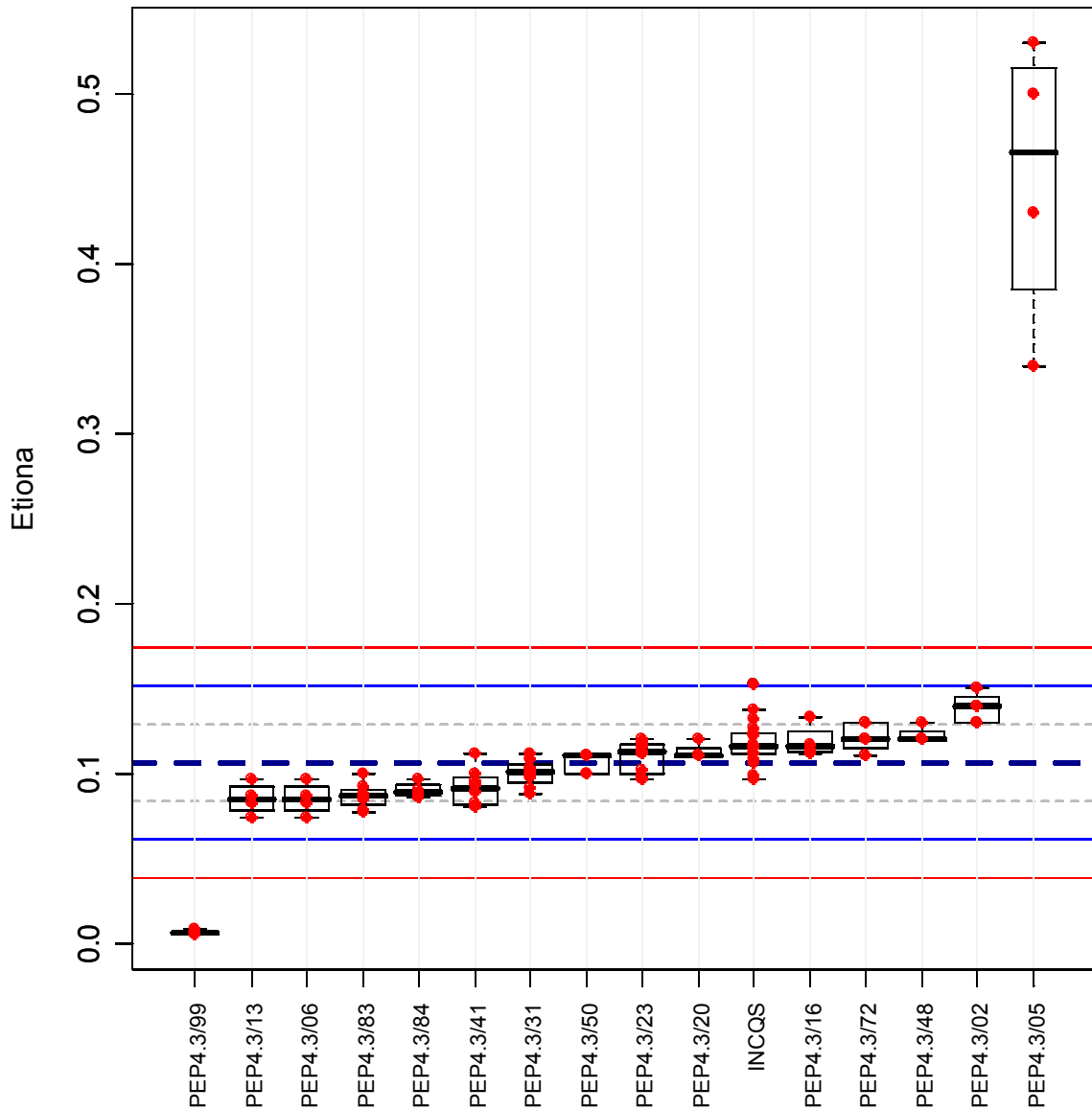


Figura 2: Gráfico de dispersão dos resultados dos laboratórios participantes para o agrotóxico Etiona.

Dispersão para Fenitrotiona

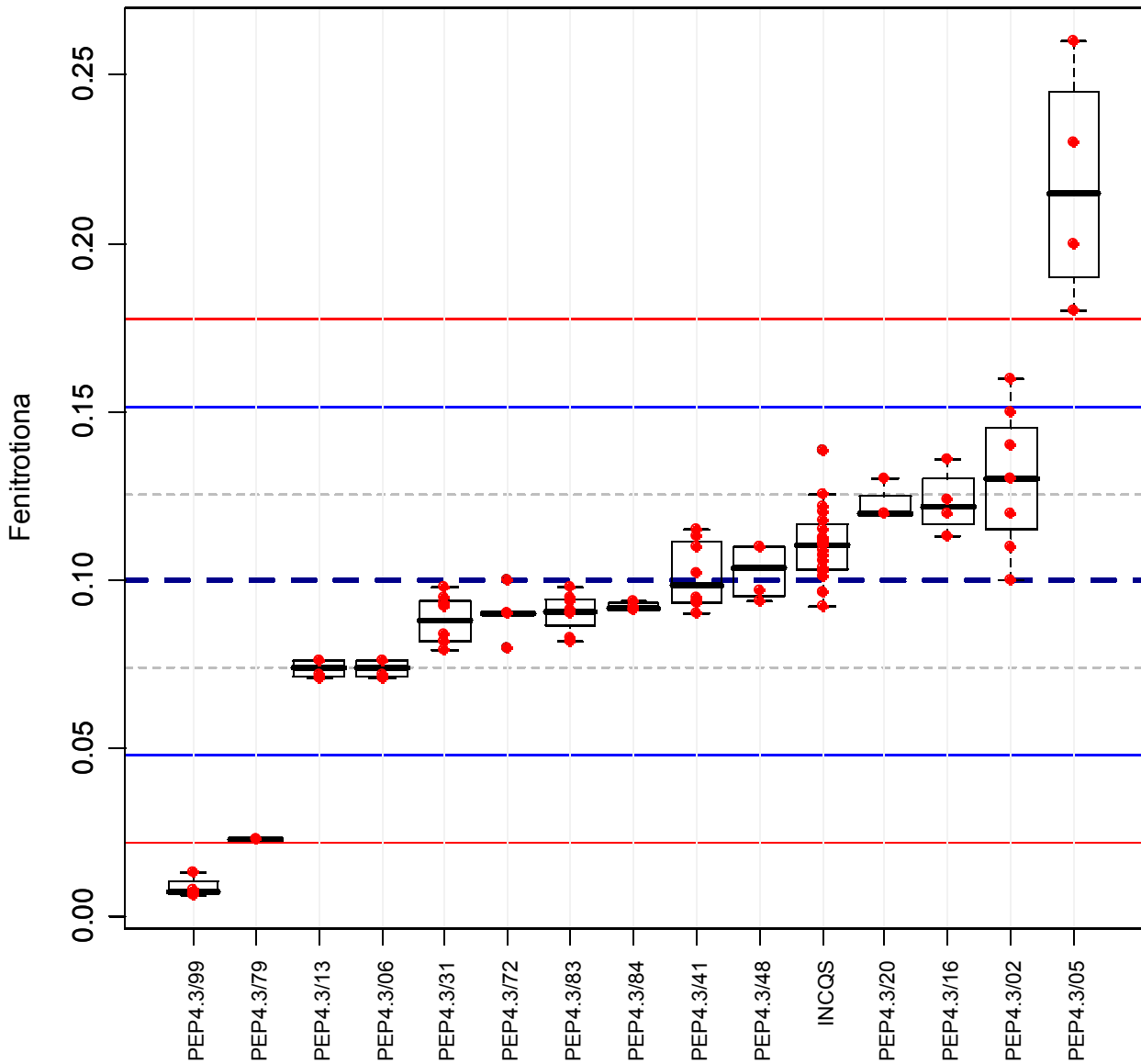


Figura 3: Gráfico de dispersão dos resultados dos laboratórios participantes para o agrotóxico Fenitrotiona.

Dispersão para Malationa

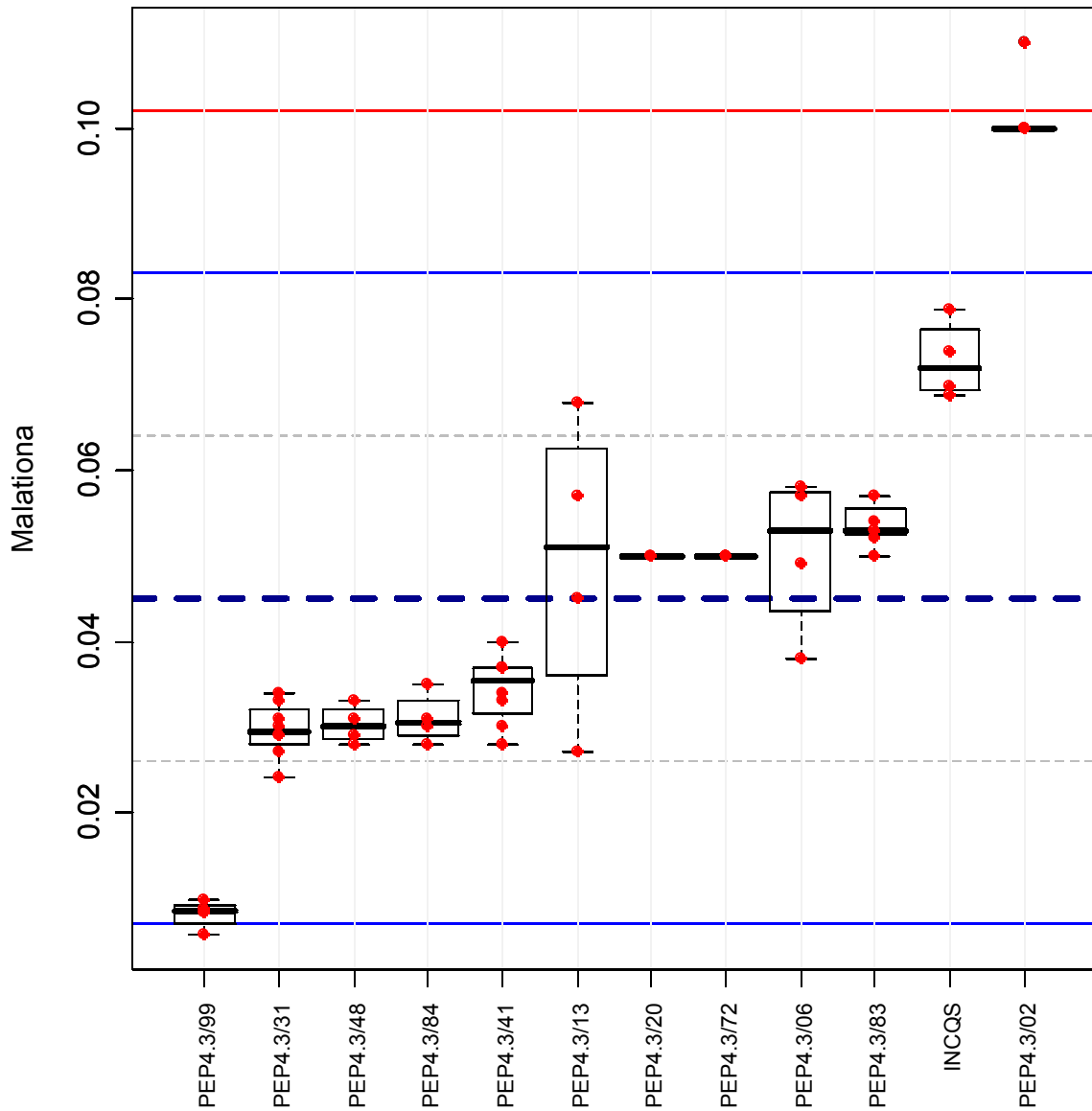


Figura 4: Gráfico de dispersão dos resultados dos laboratórios participantes para o agrotóxico Malationa

Dispersão para Permetrina

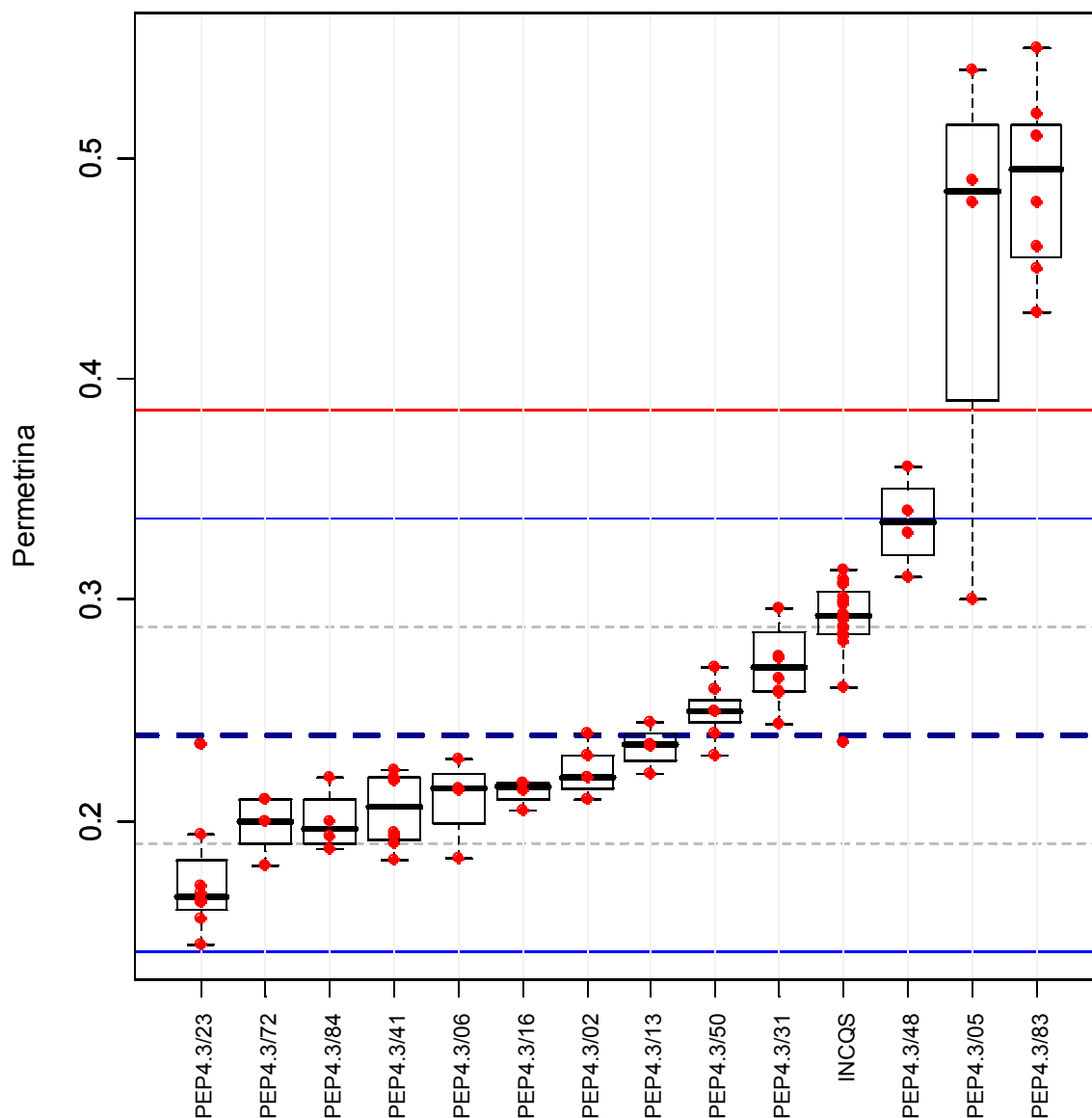


Figura 5: Gráfico de dispersão dos resultados dos laboratórios participantes para o agrotóxico Permetrina.

A partir de uma análise visual dos gráficos de dispersão, pode-se verificar uma incompatibilidade de alguns laboratórios com relação aos demais, destacando-se o laboratório PEP4.3/05 que obteve valores afastados da média e com grande dispersão para todos os quatro agrotóxicos que analisou e detectou.

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

construídos os gráficos de elipse de Youden, para cada agrotóxico, cujos resultados serão apresentados nos itens subseqüentes.

7.2. Reprodutibilidade dos Resultados dos Laboratórios

Conforme descrito no item 4.3.3, a reprodutibilidade dos resultados enviados pelos laboratórios participantes foi avaliada a partir do cálculo do coeficiente de variação (CV), sendo considerada a média dos valores de concentração reportados por cada laboratório para as amostras 1 e 2. Os resultados com o valor de $CV > 15\%$ encontram-se em vermelho conforme ilustrado na Tabela 15.

De acordo com os resultados obtidos, apenas os laboratórios PEP4.3/05, PEP4.3/13 e PEP4.3/99 apresentaram $CV > 15\%$, para os agrotóxicos permetrina, malationa e fenitrotiona, respectivamente. Contudo, apenas o resultado do laboratório PEP4.3/05 para o agrotóxico permetrina 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.

Muitos laboratórios participantes forneceram apenas o valor para uma única amostra, para os quais não foi possível calcular o CV. Todos os demais laboratórios apresentaram CV dentro do limite aceitável no Codex Alimentarius (Alinorm 03/24A).

É importante ressaltar que a análise da reprodutibilidade dos resultados dos laboratórios apresentada na Tabela 15 considera valores médios de análise, não avaliando a repetitividade do laboratório (análise de cada replicata, de cada porção, de cada amostra, lembrando que foi solicitado a cada laboratório realizar duas análises de cada porção de cada amostra), assim como não avalia a reprodutibilidade na análise de uma mesma amostra (lembrando que foi solicitado a cada laboratório analisar duas porções de cada amostra). Sendo assim, com base nos dados reportados nas Figuras 1 a 5, observa-se que alguns laboratórios apresentam elevada dispersão em suas medições, indicando que estes laboratórios possuem repetitividade e/ou reprodutibilidade 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 reprodutibilidade do laboratório, a análise criteriosa da dispersão encontrada entre as análises das duas porções retiradas de cada amostra e ainda, avaliar criticamente os resultados encontrados para ambas as amostras (Amostra 1 e Amostra 2).

7.3. Cálculo do Índice z

A avaliação de desempenho dos laboratórios participantes e do INCQS, expressa através do índice z (Equação 2), está apresentada na Tabela 17.

Tabela 17: Valores do índice z obtidos pelos laboratórios participantes da 3ª Rodada do EP de Agrotóxicos.

Código dos laboratórios	DELTAMETRINA	ETIONA	FENITROTIONA	MALATIONA	PERMETRINA
PEP4.3/02	1,8	1,4	1,2	2,9	-0,3
PEP4.3/05	2,7	15,3	4,5	ND	4,5
PEP4.3/06	-0,8	-0,9	-1,0	0,3	-0,6
PEP4.3/13	-0,8	-0,9	-1,0	0,2	-0,1
PEP4.3/16	-0,4	0,6	0,9	NT	-0,5
PEP4.3/20	0,8	0,3	0,9	0,3	ND
PEP4.3/23	0,0	0,1	NT	ND	-1,4
PEP4.3/29	NT	NT	NT	NT	NT
PEP4.3/31	-0,1	-0,3	-0,5	-0,8	0,7
PEP4.3/41	-1,0	-0,7	0,1	-0,5	-0,7
PEP4.3/44	1,0	ND	ND	ND	ND
PEP4.3/48	-0,1	0,7	0,1	-0,8	2,0
PEP4.3/50	-0,8	0,0	NT	ND	0,2
PEP4.3/68	NT	NT	NT	NT	NT
PEP4.3/72	-0,7	0,7	-0,4	0,3	-0,9
PEP4.3/79	NT	ND	-3,0	ND	ND
PEP4.3/83	0,0	-0,9	-0,4	0,5	5,3
PEP4.3/84	-1,1	-0,7	-0,5	-0,7	-0,8
PEP4.3/91	NT	ND	NT	ND	NT
PEP4.3/99	NT	-4,4	-3,5	-1,9	NT
INCQS	1,1	0,5	0,4	1,2	1,1

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 deltametrina, etiona, fenitrotiona, malationa e permetrina, respectivamente.

Índice z para Deltametrina

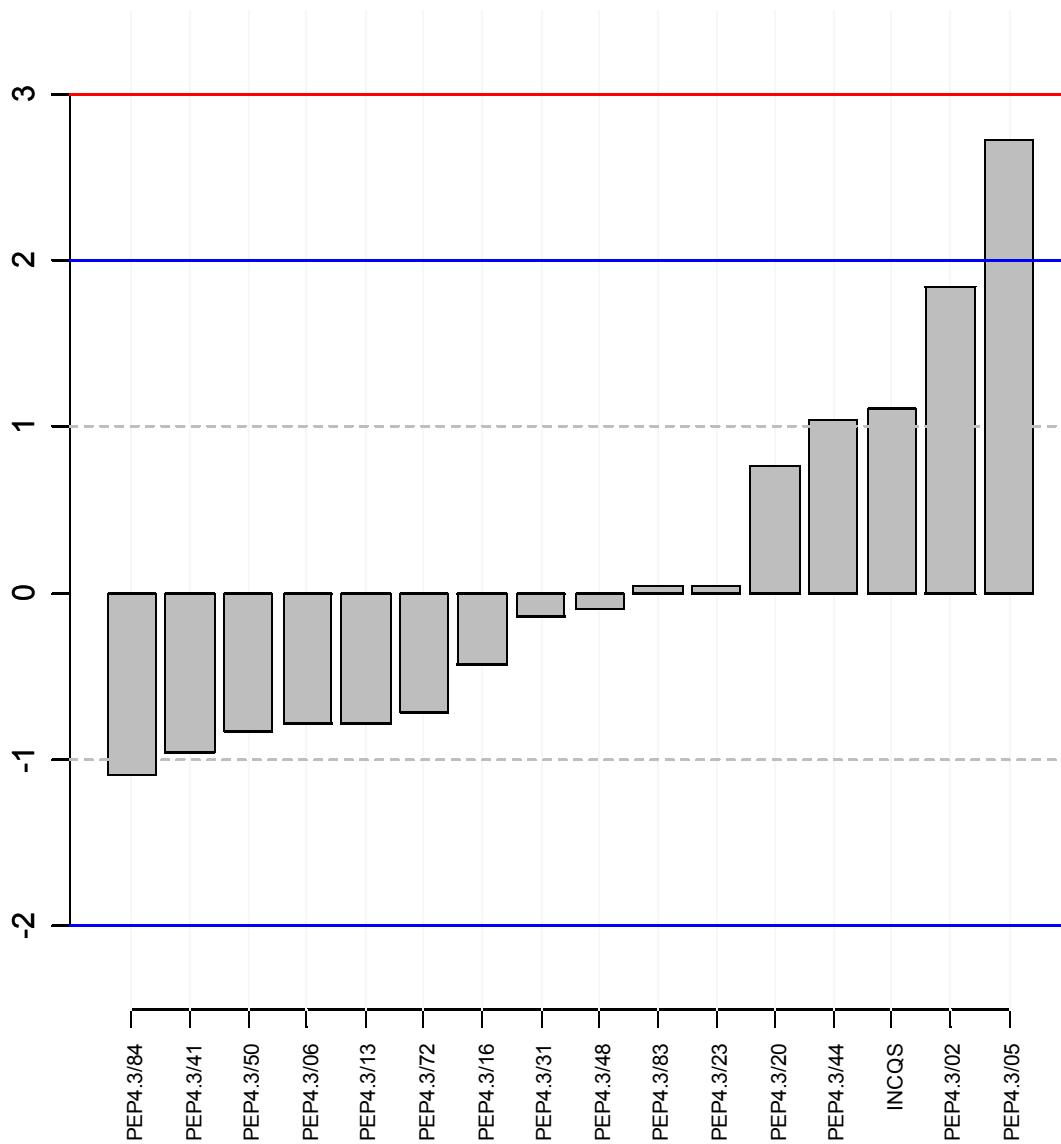


Figura 6: Gráfico de índice z dos laboratórios participantes para a deltametrina.

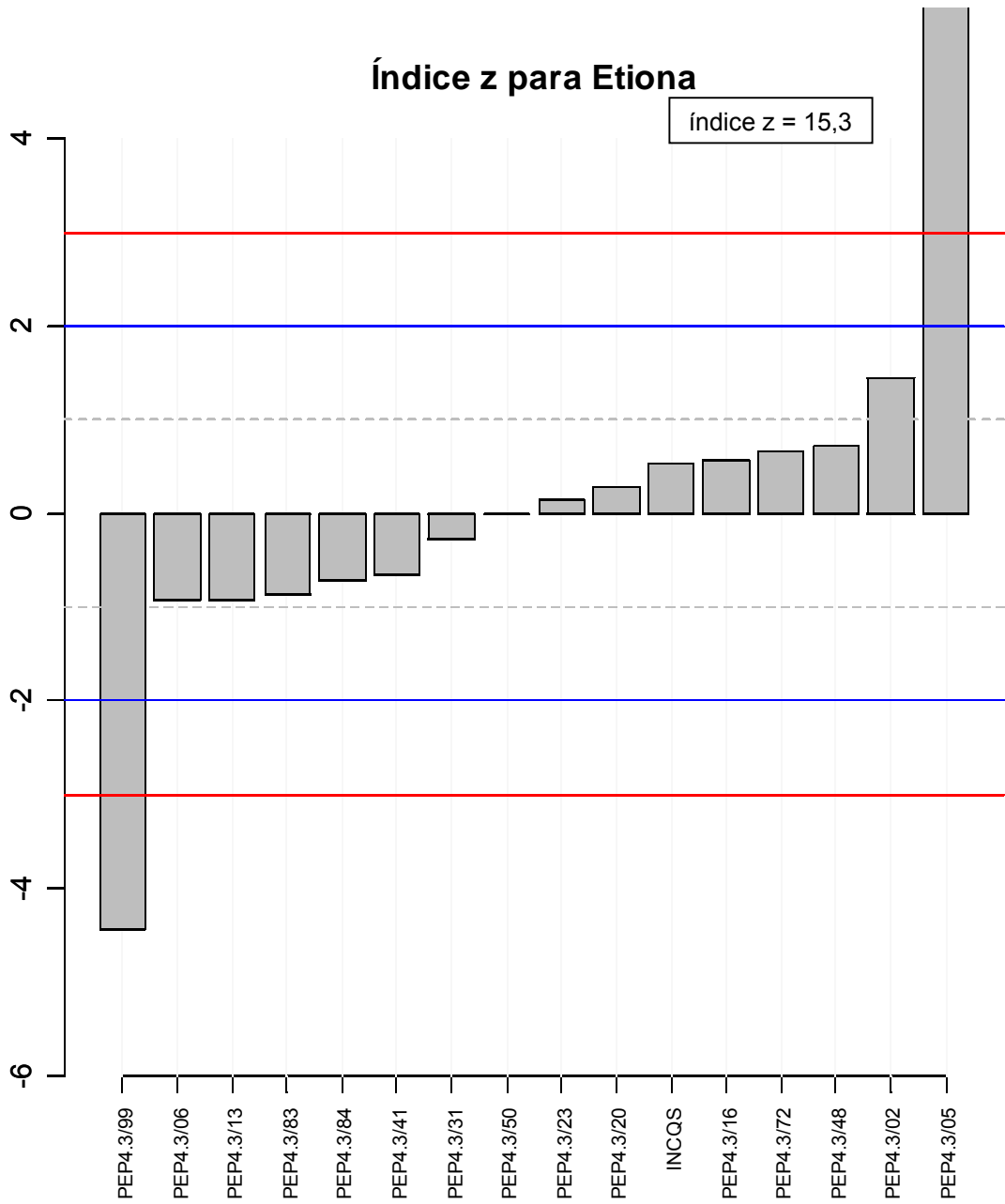


Figura 7: Gráfico de índice z dos laboratórios participantes para a etiona.

Índice z para Fenitrotona

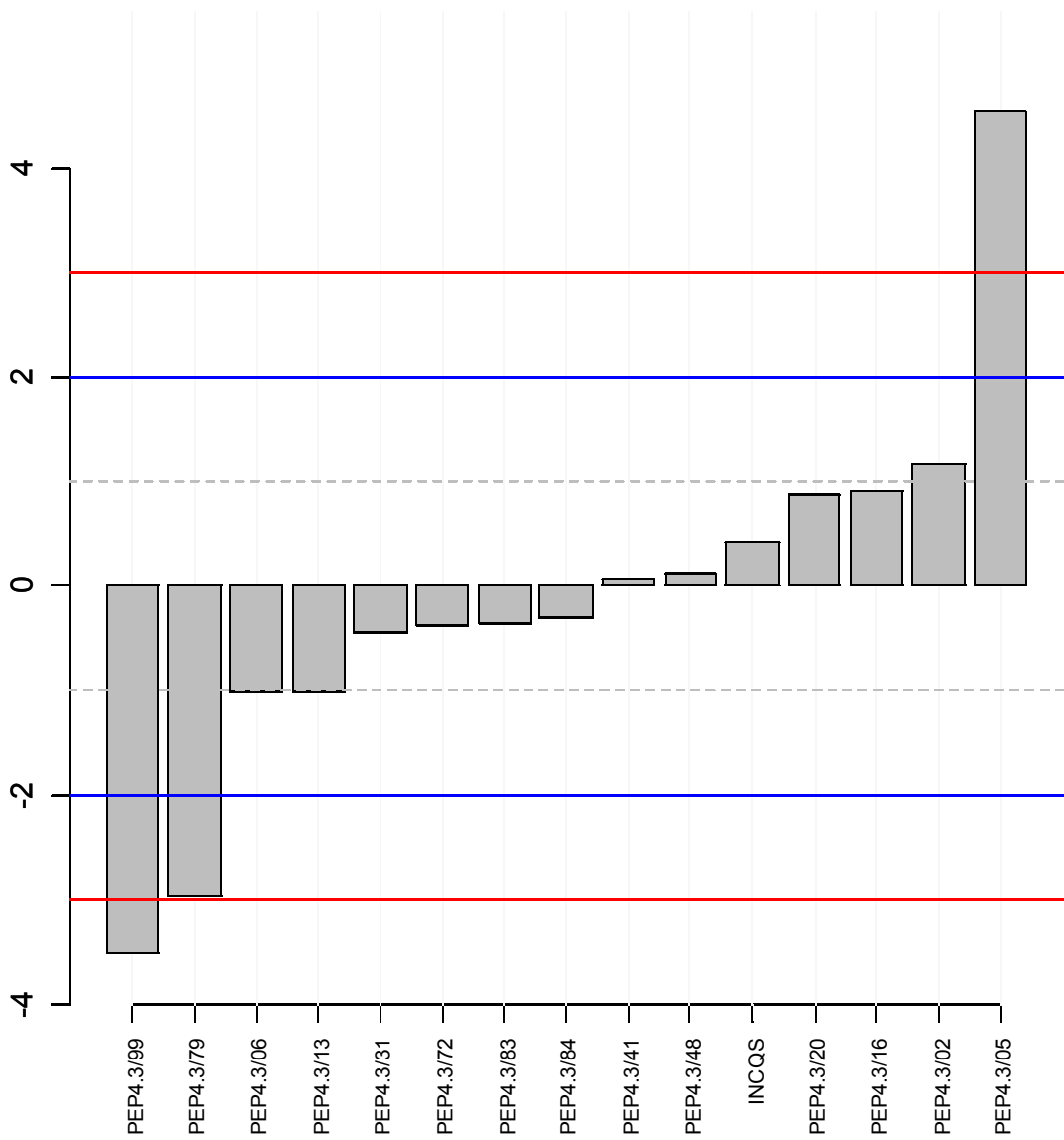


Figura 8: Gráfico de índice z dos laboratórios participantes para a fenitrotona.

Índice z para Malationa

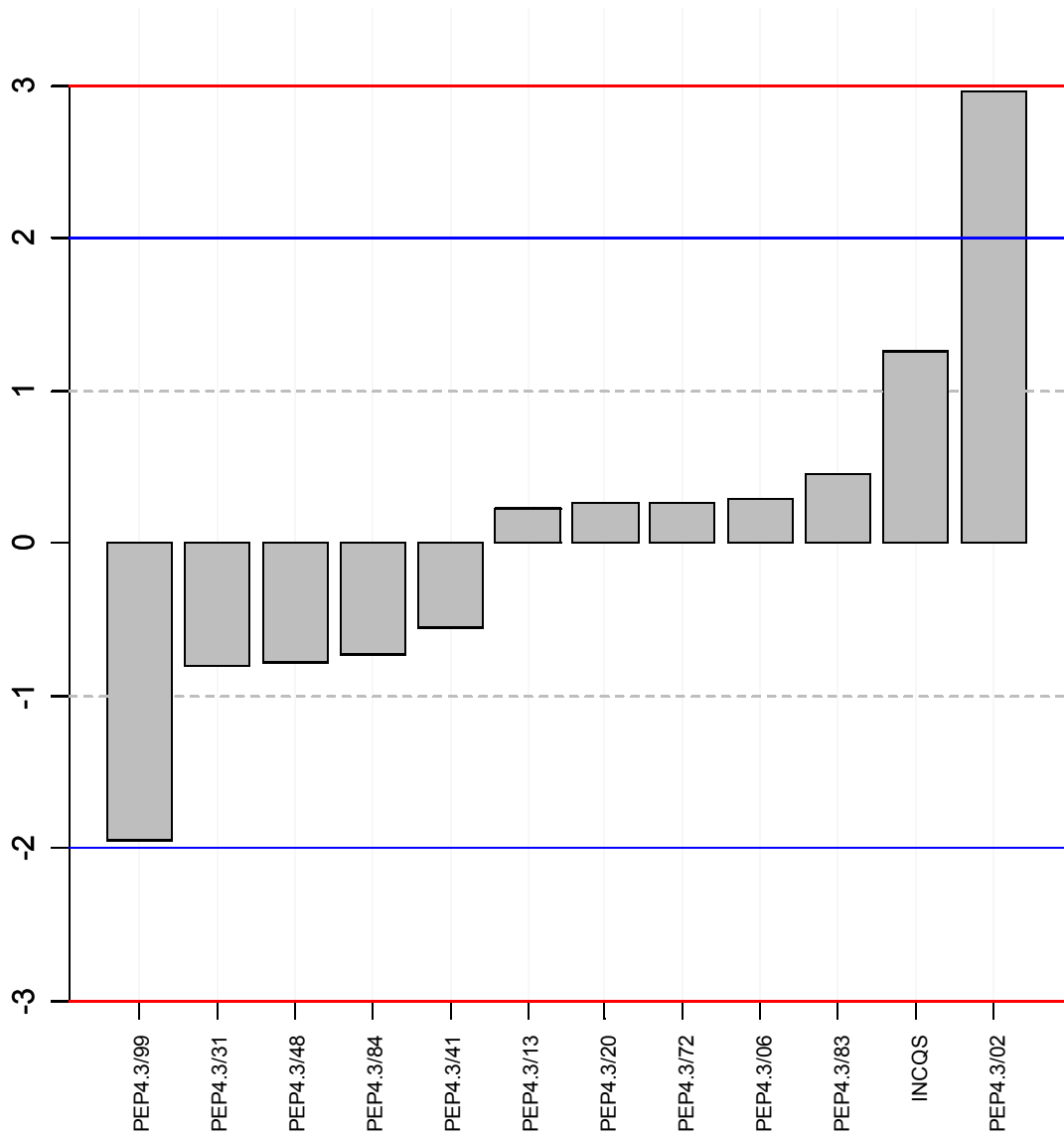


Figura 9: Gráfico de índice z dos laboratórios participantes para a malationa.

Índice z para Permetrina

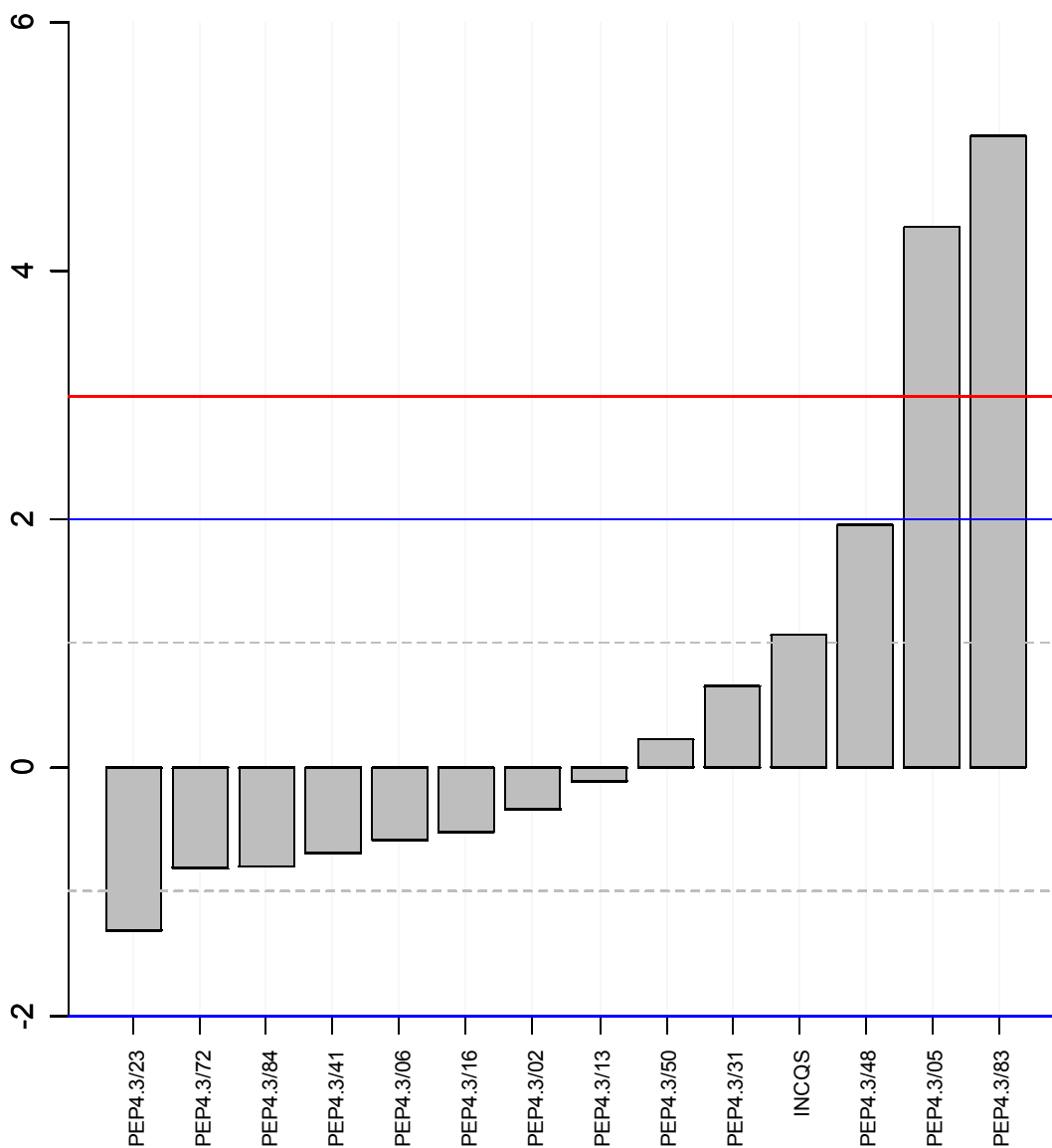


Figura 10: Gráfico de índice z dos laboratórios participantes para a permetrina.

Considerando também um resultado não detectado (ND) como um resultado insatisfatório, de acordo com os resultados obtidos, dez dos vinte laboratórios participantes obtiveram resultados questionáveis ou insatisfatórios para, pelo menos, um agrotóxico analisado. De um total de oitenta e três resultados reportados (valores médios), aproximadamente 71% destes resultados foram considerados satisfatórios (59 resultados), 2,4% foram considerados questionáveis (dois resultados), e 26,5% insatisfatórios (22 resultados, considerando os resultados não detectados). Sete 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.

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, em relação ao 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
PEP4.3/02	100	80	0,80
PEP4.3/05	100	0	0
PEP4.3/06	100	100	1
PEP4.3/13	100	100	1
PEP4.3/16	80	100	0,80
PEP4.3/20	100	80	0,80
PEP4.3/23	80	75	0,60
PEP4.3/29	0	-	-
PEP4.3/31	100	100	1
PEP4.3/41	100	100	1
PEP4.3/44	100	20	0,20
PEP4.3/48	100	100	1
PEP4.3/50	80	75	0,60
PEP4.3/68	0	-	-
PEP4.3/72	100	100	1
PEP4.3/79	80	0	0
PEP4.3/83	100	80	0,80
PEP4.3/84	100	100	1
PEP4.3/91	40	0	0
PEP4.3/99	60	33	0,20

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 laboratórios participantes, onze laboratórios (55%) atingiram Índices CA entre 0,80 e 1,0, dois laboratórios (10%) Índices CA entre 0,60 e 0,80 e cinco laboratórios (25%) obtiveram Índices CA inferiores a 0,60. Os laboratórios PEP4.3/29 e PEP4.3/68 não analisaram nenhum dos agrotóxicos presentes na amostra, não sendo portanto avaliada a capacidade analítica destes laboratórios.

7.4. Elipse de confiança

O gráfico da elipse de confiança (modelo de Youden) prevê a distribuição de um par de amostras e pode ser utilizado para verificar a compatibilidade entre os laboratórios. A elipse de confiança é traçada de tal modo que qualquer ponto tem a mesma probabilidade de estar dentro da elipse e, em geral, é estabelecido o grau de 95% de confiança. A interpretação dos resultados dos programas interlaboratoriais utilizando esta técnica é realizada associando os erros aleatórios e sistemáticos aos eixos da elipse de confiança e à inclinação do seu eixo maior com relação ao eixo das abscissas.

As Figuras 11, 12, 13, 14 e 15 apresentam os gráficos de elipse de confiança para os agrotóxicos deltametrina, etiona, fenitrotiona, malationa e permetrina, respectivamente.

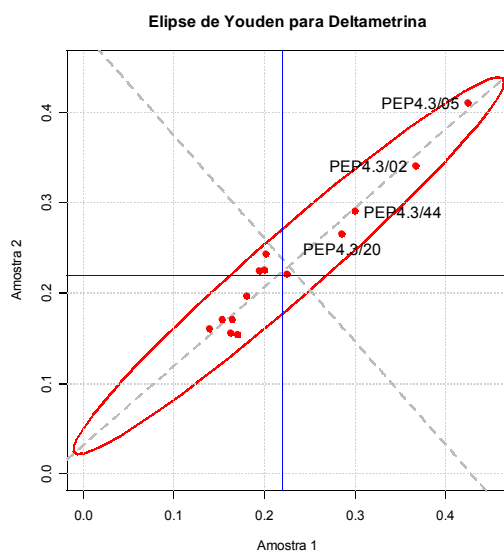


Figura 11: Elipse de confiança – Deltametrina

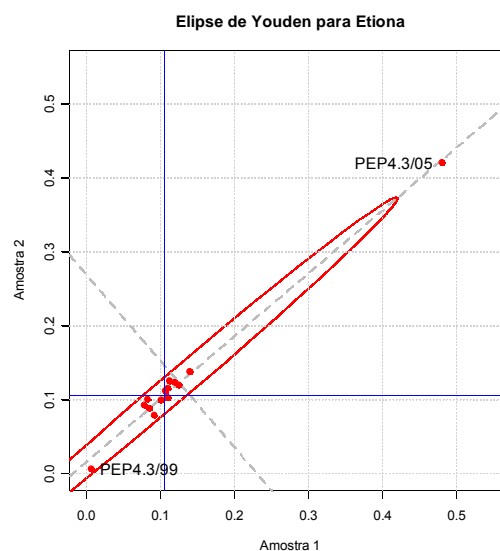


Figura 12: Elipse de confiança - Etiona

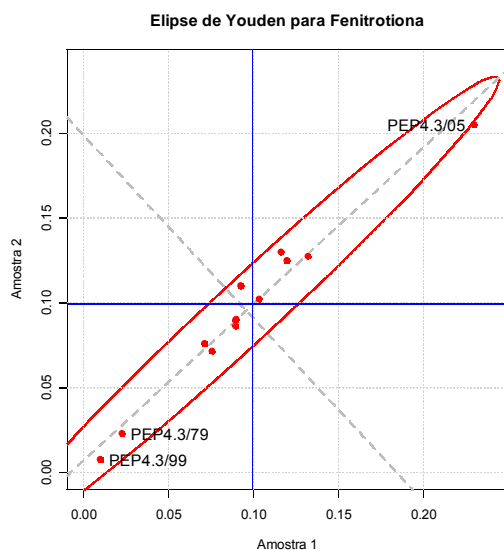


Figura 13: Elipse de confiança – Fenitrotiona

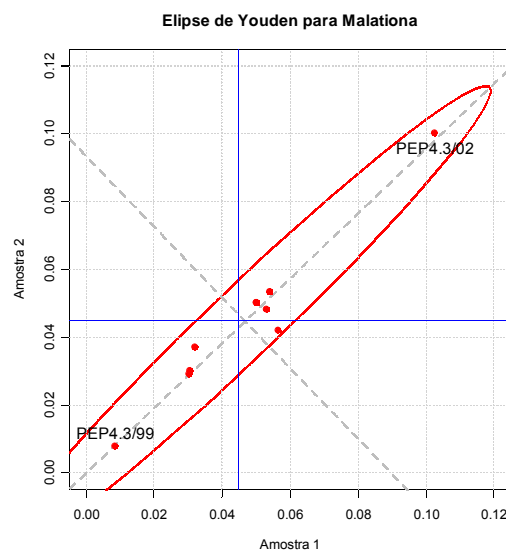


Figura 14: Elipse de confiança – Malationa

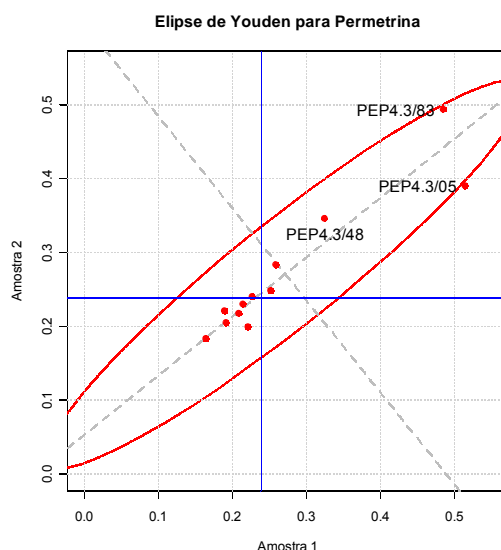


Figura 15: Elipse de confiança - Permetrina

O laboratório PEP4.3/05 apresentou pontos relativos aos seus resultados das amostras 1 e 2, para os agrotóxicos etiona, fenitrotiona e permetrina, fora da elipse de confiança, o que representam resultados não compatíveis com os resultados dos demais laboratórios participantes.

Alguns laboratórios também em destaque, apesar de apresentarem seus resultados dentro da elipse, estão muito afastados dos demais ao longo do eixo maior da elipse, o que representa que seus resultados estão sujeitos a erros sistemáticos.

Todos os gráficos apresentam formato alongado no sentido do eixo maior da elipse, com uma inclinação que se aproxima a 45°, o que evidencia uma ocorrência de erros sistemáticos maiores

do que os erros aleatórios. Tais tendências podem estar relacionadas à metodologia empregada pelo laboratório.

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

Na Tabela 19 são apresentados os laboratórios que detectaram agrotóxicos que não foram fortificados na amostra. Quanto aos dados apresentados, cabe salientar que, o laboratório PEP4.3/84 encontrou na amostra 3 os agrotóxicos com os quais apenas as amostras 1 e 2 foram fortificadas.

Tabela 19: Agrotóxicos não fortificados na amostra, porém encontrados pelos laboratórios.

Código do lab.	Agrotóxicos detectados
PEP4.3/29	DIAZINONA, Gama-HCH
PEP4.3/41	DDT-Total
PEP4.3/44	ENDRIN, PIRIMIFÓS-METIL
PEP4.3/79	ALDICARBE, DDT-Total, DICLORVÓS, DICOFOL, FENARIMOL.
PEP4.3/84	DDT-Total, (DELTAMETRINA, ETIONA, FENITROTONA, MALATIONA, PERMETRINA)*
PEP4.3/91	DDT-Total

* Agrotóxicos encontrados na amostra 3.

8. Conclusões

A organização do ensaio de proficiência para determinação de resíduos de agrotóxicos em polpa de manga se constituiu num terceiro trabalho da parceria estabelecida pelo Inmetro e INCQS/Fiocruz, desta vez como parte integrante 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 Ensaio de Proficiência, podemos chegar às seguintes conclusões gerais:

Sete dos vinte laboratórios participantes não detectaram pelo menos um dos agrotóxicos presentes na amostra, sendo que alguns destes laboratórios não detectaram até quatro dos cinco agrotóxicos presentes. Conforme relatado no item 7.5, o laboratório PEP4.3/84 encontrou na amostra 3 os agrotóxicos com os quais apenas as Amostras 1 e 2 foram fortificadas, o que pode ter sido acarretado por uma falha no controle do laboratório quanto aos seus procedimentos de recebimento e identificação das amostras. 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 (71%) atingiu o valor de índice z satisfatório. Contudo, cabe destacar que 50% dos laboratórios que reportaram resultados para pelo menos um dos agrotóxicos presentes nas amostras, obtiveram pelo menos um resultado insatisfatório ou questionável. Este desempenho é refletido na análise da capacidade analítica individual dos laboratórios, já que somente 35 % dos laboratórios participantes desta rodada do EP possuem capacidade analítica de 100 %, sendo que 15 % não possuem capacidade analítica, tendo sido o seu desempenho completamente insatisfatório. Além disso, os gráficos de elipse de confiança evidenciaram ocorrência de erros sistemáticos maiores do que os erros aleatórios, e alguns laboratórios apresentaram resultados não compatíveis com os demais.

Em relação à viabilidade analítica, observou-se a seguinte ordem crescente de dificuldade na determinação dos agrotóxicos:

Deltametrina < Etiona < Fenitrotiona = Permetrina < Malationa

Para os laboratórios que obtiveram resultados incompatíveis com os demais, 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 amostras (amostra 1 e 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 reprodutibilidade baixa se comparados com os demais.

Em relação ao preenchimento do formulário, cabe ainda ressaltar que a maioria dos laboratórios não realizou todas 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, N°06, 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 novembro de 2007.
- 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.
- 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 3ª Rodada do Ensaio de Proficiência para Determinação de Agrotóxicos em Alimentos.

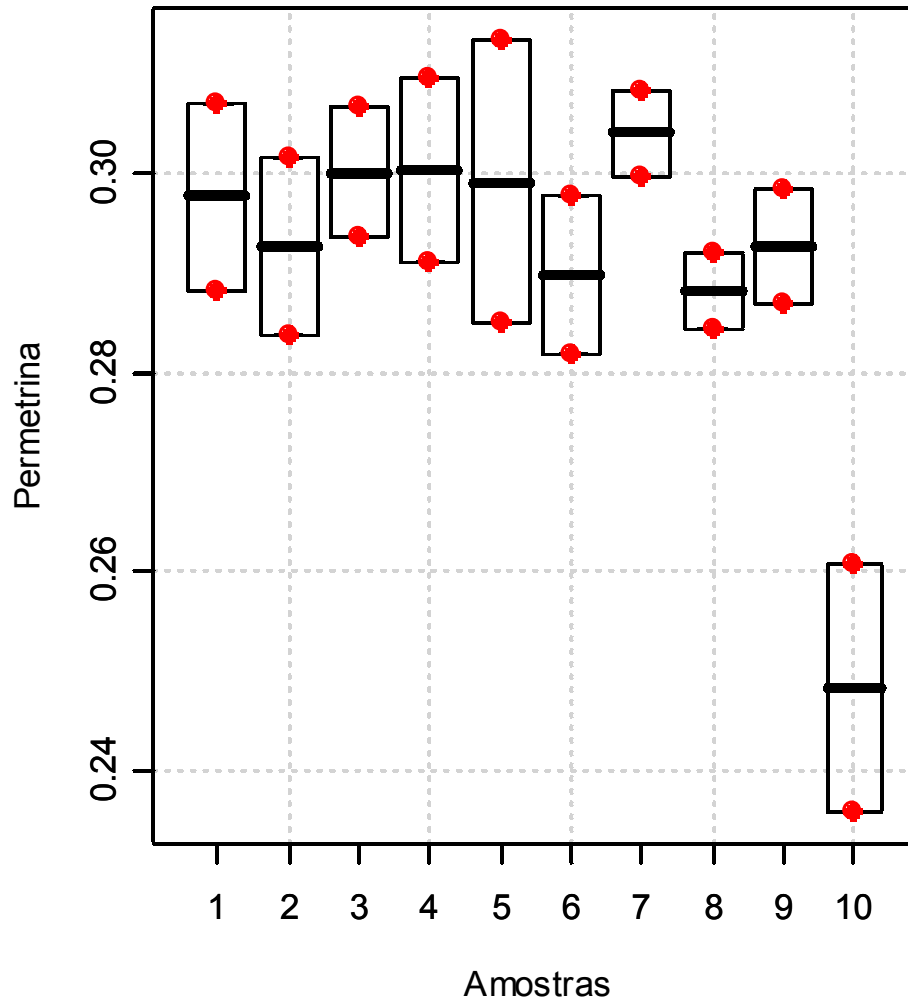
Instituição	
1.	Agriquem América S.A.
2.	AgroSafety Monitoramento Agrícola
3.	BASF Laboratório Global de Meio Ambiente e Segurança Alimentar (GENCS) - antigo LARAL
4.	Bioensaios Análises e Consultoria Ambiental Ltda
5.	CEPPA - Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos Laboratório Instrumental I
6.	Comercial Analab Chile S.A. Analab Chile S.A.
7.	Corthorn Quality (Chile) S.A
8.	Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - ESALQ-USP Laboratório de Resíduos de Pesticida e Análises Cromatográficas
9.	Fundação Ezequiel Dias Laboratório de Resíduos de Pesticidas
10.	Gestion de Calidad Y Laboratorio S.A. GCL - Fundación Chile
11.	Hidrocepe Serviços de Qualidade Ltda
12.	Instituto de Investigaciones Agropecuarias (INIA) Centro Regional de Investigación La Platina - Laboratorio de Resíduos de Pesticidas
13.	Instituto Kurz Análises Químicas Ltda
14.	Instituto Mineiro de Agropecuária - IMA Laboratório de Análise de Resíduos e Agrotóxicos - LARA

15.	Instituto Tecnologia de Pernambuco - ITEP Laboratório Análise de Resíduos de Agrotóxicos e de Bebidas Alcoólicas - LabTox
16.	Laboratório de Alimentos e Consultoria Mattos e Mattos Ltda
17.	Laboratorio de Análisis y Sevicios Avanzados Ltda Labser Ltda
18.	TASQA Serviços Analíticos Ltda Laboratórios TASQA
19.	TECPAR – Instituto de Tecnologia do Paraná Laboratório de Pesticidas
20.	Universidade de Brasília Laboratório de Toxicologia

- Total de participantes: 20 laboratórios
- O código de cada participante não está associado à ordem da lista de participantes.

ANEXO 1: Gráficos de dispersão obtidos no estudo de homogeneidade da Permetrina

Homogeneidade para Permetrina



ANEXO 2: Dados obtidos para o estudo de estabilidade

Análise (dias)	Agrotóxico	Concentração obtida (mg/kg)	Concentração adicionada (mg/kg)	Recuperação (%)
0	Deltametrina	0,312	0,285	109,8
	Etiona	0,117	0,128	91,5
	Fenitrotiona	0,126	0,117	107,8
	Malationa	0,075	0,070	107,5
	Permetrina	0,302	0,281	107,5
35	Deltametrina	0,324	0,285	114,0
	Etiona	0,115	0,128	89,3
	Fenitrotiona	0,109	0,117	92,8
	Malationa	0,073	0,070	104,3
	Permetrina	0,318	0,281	113,5
56	Deltametrina	0,256	0,285	90,0
	Etiona	0,133	0,128	103,0
	Fenitrotiona	0,107	0,117	91,5
	Malationa	0,066	0,070	95,0
	Permetrina	0,254	0,281	90,5



Programa de Ensaio de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - PEP Dimci
Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém / Duque de Caxias - RJ - Brasil CEP: 25250 - 020
Fax: +55 21 2679-9745 / www.inmetro.gov.br / pep-dimci@inmetro.gov.br