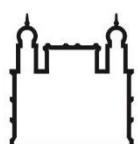


Ensaio de Proficiência em Produtos Sujeitos ao Regime de Vigilância Sanitária (EP/INCQS)

**Ensaio de Proficiência para Determinação de
Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros
13ª Rodada – Matriz Abobrinha**

Rodada EP AGR 13/18



Ministério da Saúde
FIOCRUZ
Fundação Oswaldo Cruz



INCQS



***Ensaio de Proficiência para Determinação de Agrotóxicos em
Hortifrutigranjeiros 13ª Rodada – Matriz Abobrinha***

RELATÓRIO FINAL – REVISÃO 01

ORGANIZAÇÃO E COORDENAÇÃO



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

COMISSÃO ORGANIZADORA DA RODADA

- COMISSÃO DO PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA

Armi Wanderley da Nóbrega – Coordenador Geral

Marcus Henrique Campino de la Cruz – Coordenador Técnico

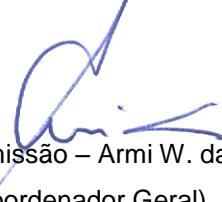
Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso – Coordenadora da Qualidade

- COMITÊ TÉCNICO

Angélica Castanheira de Oliveira

Lucia Helena Pinto Bastos

Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso


Autorizada a emissão – Armi W. da Nóbrega
(Coordenador Geral)

SUMÁRIO

1. Introdução.....	3
2. Objetivos.....	4
3. Produção dos Itens de Ensaio	4
3.1. Escolha da Matriz.....	4
3.2. Preparo do Purê de Abobrinha	4
3.3. Fortificação da Matriz.....	4
3.4. Faixa de Valores Esperados	5
3.5. Homogeneidade e Estabilidade dos Itens de Ensaio	5
3.6. Envio dos Itens de Ensaio.....	5
4. Análise dos Resultados	6
4.1. Resultados das Medições dos Laboratórios	6
4.2. Estabelecimento dos Valores Designados	6
4.3. Análise Estatística.....	6
4.3.1. Análise de Resíduos	6
4.3.2. Avaliação da Homogeneidade dos Itens de Ensaio	6
4.3.3. Desvio Padrão para Avaliação de Proficiência	7
4.3.4. Índice z	7
4.3.5. Análise Robusta	7
5. Resultados da Avaliação da Homogeneidade e Estabilidade dos Itens de Ensaio.....	8
5.1. Avaliação da Homogeneidade	8
5.2. Avaliação da Estabilidade	9
6. Atribuição dos Valores Designados	10
7. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes.....	10
7.1. Laboratórios Participantes	10
7.2. Resultados dos Laboratórios Participantes	11
7.3. Considerações Sobre os Métodos de Análise	20
7.3.1. Método de Análise do Laboratório de Resíduos de Agrotóxico do INCQS	20
7.3.2. Recuperação, Limite de Detecção, Limite de Quantificação e Quantificação	20
7.3.3. Método de Extração	20
7.4. Cálculo do Índice z	21
7.5. Agrotóxicos que Não Tiveram Valor de Consenso	28
7.6. Capacidade Analítica, Viabilidade Analítica e Frequência de Agrotóxicos Analisados	28
7.7. Agrotóxicos não Fortificados na Amostra, porém Encontrados pelos Laboratórios	31
7.8. Observações informada pelos Laboratórios	31
8. Conclusões e Comentários	31
9. Confidencialidade	32
10. Modificações em Relação a Versão Anterior	32
11. Referências Bibliográficas	33
12. Laboratórios Participantes.....	34
Anexo A – Homogeneidade Segundo a Norma ISO 13528	35
Anexo B – Valor Designado Segundo a Norma ISO 13528.....	36

1. Introdução

Ensaio de proficiência (EP) é o uso de comparações interlaboratoriais com o objetivo de avaliar a habilidade de um laboratório 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. Além do baixo número de provedores de ensaios de proficiência na área de alimentos, os custos cobrados para a participação nestes ensaios principalmente de provedores internacionais, são normalmente muito elevados, o que inviabiliza, em muitos casos, a participação de um laboratório em um número maior de ensaios.

O monitoramento dos níveis residuais de agrotóxicos em produtos hortifrutigranjeiros permite aos produtores e autoridades ligadas à saúde pública avaliar a qualidade das práticas agrícolas em uso no país e os agravos à saúde decorrentes do consumo daqueles alimentos, bem como a implementação de medidas preventivas e de controle voltadas para a proteção do meio ambiente e da saúde da população. Por ser muito elevado o número de agrotóxicos presentemente utilizados na produção de alimentos, por serem encontrados resíduos daqueles agrotóxicos nos alimentos em concentrações da ordem de $\mu\text{g kg}^{-1}$, e também por estarem presentes em uma grande variedade de matrizes, a identificação e a quantificação destas substâncias nos alimentos demanda o emprego de técnicas analíticas complexas. É crescente a exigência no mercado internacional, de níveis cada vez mais reduzidos, de resíduos de agrotóxicos, em hortifrutigranjeiros.

A realização de programas de ensaio de proficiência voltados para a determinação analítica de resíduos de agrotóxicos em alimentos produzidos no Brasil, portanto, é imprescindível para o aumento da confiabilidade dos resultados das medições aqui realizadas, trazendo maior confiabilidade aos resultados emitidos, facilitando o comércio internacional e prevenindo barreiras técnicas.

Visando a promoção da saúde e em apoio à maior competitividade da indústria nacional, o INCQS promoveu o Ensaio de Proficiência para Determinação de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros, 13^a Rodada - Matriz Abobrinha, seguindo as diretrizes da ABNT ISO/IEC 17043, apresentando neste relatório os resultados da avaliação de desempenho dos laboratórios participantes.

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 purê de abobrinha. Este EP também poderá contribuir para:

- Identificar e quantificar os agrotóxicos presentes em purê de abobrinha utilizando o método analítico de rotina utilizado no laboratório;
- Promover o aumento da confiança nos resultados das medições dos laboratórios participantes;
- Avaliar o desempenho de laboratórios para o ensaio proposto; e
- Propiciar subsídios aos laboratórios para a identificação e solução de problemas.

3. Produção dos Itens de Ensaio

Os procedimentos de preparo dos itens de ensaio e as análises foram realizados no Departamento de Química / Setor de Resíduos e Contaminantes / Laboratório de Resíduos de Agrotóxicos do INCQS/FIOCRUZ, seguindo os procedimentos da norma ABNT ISO/IEC 17025 para a análise de resíduos de agrotóxicos em hortifrutigranjeiros.

3.1. Escolha da Matriz

A abobrinha foi escolhida por ser um hortifrutigranjeiro de uso e produção nacional e ainda não ter sido realizado, pelo grupo de trabalho do INCQS, nenhum EP da área de resíduos de agrotóxicos neste tipo de matriz.

3.2. Preparo do Purê de Abobrinha

As amostras de abobrinha foram adquiridas e avaliadas quanto à viabilidade de uso para a fortificação com os agrotóxicos selecionados para o estudo.

As amostras foram cortadas, trituradas em liquidificador e parte do purê assim produzido, após homogeneização, foi separado e congelado para ser utilizada como amostra não fortificada (branco de matriz). O purê restante foi fortificado com os agrotóxicos selecionados, homogeneizado e dividido em alíquotas de $40\text{ g} \pm 10\text{ g}$, as quais foram transferidas para frascos de vidro com tampa de rosca, previamente rotulados. Cada frasco contendo o purê passou a representar um item de ensaio e foram armazenados em freezer (-25 à -10 °C) até o momento de serem enviados aos laboratórios participantes.

3.3. Fortificação da Matriz

As soluções de agrotóxicos para fortificação da matriz foram preparadas, segundo as Boas Práticas de Laboratório, a partir dos padrões de agrotóxicos listados na [Tabela 1](#). As soluções foram preparadas utilizando os padrões listados, em solvente orgânico grau cromatográfico. Os agrotóxicos da Tabela 1 foram escolhidos em função da frequência com que tem sido observado em programas de monitoramento oficiais e alguns com indicação de uso à cultura.

Tabela 1: Padrões de agrotóxicos utilizados no preparo das soluções.

Agrotóxicos	Pureza do Certificado (%)
Acefato	100
Carbendazim	99,9
Flutriafol	100
Indoxacarbe	96,9
Metamidofós	98,5
Oxicarboxina	99,2
Tebufenosida	99,9
Tiametoxam	100

3.4. Faixa de Valores Esperados

As concentrações nominais teóricas finais dos agrotóxicos adicionados ao purê de abobrinha estavam entre 10,0 e 100,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ng.g $^{-1}$).

3.5. 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 purê de abobrinha de cada item de ensaio foi dividida em duas partes, analisadas de forma independente.

Para o estudo de estabilidade, os itens de ensaio contendo o purê de abobrinha reservados para este estudo, foram avaliados em seis períodos diferentes¹, compreendidos entre o preparo do item de ensaio pelo INCQS e após a data final de entrega dos resultados pelos laboratórios participantes.

Os testes estatísticos foram feitos segundo a norma [ISO 13528](#) e a [ISO GUIA 35](#); os resultados obtidos nos testes estão apresentados nos itens [5.1](#) e [5.2](#) deste relatório.

3.6. Envio dos Itens de Ensaio

Para cada laboratório inscrito na 13^a Rodada do Ensaio de Proficiência para Determinação de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros – Matriz Abobrinha foram enviados dois itens de ensaio contendo, cada um, cerca de $40 \pm 10\text{g}$ do purê de abobrinha congelado: um frasco com amostra não fortificada (isenta dos agrotóxicos adicionados) e um outro com amostra fortificada.

Os frascos foram armazenados em freezer (-25 a -10 °C) até o momento em que foram enviados aos laboratórios participantes. O envio aos laboratórios foi realizado por via aérea, em caixa de isopor, devidamente lacrada, contendo gelo seco.

Os itens de ensaio foram distribuídos aos participantes em frascos rotulados com as seguintes informações: nome do programa, item a ser ensaiado, código da amostra e rodada.

¹ Início em 09/10/2018 e término em 13/11/2018

4. Análise dos Resultados

4.1. Resultados das Medições dos Laboratórios

Os laboratórios receberam dois itens de ensaio contendo amostra e foram orientados a proceder como em análise de amostra de rotina. Além dos resultados analíticos, expressos em $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ng.g^{-1}), os laboratórios participantes informaram também a recuperação (%), o limite de detecção e o limite de quantificação, referentes ao método empregado. As informações foram descritas no Formulário de Registro de Resultados; informações sobre as técnicas e os equipamentos utilizados também foram registradas.

4.2. Estabelecimento dos Valores Designados

As técnicas de estatística robusta são utilizadas para minimizar a influência de resultados extremos sobre estimativas de média e desvio-padrão. Assim, a Coordenação deste Ensaio de Proficiência adotou como valores designados para cada agrotóxico, aqueles oriundos do cálculo da estatística robusta apresentado no item 7.7 da norma [ISO 13528](#), 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, **que reportaram valores de recuperação dentro dos limites estabelecidos no Codex Alimentarius (2003) e no SANTE (2018)** e não cometeram erros grosseiros na expressão do resultado, 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 avaliação da homogeneidade e da estabilidade das amostras, para a obtenção dos valores designados e suas incertezas, do desvio padrão utilizado na avaliação dos laboratórios (desvio padrão de *Horwitz*), bem como para a avaliação do desempenho dos laboratórios participantes.

4.3.1. Análise de Resíduos

A análise de resíduos foi empregada para avaliar a estabilidade das amostras de polpa de abobrinha em relação aos valores de referência das concentrações dos agrotóxicos utilizados neste EP. Assim, foram estimadas as variâncias dos valores utilizados na regressão linear, observando-se se os valores de concentração apresentavam alguma tendência através da ferramenta estatística de análise de variância (ANOVA). Os agrotóxicos foram considerados estáveis quando a inclinação da reta não foi significativa.

4.3.2. Avaliação da Homogeneidade dos Itens de Ensaio

A norma [ISO 13528](#) (item 6.1, anexo B) foi seguida na avaliação da homogeneidade dos itens de ensaio. A norma em questão permite incluir o desvio padrão devido à heterogeneidade das amostras, no desvio padrão de avaliação de proficiência (*Horwitz*) caso estas não se mostrem suficientemente homogêneas. Um resumo do procedimento

estabelecido na norma ISO 13528 para avaliação da homogeneidade dos itens de ensaio é apresentado no [Anexo A](#) deste relatório.

4.3.3. Desvio Padrão para Avaliação de Proficiência

Nesta rodada de EP o desvio padrão para avaliação de proficiência dos laboratórios participantes foi calculado como recomendado no item 8.4 da norma ISO [13528](#), isto é, como proposto originalmente por *Horwitz*, ([Horwitz](#), 1980), onde a precisão interlaboratorial é avaliada em termos de um desvio padrão de reproduzibilidade (Equação 1), onde: σ_H é o desvio padrão de *Horwitz* e c é o nível de concentração expresso em fração mássica.

$$\sigma_H = 0,02 \times c^{0,8495} \quad (\text{Eq. 1})$$

Adotando-se as modificações propostas por *Thompson* ([Thompson](#), 2000) onde são levados em consideração os níveis de concentração do analito expressos em fração mássica, conforme as Eq. 2, 3 e 4, onde σ_H é o desvio padrão de *Horwitz* e c é o nível de concentração expresso em fração mássica.

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

$$\sigma_H = 0,02 \times c^{0,8495}, \text{ se } 1,2 \times 10^{-7} \leq c \leq 0,138 \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\sigma_H = 0,02 \times c^{0,5}, \text{ se } c > 0,138 \quad (\text{Eq. 4})$$

4.3.4. Índice z

Para a qualificação dos resultados dos laboratórios, o índice z (*z-score*, medida da distância relativa do resultado da medição do laboratório em relação ao valor designado do ensaio de proficiência) foi calculado de acordo com a Equação 5, onde x_i representa o valor do laboratório participante, x^* representa o valor designado (média robusta) e σ_H o desvio padrão de *Horwitz*².

$$z = \frac{x_i - x^*}{\sigma_H} \quad (\text{Eq. 5})$$

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

Nesta rodada o valor designado (x^*) e sua incerteza foram calculados através da análise robusta (ISO [13528](#)), documento complementar à ISO/IEC [17043](#). O procedimento adotado no cálculo do valor designado e de sua incerteza é descrito no [Anexo B](#) deste relatório.

² Ao desvio padrão de *Horwitz* foi somada a incerteza do valor designado. Ver [item 6](#)

5. Resultados da Avaliação da Homogeneidade e Estabilidade dos Itens de Ensaio

5.1. Avaliação da Homogeneidade

Separou-se aleatoriamente 10 itens de ensaio, representativos do purê de abobrinha, e realizou-se duas análises completas, produzindo, para cada agrotóxico, dois resultados (A e B), como mostrado na [Tabela 2](#). A [Tabela 3](#) apresenta os resultados da análise estatística.

Tabela 2: Dados gerados no teste de homogeneidade, em $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Amostra	Acefato		Carbendazim		Flutriafol		Indoxacarbe		Metamidofós		Oxicarboxina		Tebufenosida		Tiametoxam	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
1	33,2	28,9	24,9	21,5	28,1	25,7	48,2	45,0	42,5	42,3	13,4	14,0	29,4	30,1	20,0	17,4
2	27,8	28,7	21,0	21,4	23,5	25,2	42,9	45,9	40,9	30,2	14,2	11,4	29,5	25,8	16,4	17,1
3	28,8	21,7	21,4	18,7	25,1	22,5	43,1	36,7	31,4	36,0	12,5	11,6	25,8	27,7	18,2	13,8
4	22,8	25,1	19,0	20,5	22,5	24,2	38,0	38,6	41,7	42,9	13,7	12,2	29,4	30,1	14,7	15,7
5	28,9	30,7	21,0	22,6	25,9	24,9	41,8	41,4	39,6	41,3	13,0	12,7	28,1	29,5	17,5	16,9
6	26,5	27,7	21,3	21,0	24,5	25,4	40,9	42,2	42,6	44,8	13,7	13,1	30,1	29,2	18,7	16,3
7	29,6	30,7	22,2	21,5	28,7	24,5	44,5	43,5	39,4	45,5	13,3	13,3	27,3	30,4	17,3	17,8
8	27,0	30,9	20,5	21,9	24,9	25,2	42,9	41,0	41,9	34,8	12,6	13,5	28,5	26,5	15,8	17,0
9	28,7	25,0	22,2	20,3	25,9	23,6	42,1	37,1	37,4	57,1	12,3	15,5	27,3	33,0	16,1	16,1
10	26,4	26,2	21,3	26,8	23,7	23,8	38,7	38,2	50,1	44,0	14,1	12,9	34,8	30,1	15,8	15,6

Tabela 3: Sumário das análises estatísticas para o estudo de Homogeneidade dos diferentes agrotóxicos, em $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Agrotóxico	Média	$\hat{\sigma}^{(1)}$	$0,3 \hat{\sigma}$	s_x	s_w	s_s	Resultado
Acefato	27,76	6,11	1,832	2,275	2,350	1,554	Homogêneo
Carbendazim	21,56	4,74	1,423	1,302	1,743	0,420	Homogêneo
Flutriafol	24,88	5,47	1,642	1,179	1,450	0,582	Homogêneo
Indoxacarbe	41,63	9,16	2,748	2,715	2,146	2,251	Homogêneo
Metamidofós	41,32	9,09	2,727	4,457	5,739	1,843	Homogêneo
Oxicarboxina	13,15	2,89	0,868	0,520	1,092	0,000	Homogêneo
Tebufenosida	29,13	6,41	1,923	1,623	2,119	0,623	Homogêneo
Tiametoxam	16,72	3,68	1,103	1,048	1,305	0,496	Homogêneo

(1) Desvio padrão de Horwitz (modificado por Thompson), correlacionado a concentração média das vinte amostras.

Os itens de ensaio apresentaram-se suficientemente homogêneos, para a finalidade deste EP, em relação a todos os agrotóxicos presentes.

A variância analítica (s_w^2) do agrotóxico oxicarboxina apresentou valor alto, fazendo com que se considerasse o termo do desvio padrão entre as amostras, s_s , como zero³.

5.2. Avaliação da Estabilidade

A estabilidade das amostras armazenadas em freezer (-25 a -10 °C), quanto a flutuações temporais na concentração dos diferentes agrotóxicos, foi avaliada no decorrer do EP (Tabela 4). A avaliação foi realizada utilizando-se a análise de resíduos da regressão linear (Tabela 5).

Tabela 4: Dados obtidos no teste de Estabilidade, em $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Dias	Acefato		Carbendazim		Flutriafol		Indoxacarbe		Metamidofós		Oxicarboxina		Tebufenosida		Tiametoxam	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0	32,3	31,6	22,9	22,4	27,2	26,9	40,9	40,9	46,5	45,6	14,8	14,3	30,5	28,7	16,1	15,4
8	30,5	29,8	23,5	23,1	30,7	31,1	50,9	47,8	44,9	44,9	14,4	13,5	35,0	34,7	17,1	15,8
15	34,0	34,3	25,2	23,8	34,2	31,4	52,6	46,7	50,7	51,6	13,5	13,4	37,8	36,1	17,8	17,3
22	30,0	31,7	21,5	22,1	28,2	29,1	42,1	43,0	43,4	44,7	12,2	13,1	31,0	33,8	16,0	16,6
29	27,8	29,4	22,6	23,4	29,4	31,3	42,8	45,3	39,7	43,4	13,6	14,3	31,6	33,5	14,7	15,2
35	30,1	29,3	24,0	23,1	31,3	31,0	43,9	43,5	45,2	47,8	14,0	13,0	33,1	33,5	16,2	15,0

Tabela 5: Análise de regressão para os agrotóxicos em purê de Abobrinha, em $\mu\text{g kg}^{-1}\text{dias}^{-1}$.

Agrotóxico	Coeficiente Angular	Erro padrão	Intervalo de confiança		Resultado
			Inferior	Superior	
Acefato	-0,07676	0,06341	-0,25281	0,09930	Estável
Carbendazim	0,00387	0,03446	-0,09181	0,09956	Estável
Flutriafol	0,06362	0,07057	-0,13232	0,25956	Estável
Indoxacarbe	-0,02845	0,13802	-0,41166	0,35476	Estável
Metamidofós	-0,06089	0,11765	-0,38755	0,26577	Estável
Oxicarboxina	-0,02408	0,02110	-0,08267	0,03452	Estável
Tebufenosida	0,03367	0,09327	-0,22529	0,29264	Estável
Tiametoxam	-0,02530	0,03120	-0,11192	0,06133	Estável

³ Quando o termo de variância analítica é alto, comparativamente a variância das médias (s_x^2), para a Equação 4 do ANEXO A não existe resultado fora dos números complexos. Assim consideramos o termo do desvio padrão entre as amostras (s_s) como zero, como sugerido na nota da página 47 da ISO 13528.

Os resultados obtidos no tratamento estatístico dos dados mostraram que o valor do intervalo de confiança para o coeficiente angular abrange o valor zero (0), concluindo-se, portanto, que este é um valor possível ao coeficiente angular da curva que descreve a estabilidade e que os itens de ensaio **se mostraram suficientemente estáveis nas condições estabelecidas.**

6. Atribuição dos Valores Designados

Os valores designados relativos aos agrotóxicos empregados neste ensaio de proficiência foram calculados segundo procedimento estatístico descrito no item 4.3.5; os respectivos desvios padrão para avaliação de proficiência foram obtidos pelas equações modificadas baseadas no modelo de *Horwitz*, conforme o item 4.3.3. Os resultados dos cálculos dos valores designados e dos desvios padrões de *Horwitz*, com alguns parâmetros associados, estão apresentados na [Tabela 6](#). Somente dois laboratórios informaram a quantificação do agrotóxico Oxicarboxina e quatro a presença do agrotóxico Tebufenosida, não sendo possível o cálculo dos valores designados para estes compostos.

Tabela 6: Valores designados, incerteza dos valores designados e desvios padrão de *Horwitz*.

Agrotóxico	Valor Designado ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	u_c (VD) ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	k	U (VD) ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Desvio Padrão (σ_H) ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	Desvio Padrão para Avaliação ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	HorRat (s^*/σ_H) ⁽¹⁾
Acefato	33,1	2,6	2,52	6,5	7,3	7,71	0,75
Carbendazim	25,5	3,1	2,37	7,3	5,6	6,4	1,32
Flutriafol	29,5	2,0	2,37	4,8	6,5	6,8	0,75
Indoxacarbe	47,0	5,6	2,52	14	10,3	11,8	1,15
Metamidofós	51,2	4,5	2,37	11	11,3	12,1	0,96
Tiametoxam	31,1	2,4	2,52	6,2	6,8	7,3	0,76

(1) Parâmetro associado à qualidade do desvio padrão e a dispersão dos resultados do ensaio de proficiência. Para maiores informações, ver *Horwitz e Albert (2006)*

As incertezas combinadas (u_c) do valor designado de todos os agrotóxicos foram somadas quadraticamente ao desvio padrão de *Horwitz* já que não atendiam ao critério de serem menor que $0,3\sigma_H$.

7. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes

7.1. Laboratórios Participantes

Treze laboratórios se inscreveram na 13^a Rodada do Programa de Ensaio de Proficiência para a Determinação de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros – Matriz Abobrinha. [Doze](#) laboratórios inscritos (participantes) enviaram os resultados no prazo proposto.

Dos laboratórios participantes, seis (50,0 %) são acreditados na norma [ISO/IEC 17025](#) na análise de resíduos de agrotóxicos. Onze laboratórios informaram a utilização de material de referência certificado, porém para dois destes, nem todos eram certificados.

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 17043](#). A [Tabela 7](#) apresenta os resultados dos laboratórios para as análises dos agrotóxicos, a recuperação, o limite de detecção e o limite de quantificação, as técnicas cromatográficas, bem como os métodos de quantificação, utilizadas pelos laboratórios participantes.

Os gráficos da dispersão dos resultados dos laboratórios participantes em função dos agrotóxicos encontram-se nas [Figuras 1 \(acefato\)](#), [2 \(carbendazim\)](#), [3 \(flutriafol\)](#), [4 \(indoxacarbe\)](#), [5 \(metamidofós\)](#) e [6 \(tiametoxam\)](#). Neste gráfico a linha central representa o valor designado e as linhas pontilhadas o intervalo da incerteza expandida (U) do valor designado.

Tabela 7: Resultados por agrotóxico ($\mu\text{g kg}^{-1}$), Recuperação (%), Limite Detecção (LD; $\mu\text{g kg}^{-1}$), Limite Quantificação (LQ; $\mu\text{g kg}^{-1}$), técnicas cromatográficas (Técnica) e Detector; **ND** = Não detectado e **NT** = Não testado.

Código	Agrotóxicos											
	Acefato						Carbendazim					
	Resultado	Técnica	Detector	Recuperação	LD	LQ	Resultado	Técnica	Detector	Recuperação	LD	LQ
AGR 13/003	31,95	CLUE	EM/EM	71,4	8	10	15,2	CLUE	EM/EM	81,6	8,0	10,0
AGR 13/008	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 13/011	29	CL	EM/EM	80	5	10	29	CL	EM/EM	97	5	10
AGR 13/013	NT	-	-	-	-	-	ND	-	-	-	-	-
AGR 13/019	41,40	CL	EM/EM	69,2	3	10	34,98	CL	EM/EM	100	3	10
AGR 13/026	39	CL	EM/EM	94	5	10	32	CL	EM/EM	93	5	10
AGR 13/044	36,3	CL	EM/EM	80	5	10	24,3	CL	EM/EM	70	5	70
AGR 13/045	NT	-	-	-	-	-	29	CLUE	EM/EM	96	5	10
AGR 13/051	18	CG/CL	EM/EM, DCE, DFC	88	5	10	320	CG/CL	EM/EM, DCE, DFC	80	1	10
AGR 13/078	35,18	CL	EM/EM	93,2	2,3	10	20,49	CL	EM/EM	98,2	1,4	10
AGR 13/081	35,039	CL	EM/EM	91,882	0,003	0,01	26,403	CL	EM/EM	81,706	0,003	0,01
AGR 13/093	NT	-	-	-	-	-	18,2	CL	EM/EM	100,6	0,75	2,0
Código	Agrotóxicos											
	Flutriafol						Indoxacarbe					
	Resultado	Técnica	Detector	Recuperação	LD	LQ	Resultado	Técnica	Detector	Recuperação	LD	LQ
AGR 13/003	NT	-	-	-	-	-	40,7	CLUE	EM/EM	97	8	10
AGR 13/008	35,0	CL	EM/EM	95,6	5	12,5	NT	-	-	-	-	-
AGR 13/011	26	CL	EM/EM	91	-	-	44	CL	EM/EM	84	5	10
AGR 13/013	ND	-	-	-	-	-	59,9	CG	EM/EM	100	13,9	42
AGR 13/019	33,42	CL	EM/EM	91,3	3	10	59,4	CL	EM/EM	93	3	10
AGR 13/026	28	CL	EM/EM	106	5	10	30	CL	EM/EM	96	5	10
AGR 13/044	NT	-	-	-	-	-	22,4	CL	EM/EM	56,8	10	20
AGR 13/045	27	CLUE	EM/EM	91	5	10	47	CLUE	EM/EM	79	5	10
AGR 13/051	12	CG/CL	EM/EM, DCE, DFC	100	1	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 13/078	33,13	CL	EM/EM	98,6	1,9	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 13/081	27,814	CL	EM/EM	76,719	0,003	0,01	47,883	CL	EM/EM	77,716	0,003	0,01
AGR 13/093	32,8	CL	EM/EM	91,8	0,75	2,0	NT	-	-	-	-	-

CL = Cromatografia Líquida; CG = Cromatografia Gasosa; EM = Espectrometria de Massas; DFC = Detector por Fotometria de Chama; DCE = Detector Captura de Elétrons; CLUE = Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência.

Código	Agrotóxicos											
	Metamidofós						Oxicarboxina					
	Resultado	Técnica	Detector	Recuperação	LD	LQ	Resultado	Técnica	Detector	Recuperação	LD	LQ
AGR 13/003	42,3	UPLC	EM/EM	70,4	8	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 13/008	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 13/011	36	CL	EM/EM	74	-	-	-	-	-	-	-	-
AGR 13/013	63,66	CG	EM/EM	100	2,5	7,6	NT	-	-	-	-	-
AGR 13/019	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 13/026	50	CL	EM/EM	81	5	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 13/044	49,6	CL	EM/EM	75,7	5	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 13/045	24	CLUE	EM/EM	66	5	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 13/051	50	CG/CL	EM/EM, DCE, DFC	85	5	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 13/078	49,74	CL	EM/EM	87,4	1,7	10	14,47	CL	EM/EM	93,6	0,9	10
AGR 13/081	74,874	CL	EM/EM	83,453	0,003	0,01	14,854	CL	EM/EM	82,411	0,003	0,01
AGR 13/093	52,2	CL	EM/EM	82,6	1,5	5,0	NT	-	-	-	-	-
Código	Agrotóxicos											
	Tebufenosida						Tiametoxam					
	Resultado	Técnica	Detector	Recuperação	LD	LQ	Resultado	Técnica	Detector	Recuperação	LD	LQ
AGR 13/003	32,8	CLUE	EM/EM	99,2	8	10	30,2	CLUE	EM/EM	96,8	8	10
AGR 13/008	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 13/011	-	-	-	-	-	-	37	CL	EM/EM	102	-	-
AGR 13/013	ND	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AGR 13/019	37,92	CL	EM/EM	83,4	3	10	29,86	CL	EM/EM	116	3	10
AGR 13/026	29	CL	EM/EM	94	5	10	34	CL	EM/EM	82	5	10
AGR 13/044	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 13/045	NT	-	-	-	-	-	18	CLUE	EM/EM	106	5	10
AGR 13/051	NT	-	-	-	-	-	600	CG/CL	EM/EM, DCE, DFC	70	5	10
AGR 13/078	NT	-	-	-	-	-	34,70	CL	EM/EM	98,9	1,3	10
AGR 13/081	40,907	CL	EM/EM	83,621	0,003	0,01	28,618	CL	EM/EM	71,461	0,003	0,01
AGR 13/093	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-

CL = Cromatografia Líquida; CG = Cromatografia Gasosa; EM = Espectrometria de Massas; DFC = Detector por Fotometria de Chama; DCE = Detector Captura de Elétrons; CLUE = Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência

Figura 1: Dispersão dos resultados: Acefato em purê de Abobrinha

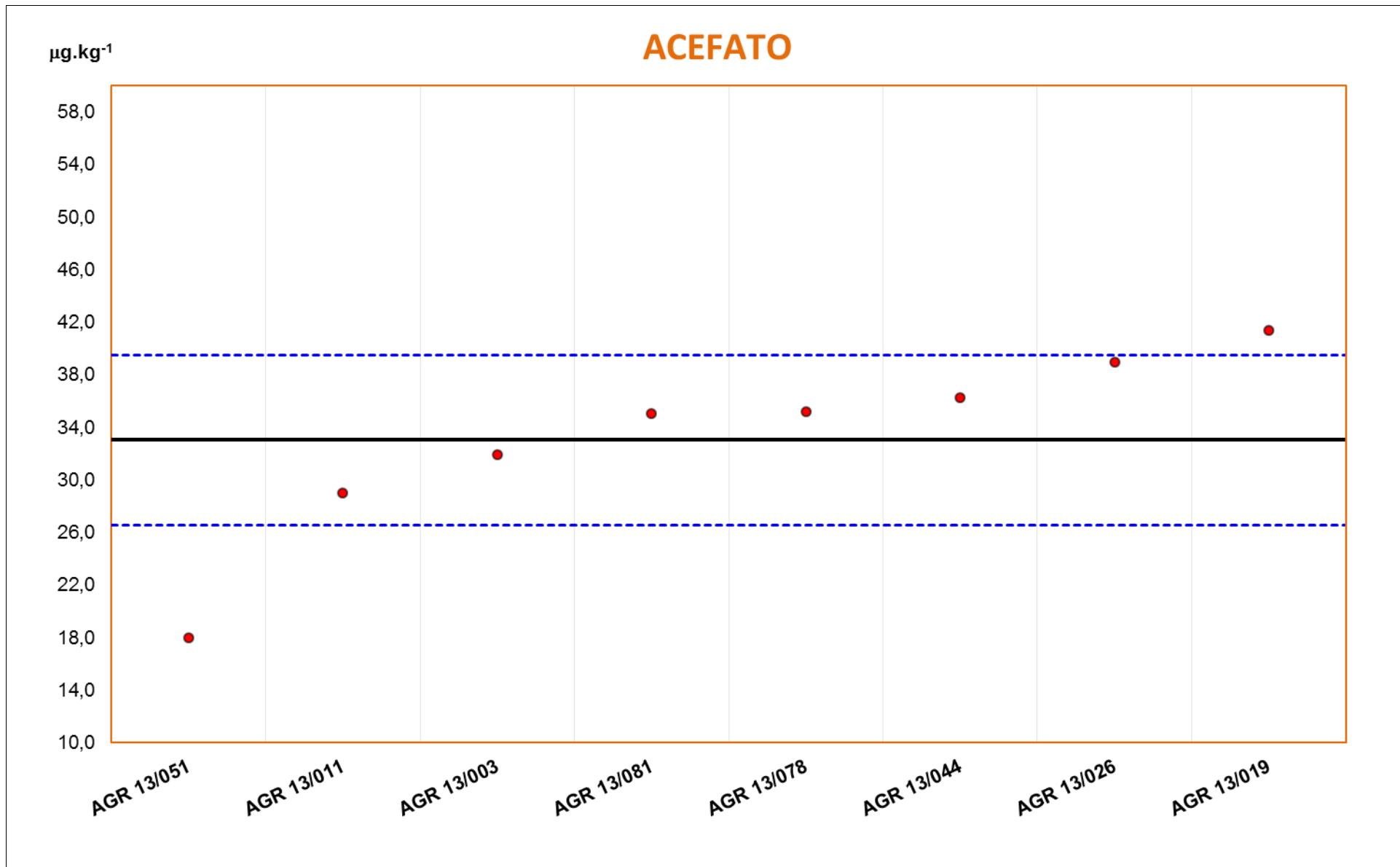


Figura 2: Dispersão dos resultados: Carbendazim em purê de Abobrinha

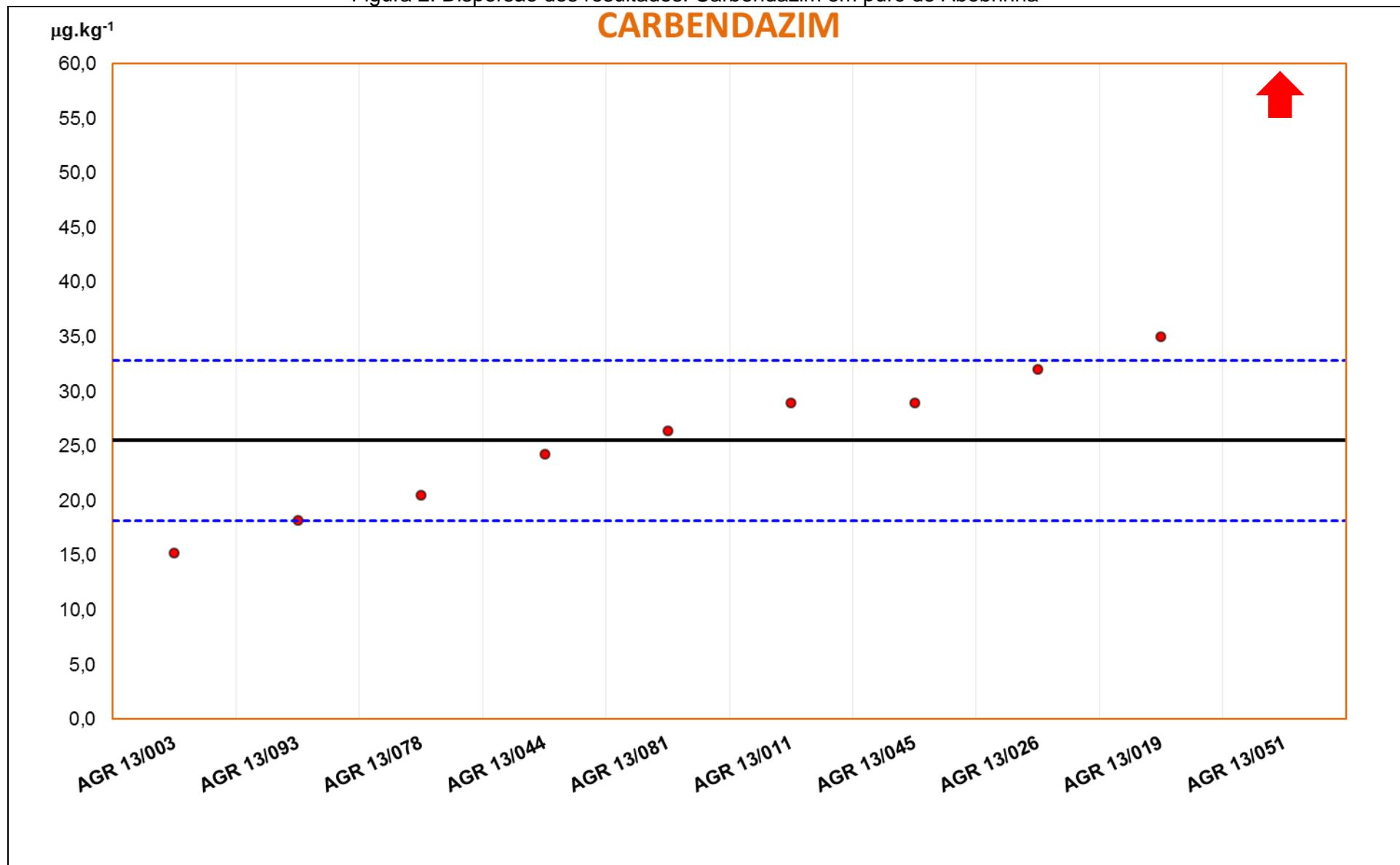


Figura 3: Dispersão dos resultados: Flutriafol em purê de Abobrinha

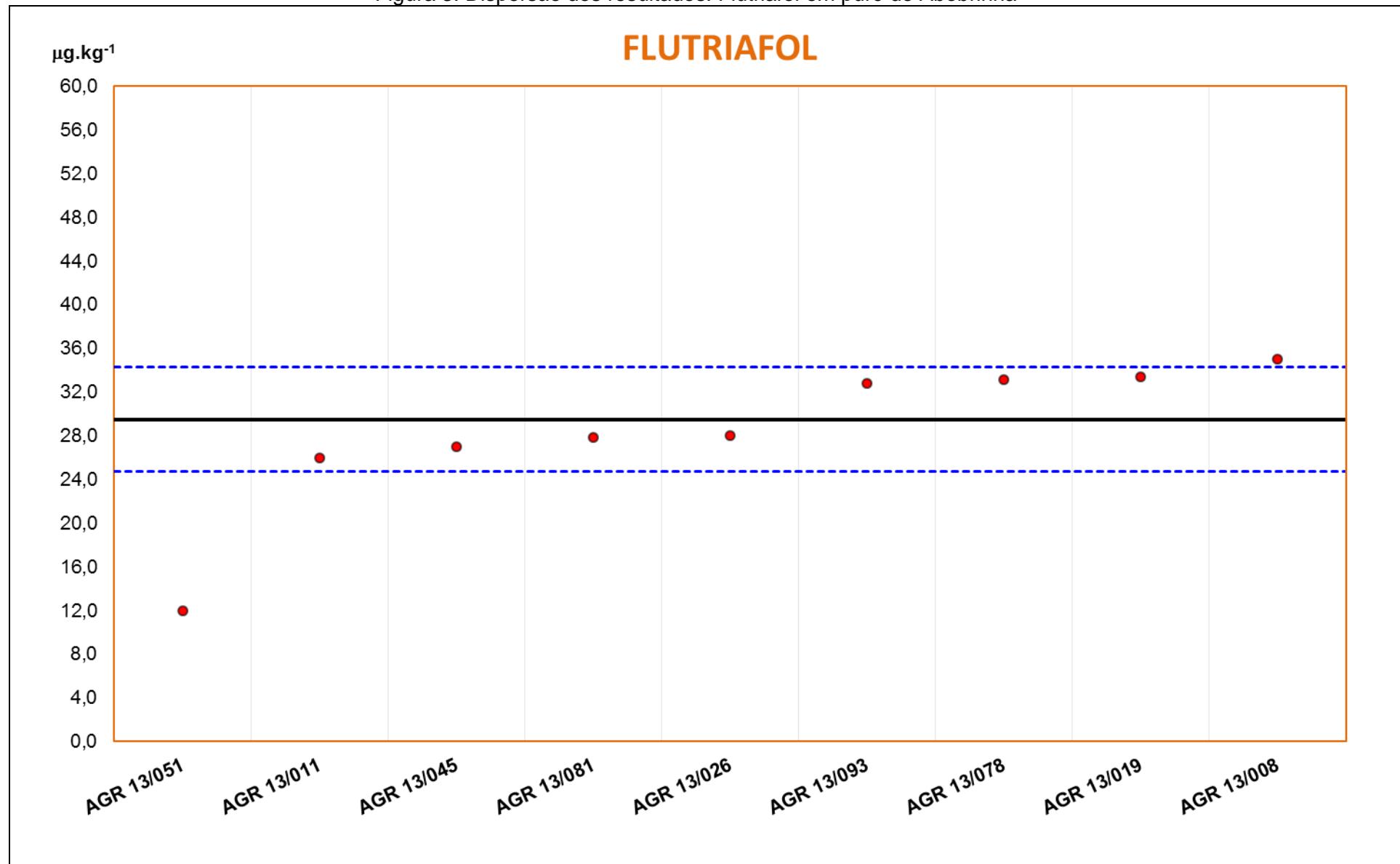


Figura 4: Dispersão dos resultados: Indoxacarbe em purê de Abobrinha

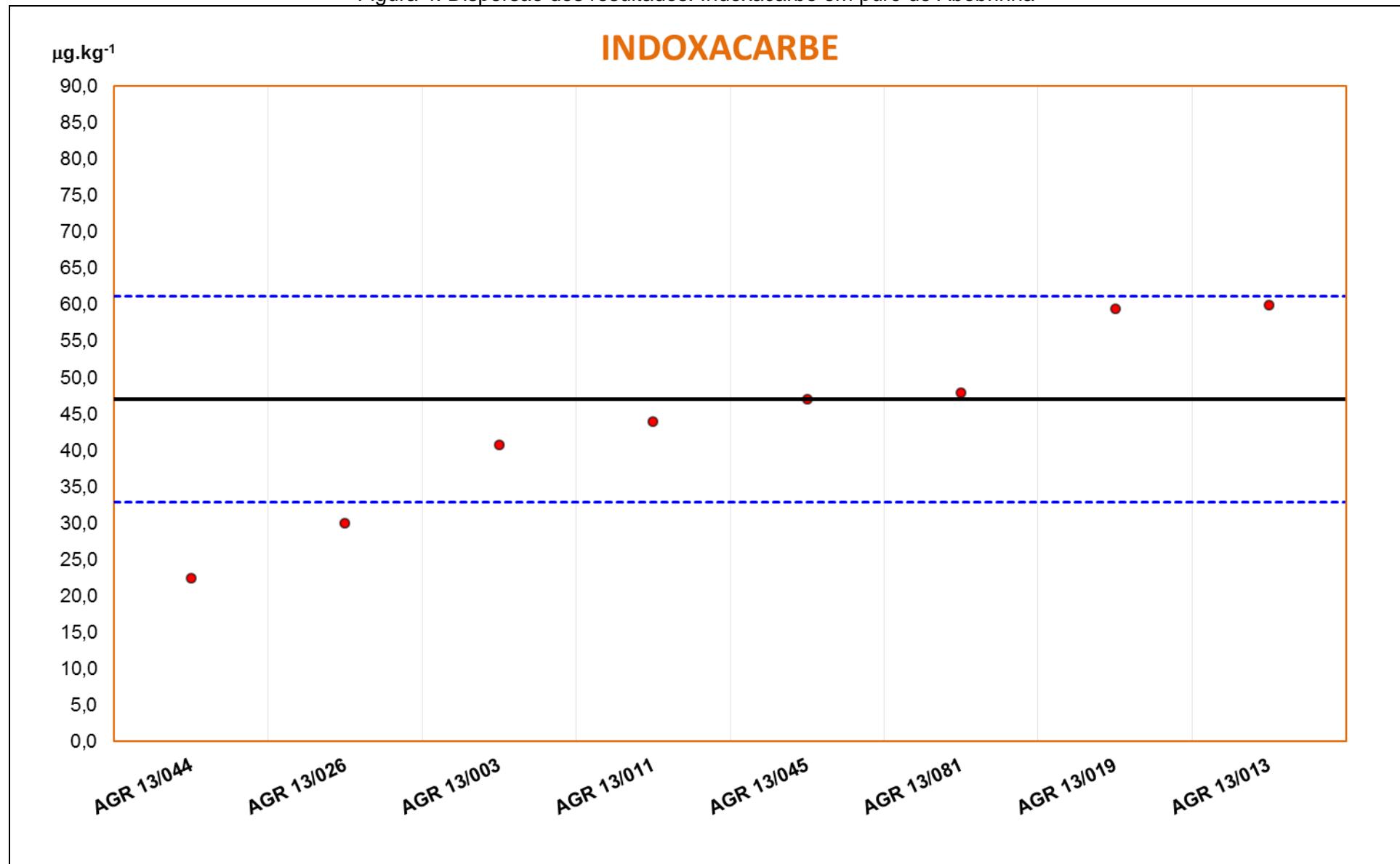


Figura 5: Dispersão dos resultados: Metamidofós em purê de Abobrinha

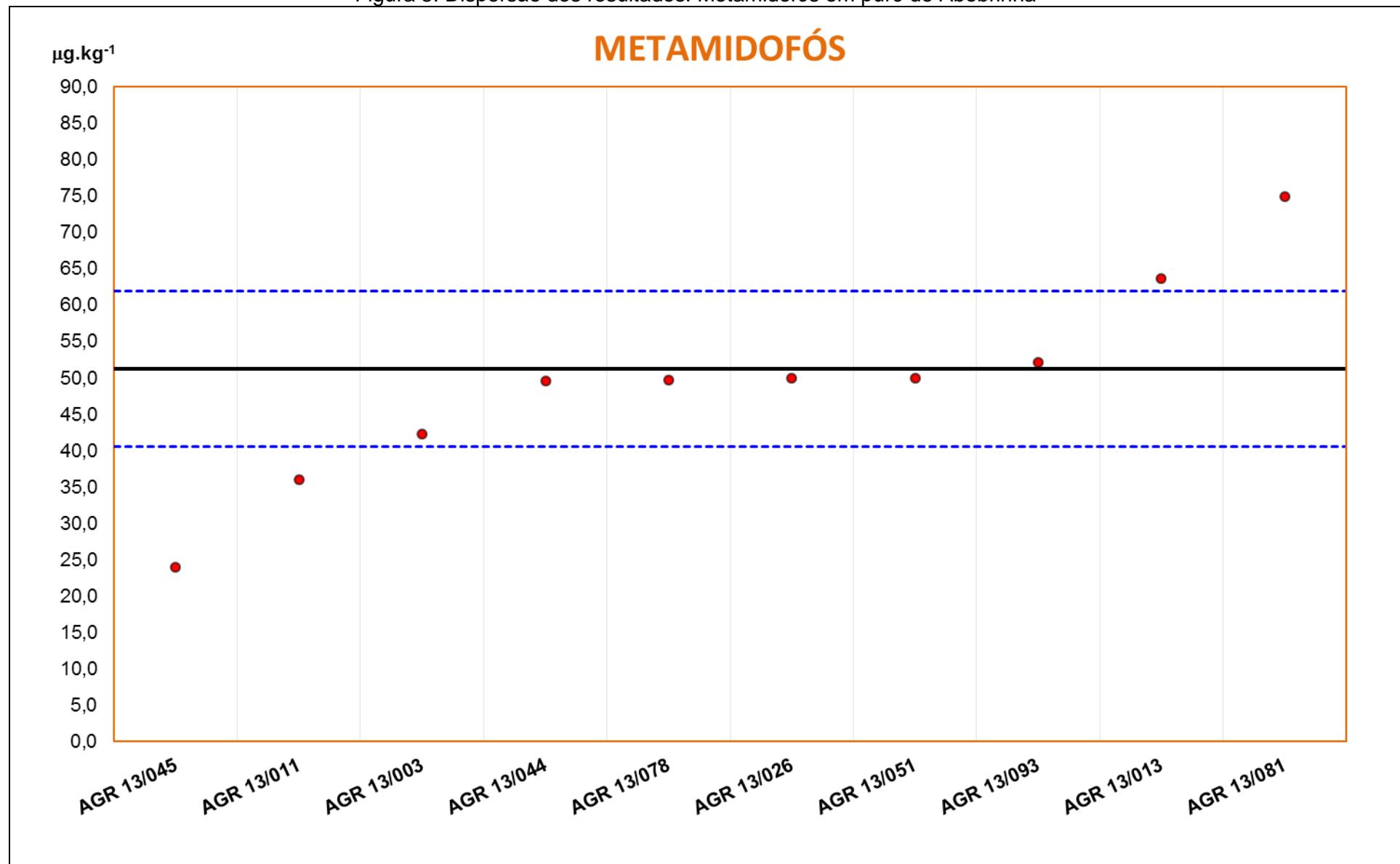
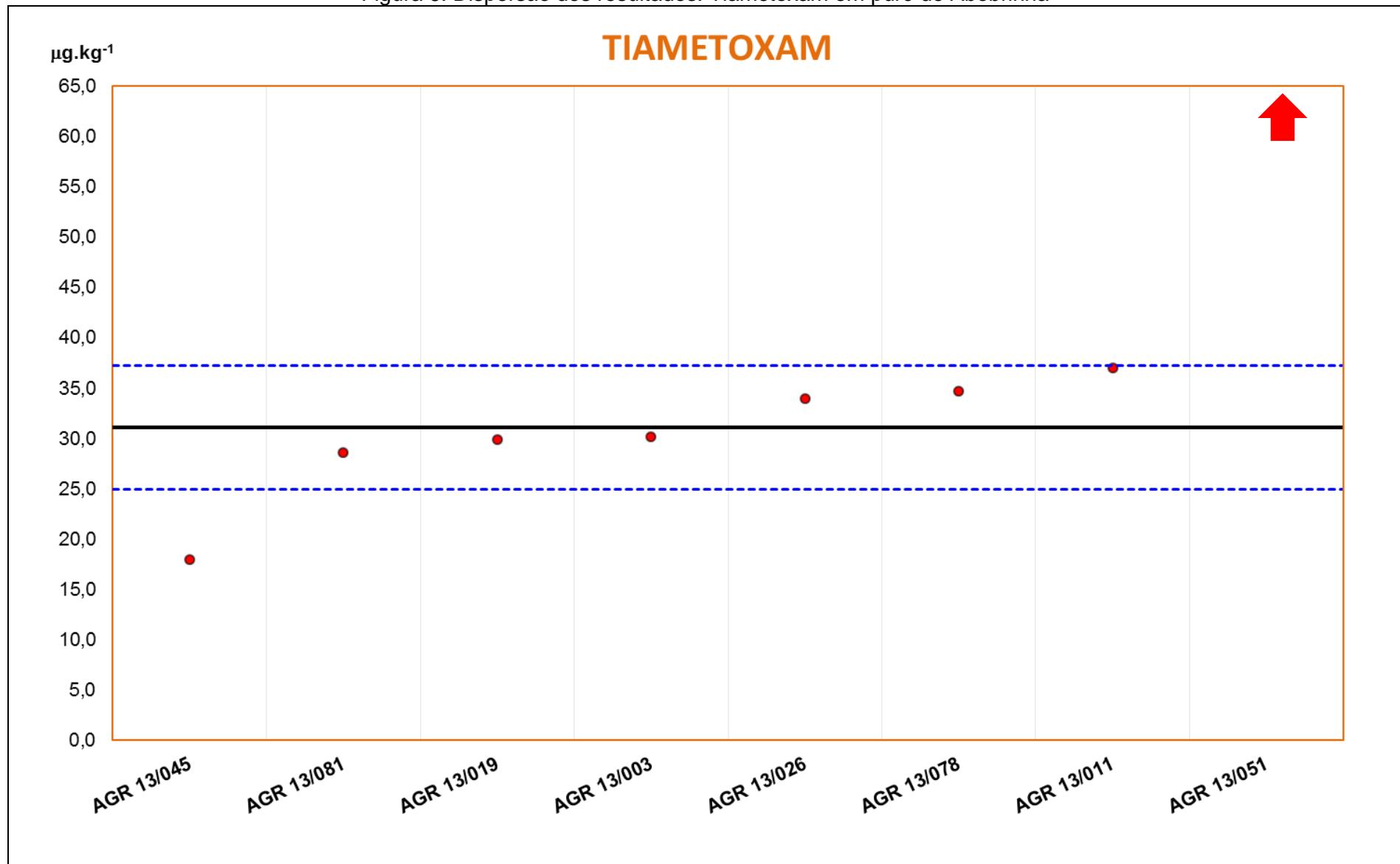


Figura 6: Dispersão dos resultados: Tiametoxam em purê de Abobrinha



7.3. Considerações Sobre os Métodos de Análise

7.3.1. Método de Análise do Laboratório de Resíduos de Agrotóxico do INCQS

Neste EP, o laboratório de resíduos de agrotóxicos do INCQS utilizou a técnica de extração *QuEChERS*.

A quantificação para os agrotóxicos foi por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massas Sequencial. Foi utilizada a Padronização Externa com quantificação pontual em matriz.

Tiametoxam foi identificado e quantificado na amostra não fortificada na concentração de 6 µg/kg. **Imidacloprido** foi identificado, porém não pode ser quantificado (<LQ). Todos os outros 41 agrotóxicos listados no protocolo da rodada não foram detectados de acordo com os limites de nossas metodologias.

7.3.2. Recuperação, Limite de Detecção, Limite de Quantificação e Quantificação

Nem todos os laboratórios informaram estes três parâmetros para os agrotóxicos presentes no purê de Abobrinha, independentemente de ter o método validado ([Tabela 7](#)). O laboratório **AGR 13/013** informou estes parâmetros somente para os agrotóxicos encontrados, excluindo os que foram testados e “não detectados”, prejudicando sua avaliação.

Alguns laboratórios apresentaram valores de recuperação fora da faixa estabelecida (70 a 120%) para a melhor obtenção dos valores designados⁴. Assim, tais valores não foram utilizados no cálculo do valor designado, conforme estabelecido no protocolo da rodada. Um resultado para carbendazim e outro para tiametoxam também não foram utilizados no cálculo do valor designado, pois sugerem algum erro na expressão do resultado.

Todos os laboratórios quantificaram os agrotóxicos por padronização externa e, excetuando-se um laboratório, realizando a curva em matriz. As curvas analíticas tiveram de 3 à 8 pontos. Um dos laboratórios quantificou por ponto único.

7.3.3. Método de Extração

A [Tabela 8](#) apresenta um sumário dos métodos de extração utilizados pelos laboratórios.

Tabela 8: Métodos de extração utilizados

Método de Extração	Laboratórios
Mini-luke e Líquido-Líquido	AGR 13/026, AGR 13/045 e AGR 13/051
QuEChERS	AGR 13/003, AGR 13/008, AGR 13/0011, AGR 13/013, AGR 13/019, AGR 13/044, AGR 13/078, AGR 13/081 e AGR 13/093

⁴ A não utilização destes valores para a determinação do valor designado não está, necessariamente, associado a um erro na expressão dos resultados e é somente um critério estabelecido pelo provedor.

7.4. Cálculo do Índice z

A avaliação de desempenho dos laboratórios participantes, expressa através do índice z (Equação 5), está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9: Valores do índice z obtidos pelos laboratórios participantes.

Códigos	Agrotóxico					
	Acefato	Carbendazim	Flutriafol	Indoxacarbe	Metamidofós	Tiametoxam
AGR 13/003	-0,1	-1,6	NT	-0,5	-0,7	-0,1
AGR 13/008	NT	NT	0,8	NT	NT	NT
AGR 13/011	-0,5	0,5	-0,5	-0,2	-1,2	0,8
AGR 13/013	NT	ND	ND	1,0	1,0	-
AGR 13/019	1,0	1,4	0,5	1,0	NT	-0,1
AGR 13/026	0,7	1,0	-0,2	-1,4	0,0	0,3
AGR 13/044	0,4	-0,1	NT	-2,0	-0,1	NT
AGR 13/045	NT	0,5	-0,3	0,0	-2,2	-1,8
AGR 13/051	-1,9	45,9	-2,5	NT	0,0	78,2
AGR 13/078	0,2	-0,7	0,5	NT	-0,1	0,4
AGR 13/081	0,2	0,1	-0,2	0,0	1,9	-0,3
AGR 13/093	NT	-1,1	0,4	NT	0,0	NT

NT= Não testado; ND = Não detectado; - = Não informado, Azul = Questionável; Vermelho = Insatisfatório.

As Figuras 7 (acefato), 8 (carbendazim), 9 (flutriafol), 10 (indoxacarbe), 11 (metamidofós) e 12 (tiametoxam) apresentam os resultados de índice z obtidos pelos laboratórios participantes para os agrotóxicos.

Figura 7: Gráfico de z-score: Acefato.

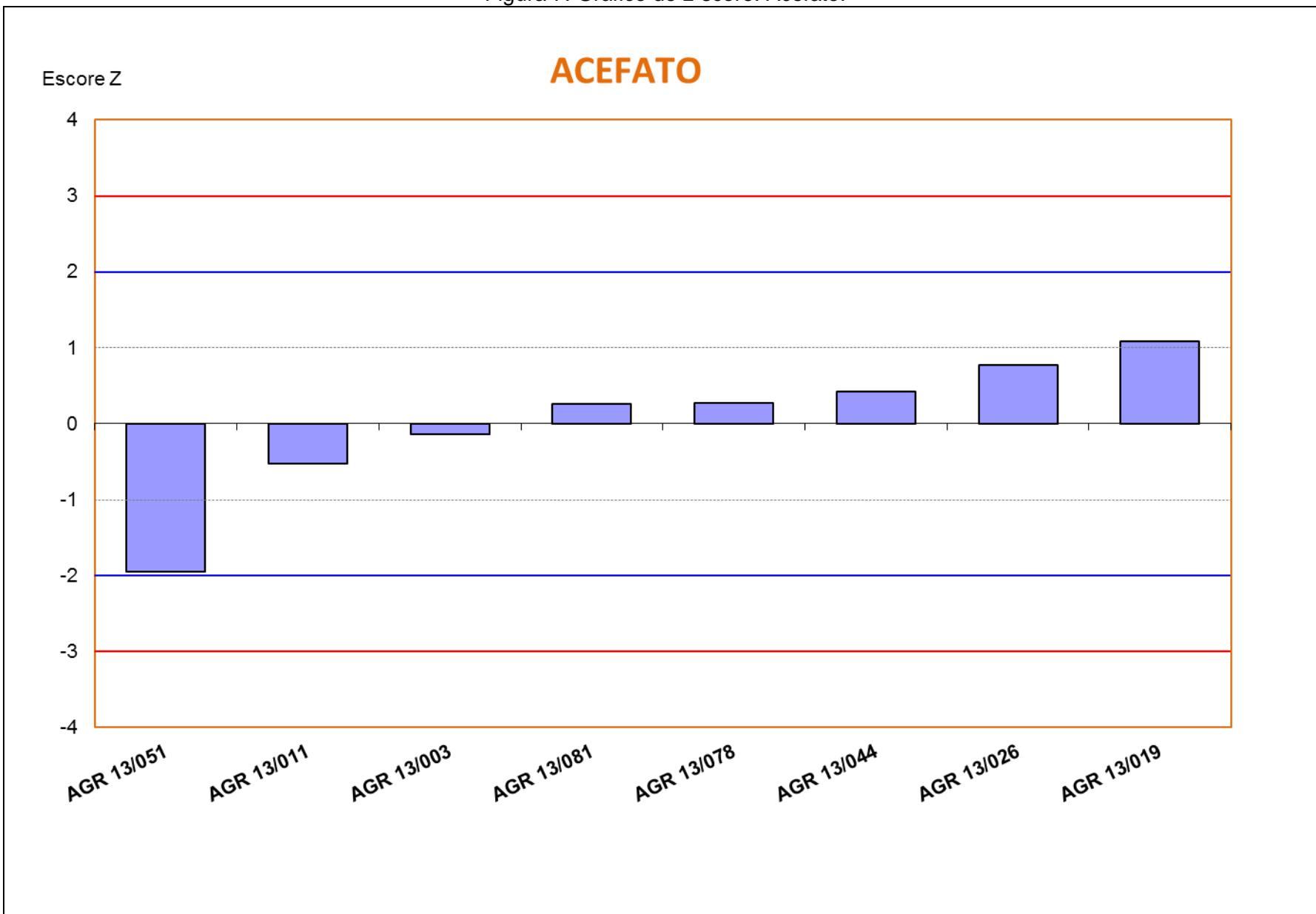


Figura 8: Gráfico de z-score: Carbendazim

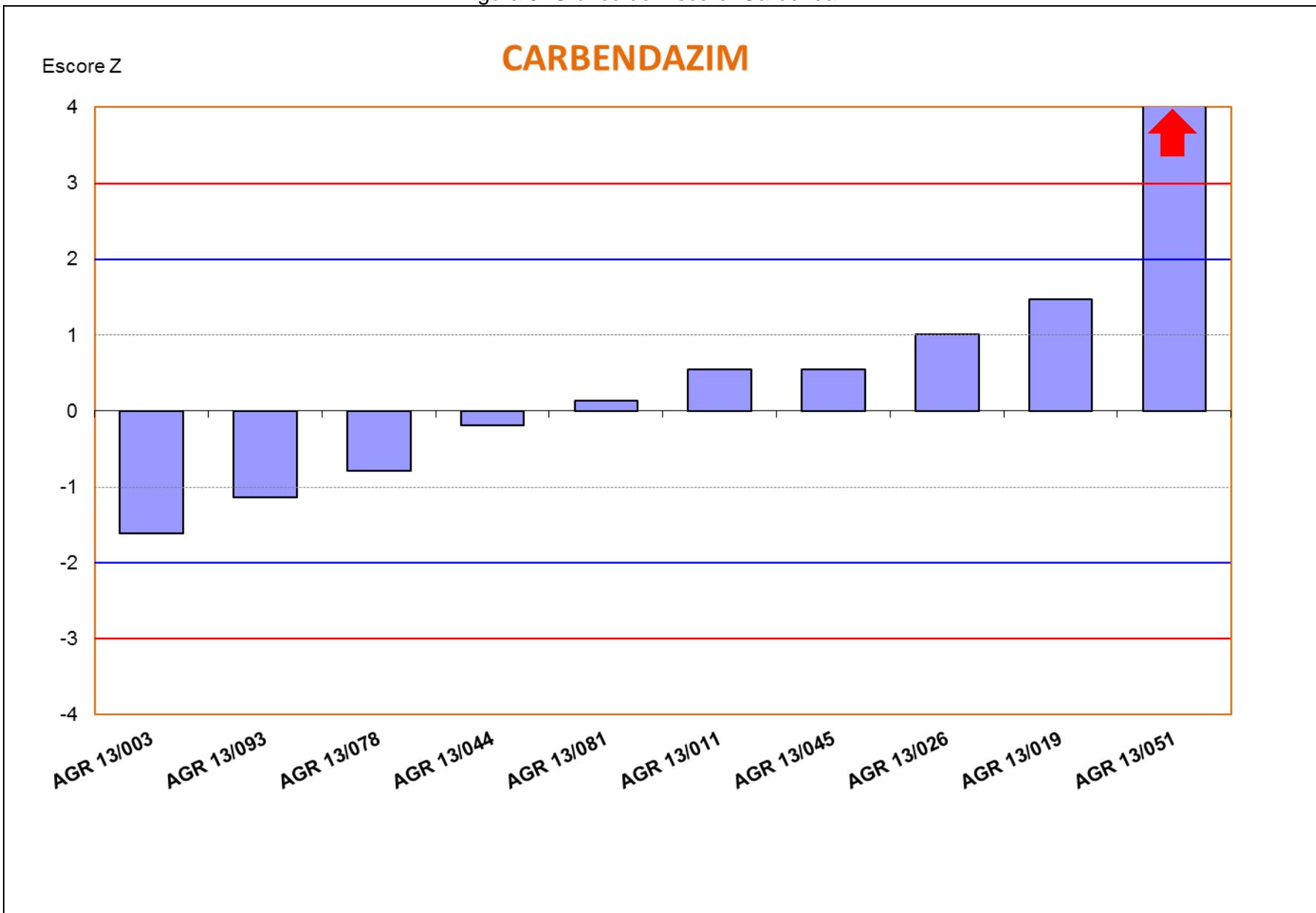


Figura 9: Gráfico de z-score: Flutriafol

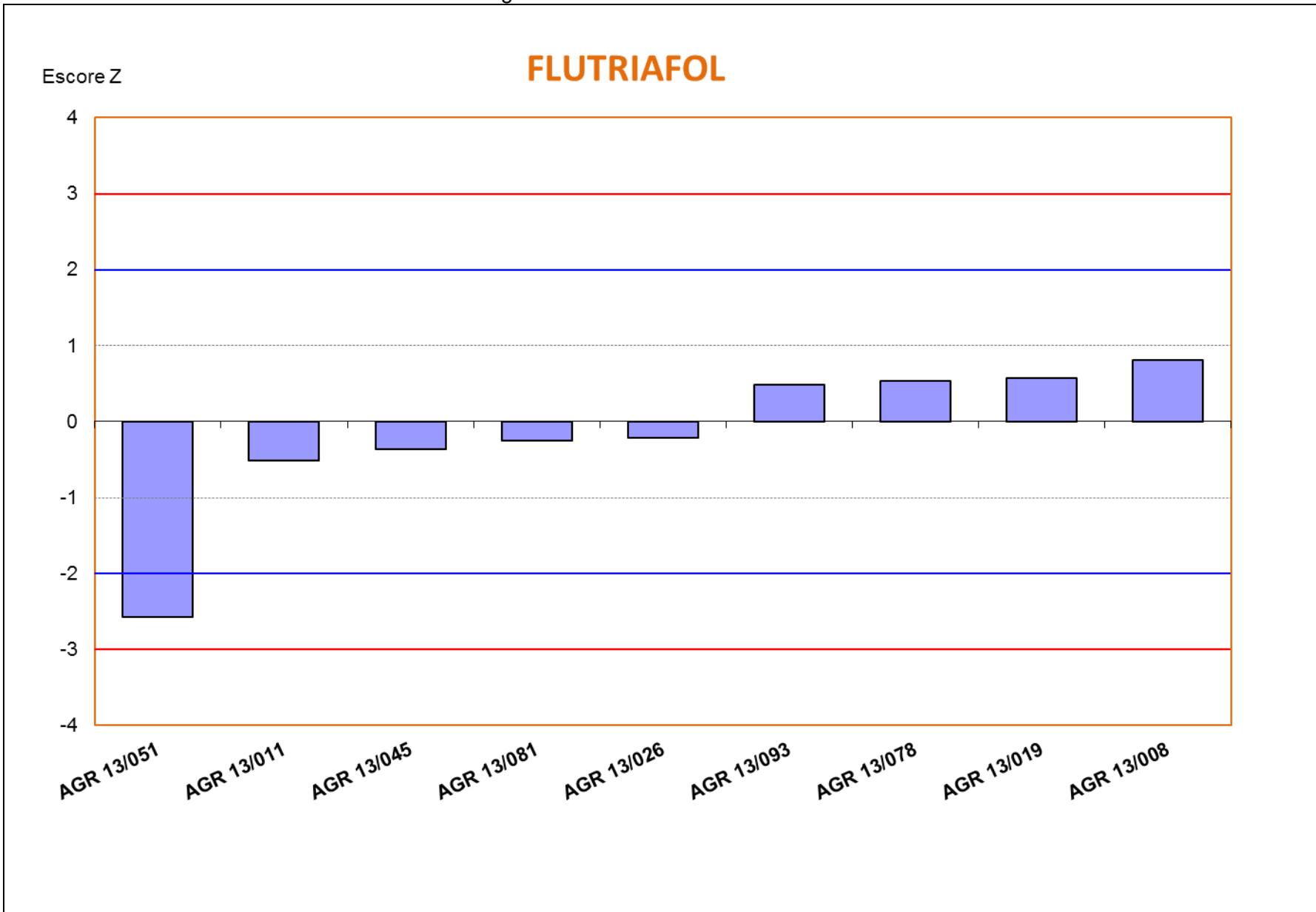


Figura 10: Gráfico de z-score: Indoxacarbe

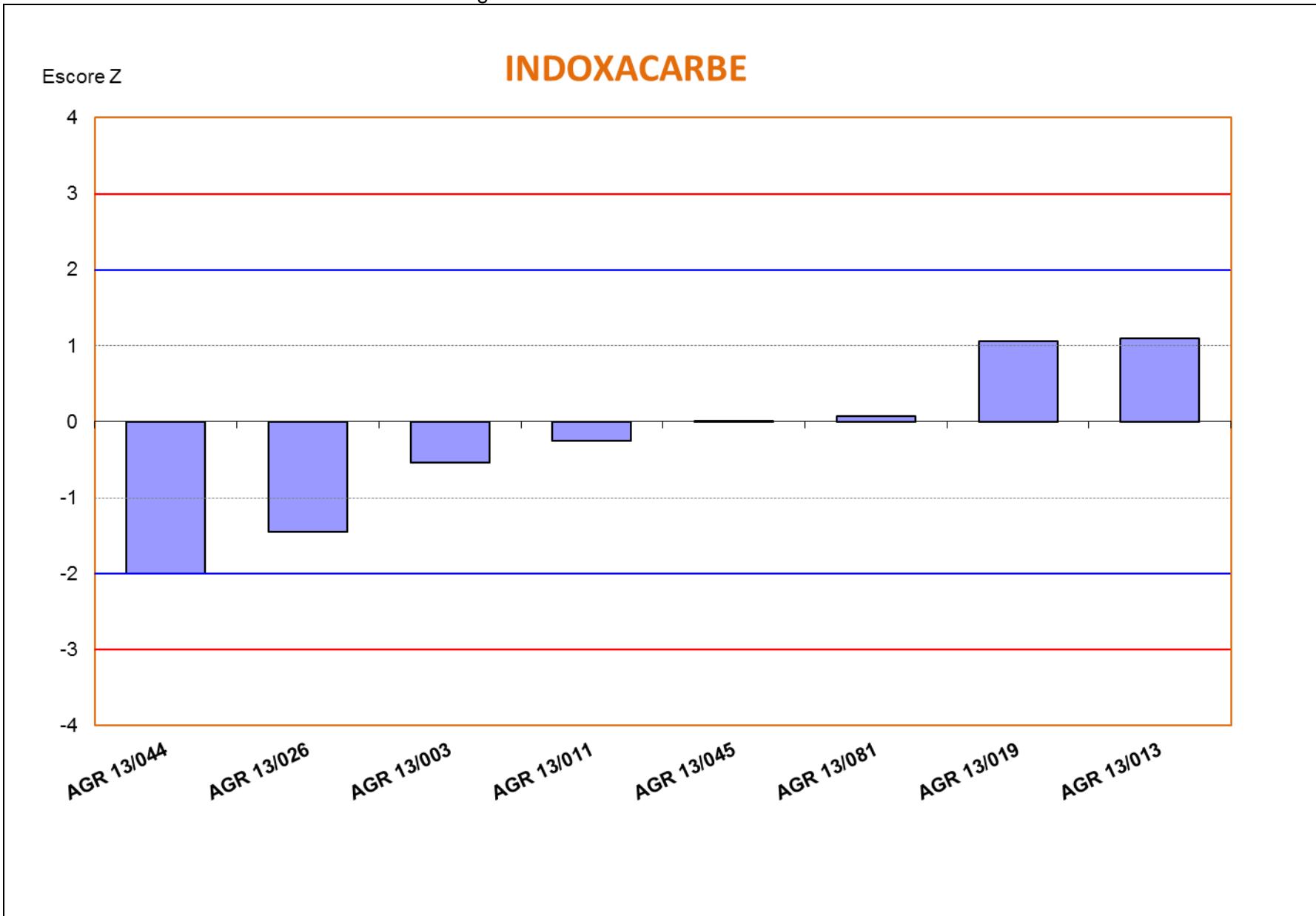


Figura 11: Gráfico de z-score: Metamidofós

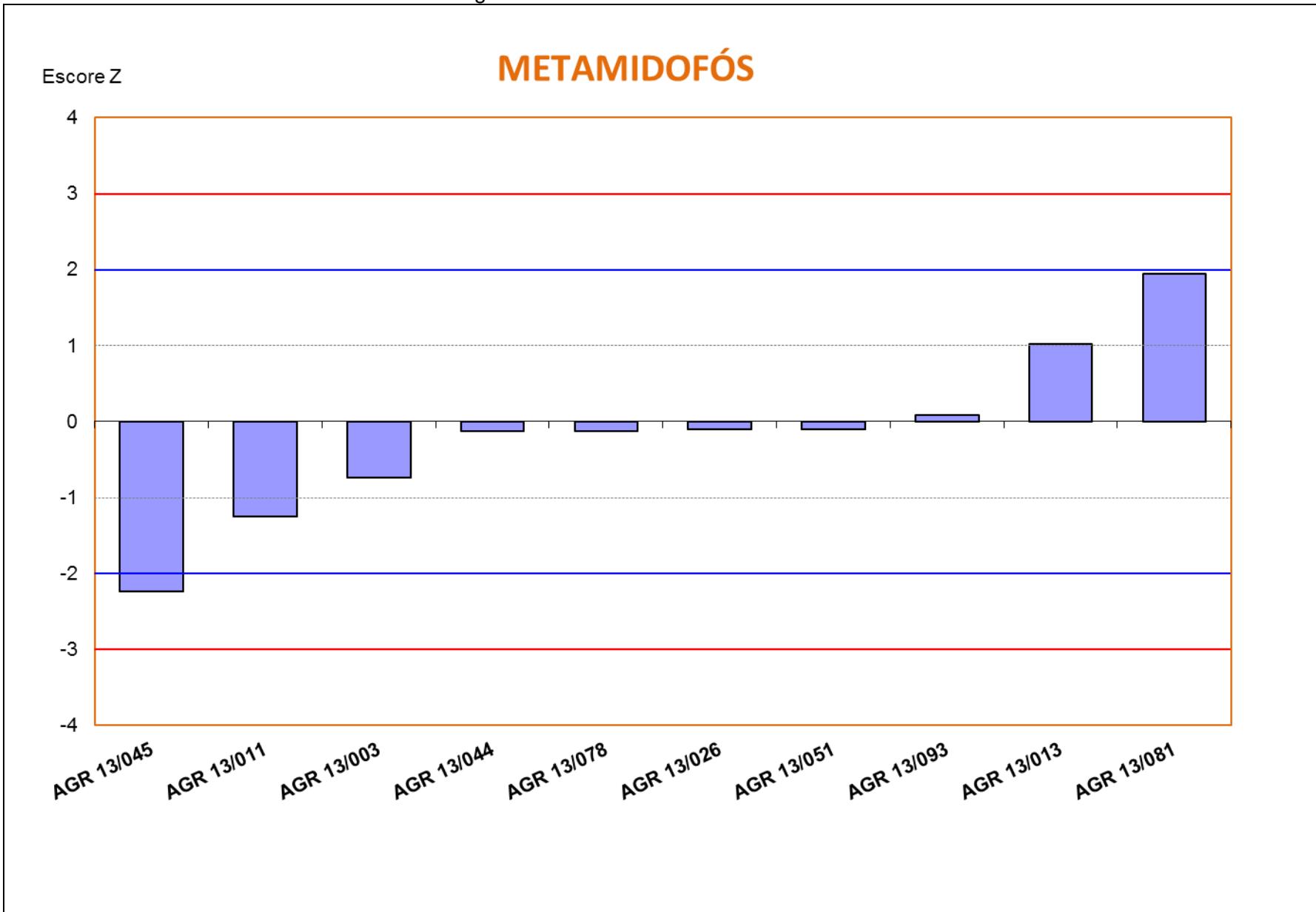
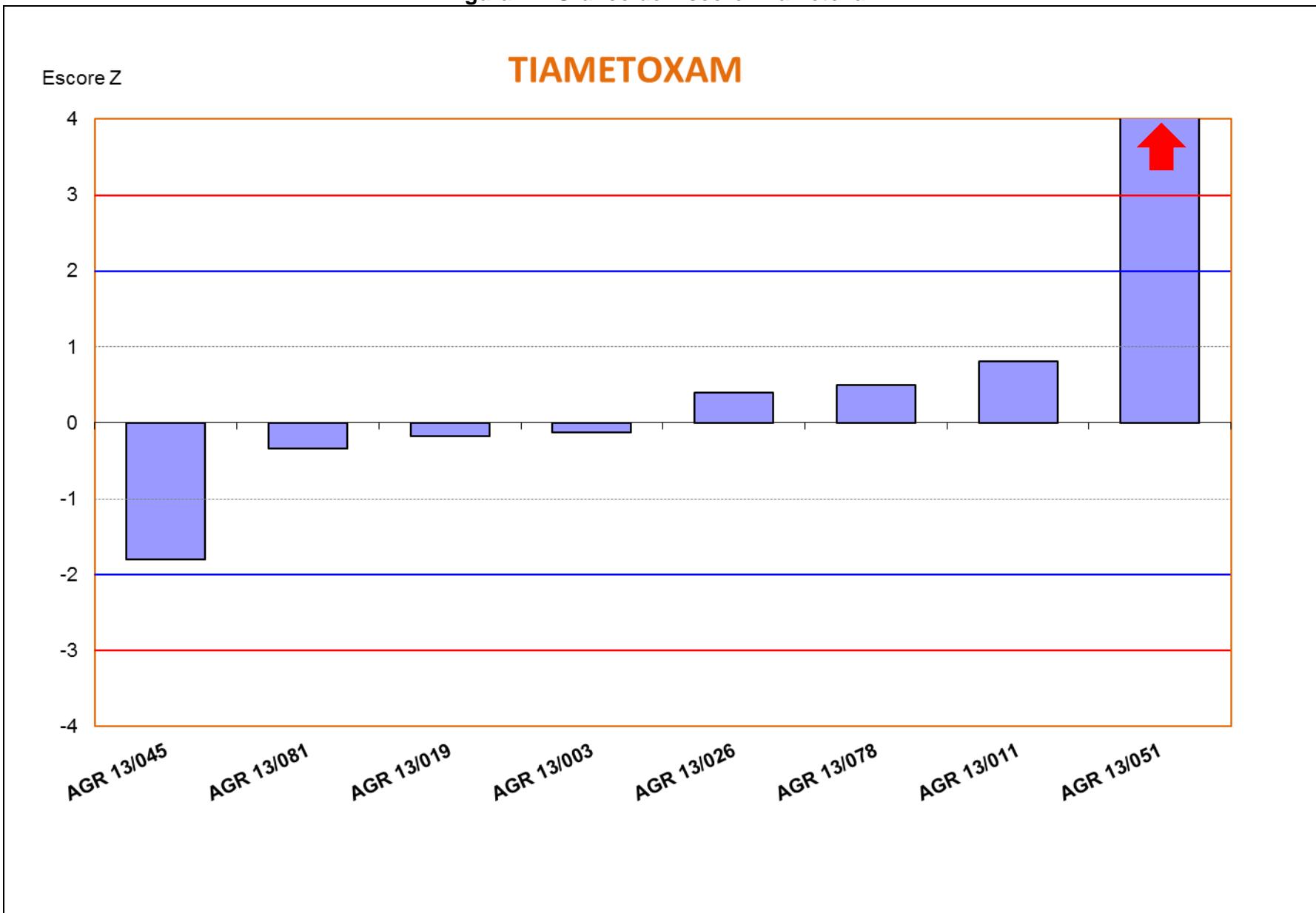


Figura 12: Gráfico de z-score: Tiametoxam



Somente um laboratório (**AGR 13/013**) informou a Não Detecção (ND) de alguns agrotóxicos que foram fortificados. Contudo, não apresentou limites de detecção ou quantificação para estes agrotóxicos que foram testados. Assim, mantendo o critério já adotado em rodadas anteriores os resultados do carbendazim e do flutriafol reportado pelo laboratório foram considerados **QUESTIONÁVEIS**.

Assim, de acordo com os resultados obtidos, três dos doze laboratórios participantes que enviaram resultados para os agrotóxicos avaliados neste EP obtiveram avaliações questionáveis ou insatisfatórias para, pelo menos, um agrotóxico analisado.

De um total de cinquenta e cinco resultados reportados, aproximadamente 89,1% foram considerados satisfatórios (quarenta e nove resultados), 7,3% foram considerados questionáveis (quatro resultados), e 3,6% insatisfatórios (dois resultados), percentuais consistentes com o obtido na rodada do ano de 2017⁵.

Lembramos que o [índice z](#) é apenas um indicativo do desempenho do laboratório, cabendo a cada laboratório fazer a sua interpretação e implementar, caso necessário, as ações corretivas.

7.5. Agrotóxicos que Não Tiveram Valor de Consenso

Não foi possível calcular o valor de consenso de dois agrotóxicos, oxicarboxina e tebufenosida. Sugere-se aos laboratórios que reportaram resultados dessa análise que realizem uma análise crítica levando em consideração não somente os seus pares como também os resultados encontrados pelo provedor nos estudos de homogeneidade e estabilidade.

7.6. Capacidade Analítica, Viabilidade Analítica e Frequência de Agrotóxicos Analisados

Neste EP foram avaliadas a Capacidade Analítica⁶ dos laboratórios participantes, a Viabilidade Analítica⁷ para a determinação dos agrotóxicos fortificados e a Frequência de Agrotóxicos testados.

A capacidade analítica de cada laboratório participante desta rodada do Ensaio de Proficiência foi determinada através da análise do percentual de agrotóxicos identificados⁸ por cada laboratório, multiplicado pelo percentual de resultados satisfatórios. Os dados obtidos são apresentados na [Tabela 10](#).

⁵ Ver relatório da rodada, AGR 12/17, em www.incqs.fiocruz.br/ep

⁶ 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 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 insatisfatório ou questionável.

⁷ 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 satisfatório.

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

⁸ Dentre os agrotóxicos fortificados no item de ensaio.

Tabela 12: Capacidade analítica (CA) dos laboratórios participantes desta rodada do EP

Código do laboratório	% de agrotóxicos analisados (a)	% de resultados satisfatórios (b)	CA = 10^{-4} a x b
AGR 13/003	83,3	100,0	0,83
AGR 13/008	16,7	100,0	0,17
AGR 13/011	100,0	100,0	1,00
AGR 13/013	66,7	50,0	0,33
AGR 13/019	83,3	100,0	0,83
AGR 13/026	100,0	100,0	1,00
AGR 13/044	66,7	100,0	0,67
AGR 13/045	83,3	80,0	0,67
AGR 13/051	83,3	40,0	0,33
AGR 13/078	83,3	100,0	0,83
AGR 13/081	100,0	100,0	1,00
AGR 13/093	50,0	100,0	0,50

Com base nos dados apresentados na [Tabela 10](#), observa-se que dos doze laboratórios participantes, três (25,0 %) atingiram índices CA de 1,00, outros três (25,0 %) atingiram índices CA de 0,83, dois (16,6 %) atingiram índice CA de 0,67, outro (8,3 %) atingiu índice CA de 0,50. Três laboratórios (25,0 %) índices CA inferiores à 0,50.

Com base nos dados apresentados na [Tabela 10](#), 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 11](#).

Tabela 13: Viabilidade Analítica (VA) na determinação dos agrotóxicos fortificados na amostra.

Agrotóxico	% de laboratórios que analisaram o agrotóxico (a)	% de resultados satisfatórios (b)	VA = 10^{-4} a x b
Acefato	66,7	100,0	0,67
Carbendazim	91,7	81,8	0,75
Flutriafol	83,3	80,0	0,67
Indoxacarbe	66,7	100,0	0,67
Metamidofós	83,3	90,0	0,75
Tiametoxam	66,7	87,5	0,58

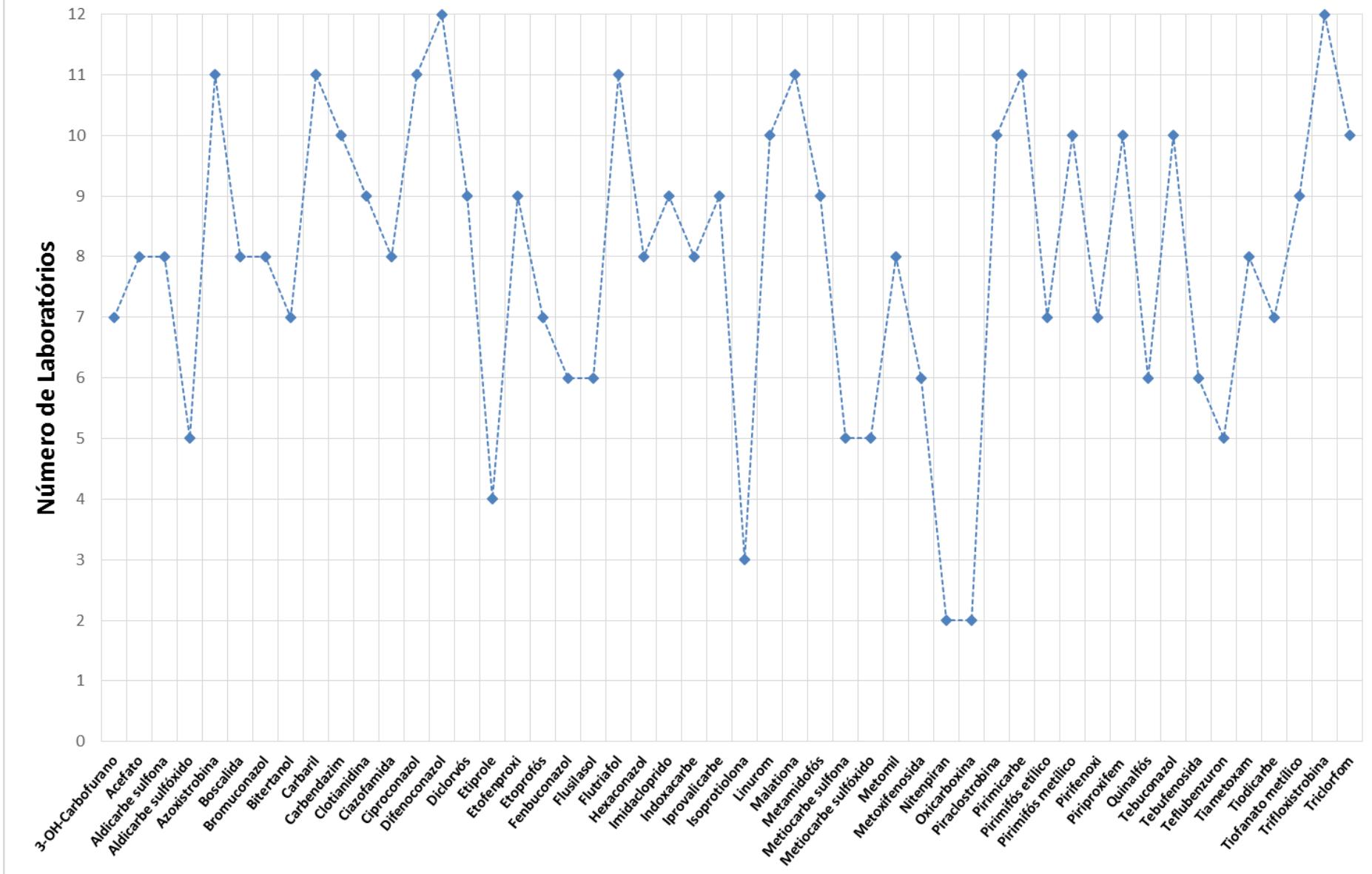
Os valores calculados de viabilidade analítica sugerem maiores esforços no desenvolvimento das metodologias analítica voltadas para a determinação de resíduos de acefato, indoxacarbe e tiametoxam em purê de Abobrinha, visto que a VA foi baixa devido ao baixo número de laboratórios que analisam estes agrotóxicos.

Ressalta-se que desde que este EP foi acreditado em 2011, é a primeira vez que um laboratório, **AGR 13/081**, realizou a análise de todos os agrotóxicos constantes da tabela informada no protocolo da rodada.

A [Figura 20](#) apresenta a frequência de agrotóxicos analisados em função do número total de laboratórios que enviaram resultados.

Figura 20: Frequência de análise de agrotóxicos pelos laboratórios participantes.

AGROTÓXICOS ANALISADOS PELOS LABORATORIOS



7.7. Agrotóxicos não Fortificados na Amostra, porém Encontrados pelos Laboratórios

Os Laboratórios **AGR 13/011**, **AGR 13/026** e **AGR 13/051** informaram a detecção do agrotóxico imidacloprido. Além deste agrotóxico, tiametoxam foi identificado pelos laboratórios **AGR 13/011**, **AGR 13/026** e **AGR 13/078**. Propamocarbe foi identificado pelos laboratórios **AGR 13/026** e **AGR 13/078** e clotianidina foi identificada pelo laboratório **AGR 13/026**.

7.8. Observações informada pelos Laboratórios

O Laboratório **AGR 13/008** informou que “Não utilizou-se vidraria na metodologia. Utilizou-se micropipetas calibradas rastreáveis pela RBC. UPLC-MS/MS não estava qualificado. GC-MS/MS estava”;

O Laboratório **AGR 13/011** informou que “Foram detectados na amostra não fortificada os seguintes analitos: Tiametoxam e imidacloprida. Ao serem detectados os picos cromatográficos desses analitos na amostra não fortificada do Ensaio de Proficiência, optou-se por quantificá-los em curva de calibração preparada com branco de abobrinha do próprio laboratório”;

O Laboratório **AGR 13/019** informou que “A faixa de curva é de 2.5 a 50ug/L equivalentes a 10 a 200ug/Kg”;

O Laboratório **AGR 13/045** informou que “O equipamento para homogeneização que faz parte deste método analítico validado é o Polytron PT 3100 - Kinemática. Porém, por este equipamento se encontrar temporariamente danificado. Este foi substituído pela mesa de agitação GFL (Germany) modelo 3016. O cromatógrafo GC-TQ-MS/MS apresentou problemas de funcionamento durante as análises das amostras do EP”; e

O Laboratório **AGR 13/078** informou que “1- Os valores de recuperação reportados são referentes aos valores obtidos na validação do método para a matriz de referência utilizada (manga por CLAE-EM/EM) “3 - Foi quantificado na amostra não fortificada o analito Tiametoxam na concentração de 11,63 µg/kg, como a curva de calibração foi preparada utilizando esta amostra não fortificada, o resultado do Tiametoxam reportado na amostra fortificada (34,70 µg/kg) foi calculado corrigindo o valor encontrado pelo valor da amostra não fortificada, conforme recomendação do procedimento padrão do laboratório para essas situações”....;

8. Conclusões e Comentários

A análise dos dados obtidos neste EP sugere:

- Quase 90% (89,1%) dos resultados reportados pelos laboratórios participantes (49 resultados) atingiu o valor de índice $z \leq |Z|$, dois laboratórios (16,6 %) reportaram resultados insatisfatórios ou questionáveis para pelo menos um agrotóxico, dentre os seis avaliados;
- A relativamente baixa viabilidade analítica apresentada para os agrotóxicos acefato, indoxacarbe e tiametoxam está relacionada ao pouco número de laboratórios que os analisam;

- A capacidade analítica individual dos participantes deste EP pode ser considerada muito boa, uma vez que dois terços (66,6 %) dos participantes obtiveram $CA \geq 0,67$;
- O baixo número de resultados para os agrotóxico tebufenosida e oxicarboxina não permitiu o cálculo do valor de consenso; e
- Para os laboratórios que obtiveram resultados insatisfatórios ou questionáveis, ações corretivas devem 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.

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

9. Confidencialidade

Os resultados deste EP são confidenciais, isto é, cada laboratório é identificado por código individual conhecido apenas pelos participantes da rodada e pela Coordenação. Os resultados obtidos poderão ser utilizados em publicações do provedor mantendo evidentemente a confidencialidade.

10. Modificações em Relação a Versão Anterior

Para o agrotóxico Tiametoxam, na [Tabela 6](#), foi corrigido o valor da incerteza do Valor Designado de 4,2 para 2,4. Este erro não afeta os cálculos pois foi somente um erro de transcrição na elaboração do relatório.

No título da [Tabela 7](#) foi excluído a referência à recuperação e todos os valores deste parâmetro, foram colocados de uma mesma cor na referida tabela.

O segundo parágrafo do [item 7.3.2](#) foi totalmente reescrito para não gerar dúvidas a respeito dos critérios **ESTABELECIDOS PELO PROVEDOR** para a melhor obtenção do valor designado e que não estão, necessariamente, relacionados a expressão dos resultados por parte dos laboratórios participantes. Uma nota foi adicionada a este parágrafo com subsequente renumeração das notas seguintes.

11. Referências Bibliográficas

ABNT ISO/IEC 17025. Requisitos Gerais para a Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração, **2017**.

ABNT ISO/IEC 17043. Avaliação de Conformidade — Requisitos Gerais Para Ensaios de Proficiência, **2011**.

ABNT ISO GUIA 35 – Materiais de Referência – Princípios Gerais e Estatísticos para Certificação. **2012**.

CODEX ALIMENTARIUS. *Guidelines on Good Laboratory Practice in Residue Analysis*: CAC/GL 40-1993, Rev. 1-2003. Rome: FAO/WHO Joint Publications, **2003**.

DG-SANTE, European Comission, Guidance Document on Analytical Quality Control and Validation Procedures For Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. Document N°. SANTE/11813/2017, 01/01/2018, 1-42.

Horwitz, W; Albert, R; “The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision”; *J. Assoc. off AOAC International.*; 89(4); 1095-1109; **2006**.

Horwitz, W; Kamps, L.R; Boyer, K.W; “Quality Assurance in the Analysis of Foods for Trace Constituents”; *J. Assoc. off Anal. Chem.*; 63(6); 1344-1354; **1980**.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados ([VIM 2012](#)). Edição Luso-Brasileira. Rio de Janeiro, **2012**.

International Organization for Standardization – ISO 13528 - Statistical Methods for use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons. **2015**.

The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 78, N°. 1, pp. 145–196, **2006**.

Thompson, M. Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing. ([DOI: 10.1039/b000282h](https://doi.org/10.1039/b000282h)) *Analyst*, 125, 385-386, **2000**.

12. Laboratórios Participantes

A lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação do Programa está apresentada na [Tabela 12](#).

Tabela 12: Laboratórios participantes da 13^a Rodada do Ensaio de Proficiência para Determinação de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros – Matriz Abobrinha.

Instituição
Agrosafety Monitoramento Agrícola
Fundação Ezequiel Dias – FUNED Laboratório de Resíduos de Pesticidas
Intecso Soluções e Inovações em Agronegócio
Laboratório Central de Saúde Pública - LACEN – GO – SES Seção de Toxicologia
Laboratório de Resíduos de Pesticidas - IB
Laboratório Nacional Agropecuário em Goiás – LANAGRO-GO Resíduos e Contaminantes em Alimentos
LABTOX
NFS Bioensaios – Prestação de Serviços de Análises e Certificação Ltda.
Seção Contaminantes/Lacen/CEVS/SES/RS
Serviço de Resíduos e Contaminantes – Lacen-PR
UFSM – Centro Pesquisa e Na. Resíduos e Contam(CEPARC)
Universidade Federal de Santa Maria – LARP

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

Anexo A – Homogeneidade Segundo a Norma ISO 13528

Primeiramente, seleciona-se aleatoriamente um número g (onde $g \geq 10$) de amostras do lote de itens de ensaio preparado. Retiram-se duas porções de teste de cada item de ensaio e realizam-se as análises de todas as porções ($2g$) de forma aleatória, completando-se todas as séries de medição sob condições de repetitividade.

Calcula-se a média, $x_{t..}$, entre as duas porções de teste ($x_{t,1}$ e $x_{t,2}$), para cada amostra, e em seguida, calcula-se a média geral, \bar{X} , definida como a média das médias de cada amostra. A partir destes valores, calcula-se o desvio padrão das médias das amostras, s_x , conforme a Eq. 1 e as diferenças entre as porções de teste, w_t , também para cada amostra, a partir da Eq. 2.

$$s_x = \sqrt{\sum (x_{t..} - \bar{X})^2 / (g-1)} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$w_t = |x_{t,1} - x_{t,2}| \quad (\text{Eq. 2})$$

A partir dos valores definidos acima, calcula-se o desvio padrão dentro das amostras s_w e o desvio padrão entre as amostras s_s , conforme as Eq. 3 e 4, a seguir:

$$s_w = \sqrt{\sum w_t^2 / (2g)} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$s_s = \sqrt{s_x^2 - (s_w^2 / 2)} \quad (\text{Eq. 4})$$

As amostras podem ser consideradas adequadamente homogêneas para este ensaio de proficiência, se for atendido o critério definido na Eq. 5:

$$S_s \leq 0,3\sigma_H \quad (\text{Eq. 5})$$

onde, σ_H é o desvio padrão alvo, obtido através da equação de *Horwitz* (4.3.3), da concentração média para cada agrotóxico no estudo de homogeneidade.

Caso este critério não seja alcançado, a norma ISO 13528 permite ainda a inclusão da variação existente entre as amostras, no desvio padrão para avaliação de proficiência, conforme a Eq. 6:

$$\sigma_M = \sqrt{\sigma_H^2 + S_s^2} \quad (\text{Eq. 6})$$

Esta inclusão permite que possíveis variações na homogeneidade entre os itens de ensaio com relação aos valores de concentração, não influenciem diretamente na avaliação de desempenho do laboratório participante do EP. Contudo, inicialmente deve ser verificada a possibilidade de melhorias no processo de preparo das amostras.

Anexo B – Valor Designado Segundo a Norma ISO 13528

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. Neste EP, somente o valor designado foi calculado através da análise robusta, sendo o desvio padrão estimado através das equações derivadas do modelo geral de *Horwitz* (4.3.3).

Inicialmente, todos os valores objetos da análise (valores enviados pelos laboratórios participantes) foram colocados em ordem crescente. A seguir, foram calculados os valores da mediana de x_i (x^*) e do desvio padrão (s^*), conforme as Eq. 1 e 2.

$$x^* = \text{mediana de } x_i \quad (\text{Eq. 1})$$

$$s^* = 1,483 \times \text{med} |x_i - x^*| \quad (\text{Eq. 2})$$

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

Em seguida, foi calculado o valor de F_i , segundo a Eq. 3, 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 Eq. 4 e 5.

$$F_i = 1,5s^* \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{Novo Valor Superior} = x^* + F_i \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\text{Novo Valor Inferior} = x^* - F_i \quad (\text{Eq. 5})$$

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^*)⁹ e do desvio padrão (s) dos novos valores encontrados, e a seguir calculou-se o novo desvio padrão robusto (s^*)¹⁰. O novo valor de s^* foi calculado pela Eq. 6:

$$S^* = 1,134s \quad (\text{Eq. 6})$$

⁹ 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.

¹⁰ 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.

Em seguida, calculou-se novamente o valor de F_i , os novos valores superiores e inferiores, conforme descrito, respectivamente, nas Eq. 3, 4 e 5, 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.

Para a incerteza do valor designado descrito, será adotada a fórmula apresentada no item 7.7.3 da norma ISO 13528, específica para valores designados obtidos a partir do algoritmo A. A incerteza padrão será calculada pela Eq. 7:

$$u_{x^*} = 1,25 \times s^* / \sqrt{p} \quad (\text{Eq. 7})$$

Onde, s^* é o desvio padrão robusto e p é o número de laboratórios



FIOCRUZ - Fundação Oswaldo Cruz

INCQS - Instituto Nacional de Controle da Qualidade em Saúde

Av. Brasil 4365 • Manguinhos • CEP 21040 900

Rio de Janeiro•RJ•Brasil

www.incqs.fiocruz.br