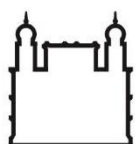


**Ensaio de Proficiência em Produtos
Sujeitos ao Regime de Vigilância Sanitária
(EP/INCQS)**

**Ensaio de Proficiência para Determinação de
Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros
15ª Rodada – Matriz Laranja**

Rodada EP AGR 15/21



Ministério da Saúde
FIOCRUZ
Fundação Oswaldo Cruz





Ensaio de Proficiência para Determinação de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros 15ª Rodada – Matriz Laranja

RELATÓRIO FINAL

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

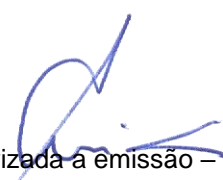
Margarita Corrales – Secretaria *ex officio* da RILAA (*ad hoc*)

- 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 da polpa de laranja	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	5
4.1. Resultados das Medições dos Laboratórios.....	5
4.2. Estabelecimento dos Valores Designados.....	6
4.3. Análise Estatística.....	6
4.3.1. Avaliação da Estabilidade dos Itens de Ensaio.....	6
4.3.2. Avaliação da Homogeneidade dos Itens de Ensaio.....	6
4.3.3. Desvio Padrão para Avaliação de Proficiência	6
4.3.4. Índices z e z'	7
4.3.5. Análise Robusta.....	7
5. Resultados da Avaliação da Homogeneidade e Estabilidade dos Itens de Ensaio	7
6. Atribuição dos Valores Designados	8
7. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes	9
7.1. Laboratórios Participantes	9
7.2. Resultados dos Laboratórios Participantes.....	9
7.3. Considerações Sobre os Métodos de Análise	13
7.3.1. Método de Análise do Laboratório de Resíduos de Agrotóxico do INCQS	13
7.3.2. Parâmetros da Quantificação.....	13
7.3.3. Método de Extração e <i>Clean-up</i>	13
7.3.4. Materiais de Referência/ Padrões Utilizados.....	13
7.4. Cálculo do Índice z	14
7.5. Agrotóxicos que Não Tiveram Valor de Consenso	22
7.6. Capacidade Analítica, Viabilidade Analítica e Frequência de Agrotóxicos Analisados	22
7.7. Agrotóxicos não Fortificados na Amostra, porém Encontrados pelos Laboratórios	31
7.8. Observações Relevantes Informadas pelos Laboratórios	31
8. Conclusões e Comentários	31
9. Confidencialidade	31
10. Modificações em Relação a Versão Anterior.....	32
11. Referências Bibliográficas.....	32
12. Laboratórios Participantes	33
Anexo A – Homogeneidade Segundo a Norma ISO 13528.....	34
Anexo B – Valor Designado Segundo a Norma ISO 13528	35
Anexo C – Lista de Possíveis Agrotóxicos (Total 319).....	37

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 a 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 de 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 a maior competitividade da agroindústria nacional, o INCQS promoveu o Ensaio de Proficiência para Determinação de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros, 15ª Rodada – Matriz Laranja, 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 polpa de laranja. Este EP também poderá contribuir para:

- Identificar e quantificar os agrotóxicos presentes em polpa de laranja usando 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. As análises dos itens de ensaio para as avaliações de homogeneidade e estabilidade foram realizadas segundo os requisitos da norma [ABNT ISO/IEC 17025](#) para a análise de resíduos de agrotóxicos em hortifrutigranjeiros.

3.1. Escolha da Matriz

A laranja foi escolhida por ser um hortifrutigranjeiro de uso e produção nacional e ainda não ter sido incluída pela COR em nenhum EP da área de resíduos de agrotóxicos.

3.2. Preparo da polpa de laranja

As amostras de laranja foram adquiridas e avaliadas quanto à viabilidade de uso para a fortificação com os agrotóxicos selecionados para o estudo. Buscou-se uma matriz a mais isenta possível da presença de agrotóxicos.

As amostras foram cortadas, trituradas em liquidificador e parte da polpa assim produzida, após homogeneização, foi separada e congelada para ser utilizada como amostra não fortificada. A polpa restante foi fortificada com os agrotóxicos selecionados ([Tabela 1](#)), homogeneizado e dividido em alíquotas de 45 g ± 5 g, as quais foram transferidas para frascos de vidro com tampa de rosca, previamente rotulados. Cada frasco contendo a polpa passou a representar um item de ensaio e foram armazenados em *freezer* (< -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 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 e concentrações teóricas de agrotóxicos utilizados no preparo das soluções.

Agrotóxicos [Concentração] $\mu\text{g kg}^{-1}(\text{ng g}^{-1})$		
2,4 D-ácido [45,6]	Carbofurano [65,9]	Imazalil [162,3]
Acefato [80,3]	Carbosulfano [74,8]	Imidacloprido [83,2]
Azoxistrobina [63,9]	Cipermetrina [65,2]	Piraclostrobina [59,9]
Carbendazim [49,5]	Diflubenzuron [66,8]	Tebuconazol [35,5]

3.4. Faixa de Valores Esperados

As concentrações nominais teóricas finais dos agrotóxicos adicionados à polpa de laranja estão apresentadas na [Tabela 1](#).

Lembramos que os agrotóxicos foram adicionados em uma matriz e que a perda/diminuição dos valores teóricos é esperada para algumas substâncias, **não sendo este o valor designado** para o Ensaio de Proficiência.

3.5. Homogeneidade e Estabilidade dos Itens de Ensaio

Foram separados aleatoriamente cinco itens de ensaio representativos do conjunto preparado para o teste de homogeneidade. A amostra de polpa de laranja de cada item de ensaio foi dividida em duas partes e analisadas de forma independente.

Para o estudo de estabilidade, os itens de ensaio contendo a polpa de laranja reservados para este estudo, foram avaliados em sete 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 no [item 5](#) deste relatório.

3.6. Envio dos Itens de Ensaio

Para cada [laboratório inscrito](#) na 15ª Rodada do Ensaio de Proficiência para Determinação de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros – Matriz Laranja foram enviados dois itens de ensaio contendo, cada um, cerca de $45 \pm 5\text{g}$ da polpa de laranja congelada: um frasco com amostra não fortificada (isenta dos agrotóxicos adicionados) e um outro com amostra fortificada.

Os frascos foram armazenados em *freezer* ($< -10\text{ }^{\circ}\text{C}$) 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.

O envio aos laboratórios estrangeiros foi realizado pela Rede Interamericana de Laboratórios de Análise de Alimentos – RILAA e ocorreu de forma a garantir a integridade do item de ensaio.

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.

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 $\mu\text{g kg}^{-1}(\text{ng g}^{-1})$, os

¹ Início em 17/08/2021 e término em 19/10/2021.

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 solicitadas.

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 pelo SANTE²** (2020) 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. Avaliação da Estabilidade dos Itens de Ensaio

A análise de resíduos foi empregada para avaliar a estabilidade das amostras de polpa de laranja em relação aos valores das concentrações dos agrotóxicos utilizados neste EP. Assim, foram estimadas as variâncias dos valores utilizados na regressão linear, observando-se se estes apresentavam alguma tendência. Isto foi realizado utilizando a ferramenta estatística de análise de variância (ANOVA), seguindo o recomendado na [ABNT ISO GUIA 35](#). 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 e instabilidade das amostras, no desvio padrão de avaliação de proficiência ([Horwitz](#)) caso estas não se mostrem suficientemente homogêneas ou estáveis. 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](#), onde a precisão interlaboratorial é avaliada em termos de um desvio

² Recuperação na faixa de 70-120%

padrão de reprodutibilidade (Equação 1), onde: σ_H é o desvio padrão de *Horwitz* e c é o nível de concentração expresso em fração mássica.

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

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

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

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

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

4.3.4. Índices z e 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*.

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

Para os agrotóxicos em que a incerteza do valor designado, ou a da não homogeneidade ou a da instabilidade, se fizeram presentes em níveis aceitáveis, foi calculado o índice z' (*z'-score*), Equação 6.

$$z' = \frac{x_i - x^*}{\sigma'_H} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde σ'_H representa o desvio padrão de *Horwitz* acrescido de uma componente de incerteza.

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

$ z \text{ ou } z' \leq 2$	Resultado satisfatório
$2 < z \text{ ou } z' < 3$	Resultado questionável
$ z \text{ ou } 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 ABNT ISO/IEC 17043. O procedimento adotado no cálculo do valor designado e de sua incerteza é descrito no Anexo B deste relatório.

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

A Tabela 2 apresenta os resultados das avaliações de homogeneidade e de estabilidade para os agrotóxicos deste Ensaio de Proficiência.

Tabela 2: Sumário dos resultados da homogeneidade e da estabilidade

Agrotóxico	Suficientemente homogêneo	u_{ss} (%)	Suficientemente estável	u_e (%)
2,4 D-ácido	Sim	3,4	Sim	20,0
Acefato	Sim	1,0	Sim	6,1
Azoxistrobina	Sim	4,1	Sim	9,9
Carbendazim	Sim	4,4	Sim	5,4
Carbofurano	Sim	2,2	Sim	5,7
Carbosulfano	Sim	5,7	Sim	14,3
Cipermetrina	Sim	5,8	Sim	14,3
Diflubenzuron	Não	7,0	Sim	16,6
Imazalil	Sim	3,7	Sim	8,7
Imidacloprido	Sim	1,3	Sim	6,8
Piraclostrobina	Sim	6,4	Não	15,0
Tebuconazol	Sim	5,8	Sim	25,1

Observamos que a Diflubenzuron não se mostrou suficientemente homogêneo, com incerteza da homogeneidade (u_{ss}) relativamente baixa e a Piraclostrobina não se mostrou suficientemente estável pela análise de regressão, com incerteza relativamente alta. Deste modo, a COR ponderou que os mesmos, a princípio, podem ser considerados para a avaliação quantitativa dos laboratórios desde que seja levado em consideração a não homogeneidade e a instabilidade.

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 da determinação dos valores designados e dos desvios padrões de [Horwitz](#), estão apresentados na [Tabela 3](#). Somente três laboratórios informaram a quantificação do agrotóxico 2,4 D-ácido e dois laboratórios o do agrotóxico Carbosulfano dentro dos parâmetros estipulados pela COR para utilização na determinação do valor designado, isto é, seis resultados válidos, **não sendo possível assim o cálculo dos valores designados para estas duas substâncias**.

Tabela 3: Valores designados, resultados válidos (n), desvio padrão robusto (s^*), incerteza padrão dos valores designados (u_c), desvios padrão de [Horwitz](#) (σ_H), desvio padrão para avaliação e razão de [Horwitz](#), todos em $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Agrotóxico	Valor Designado	n	s^*	u_c (VD)	U (VD)	Desvio Padrão (σ_H)	Desvio Padrão para a Avaliação ⁽¹⁾	HorRat ⁽²⁾ (s^*/σ_H)
Acefato	81,6	9	11,4	4,7	11	18,0	18,0	0,63
Azoxistrobina	56,3	15	11,2	3,6	7,9	12,4	12,4	0,90
Carbendazim	42,5	13	18,7	6,5	14	9,4	11,4	2,00
Carbofurano	63,8	13	17,9	6,2	14	14,0	15,3	1,27
Cipermetrina	52,6	7	13,1	6,2	16	11,6	13,1	1,13
Diflubenzuron	47,7	7	5,1	2,4	6,1	10,5	11,1	0,49
Imazalil	113	13	37,4	13	29	25	28	1,51
Imidacloprido	78,9	11	12,5	4,7	11	17,4	17,4	0,72
Piraclostrobina	39,8	10	19,3	7,6	18	8,8	11,6	2,21
Tebuconazol	27,9	15	10,3	3,3	7,3	6,1	7,0	1,67

(1) O desvio padrão para a avaliação pode ser tanto o de Horwitz, σ_H , como o de Horwitz modificado, σ'_H ;

(2) Parâmetro associado à qualidade da obtenção do valor designado do ensaio de proficiência. Para maiores informações, ver [Horwitz e Albert \(2006\)](#).

As incertezas combinadas (u_c) do valor designado dos seguintes agrotóxicos foram somadas quadraticamente ao desvio padrão de *Horwitz* pois não atendiam ao critério de serem menor que $0,3\sigma_H$: Carbendazim, Carbofurano, Cipermetrina, Imazalil, Piraclostrobina e Tebuconazol. Para o agrotóxico Diflubenzuron, foi somado ao desvio padrão de *Horwitz* a incerteza da não homogeneidade. Excetuando-se o Acefato, a Azoxistrobina e o Imidacloprido onde não foi necessário adicionar ao desvio-padrão de *Horwitz* nenhuma outra componente de incerteza, e por consequência foi calculado o índice z, para todos os outros agrotóxicos a avaliação foi realizada pelo índice z'.

7. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes

7.1. Laboratórios Participantes

Vinte e três laboratórios se inscreveram na 15ª Rodada do Programa de Ensaio de Proficiência para a Determinação de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros – Matriz Laranja. [Dezenove](#) laboratórios inscritos (participantes) enviaram os resultados no prazo proposto.

Dos laboratórios participantes, dez (52,6 %) são acreditados na norma [ABNT NBR ISO/IEC 17025](#) na análise de resíduos de agrotóxicos. Três laboratórios (15,8 %) não tinham a metodologia validada e dois laboratórios (10,5 %) não prestaram informações sobre as metodologias. Dentre os laboratórios nacionais que informaram do recebimento dos itens de ensaio, todos receberam dentro do prazo de 72h estabelecido no protocolo e, nos que ocorreram problemas, foram enviados novos itens que chegaram em condições adequadas de uso.

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 4](#) 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.

Tabela 4: Resultados por agrotóxico ($\mu\text{g kg}^{-1}$), Técnicas cromatográficas (Técnica), Detector, Recuperação (%), Limite Detecção (LD; $\mu\text{g kg}^{-1}$) e Limite Quantificação (LQ; $\mu\text{g kg}^{-1}$); **ND** = Não detectado, **NI** = Não informado e **NT** = Não testado.

Código	2,4 D-ácido						Acefato					
	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ
AGR 15/012	NT	-	-	-	-	-	23,8	HPLC	MS-MS	47	3	5,0
AGR 15/013	9,253	LC	MS-MS	100,076	16,7	50	92,872	LC	MS-MS	100,119	3,3	10
AGR 15/017	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/019	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/020	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/022	390	LC	MS-MS	-	3	10	40	LC	MS-MS	-	3	10
AGR 15/028	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/033	NT	-	-	-	-	-	89,8	HPLC	MS-MS	90	5	10
AGR 15/041	NT	-	-	-	-	-	133,4	HPLC	MS-MS	118	5	10
AGR 15/045	35	UPLC	MS-MS	98,4	8	10	67,9	UPLC	MS-MS	71,3	8	10
AGR 15/050	ND	UPLC	MS-MS	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/061	NT	-	-	-	-	-	78,3	UPLC	MS-MS	88,6	3,78	10
AGR 15/072	NT	-	-	-	-	-	72,4	LC	MS-MS	90,7	0,6	1
AGR 15/078	29,14	LC	MS-MS	71,65	0,277	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/079	ND	UPLC	MS-MS	105	25	50	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/088	NT	-	-	-	-	-	77,89	UPLC	MS-MS	91,7	0,93	2,95
AGR 15/089	NT	-	-	-	-	-	77,9	LC	MS-MS	92,06	3,33	10
AGR 15/091	NT	-	-	-	-	-	79,0	LC	MS-MS	86,3	5,0	17,0
AGR 15/093	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-

Código	Azoxistrobina						Carbendazim					
	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ
AGR 15/012	18,8	HPLC	MS-MS	51,2	2,5	5	34,6	HPLC	MS-MS	91	3	5
AGR 15/013	55,6	LC	MS-MS	100,167	3,3	10	28,39	LC	MS-MS	100,034	3,3	10
AGR 15/017	100	GC	MS	104	5	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/019	30	HPLC	MS-MS	70	1	2,6	20	HPLC	MS-MS	77	0,2	1
AGR 15/020	61,23	HPLC	HRMS	78,23	5	10	66,54	HPLC	HRMS	90,66	5	10
AGR 15/022	70	LC	MS-MS	-	3	10	410	LC	MS-MS	-	3	10
AGR 15/028	42,3	HPLC	MS-MS	93,6	10	3	25,9	HPLC	MS-MS	89,4	10	3
AGR 15/033	62,5	HPLC	MS-MS	101	5	10	40,0	HPLC	MS-MS	88	5	10
AGR 15/041	58,3	HPLC	MS-MS	96,8	5	10	101,9	HPLC	MS-MS	78	5	10
AGR 15/045	49,8	UPLC	MS-MS	80,8	8	10	35,8	UPLC	MS-MS	76,7	8	10
AGR 15/050	64,61	UPLC	MS-MS	-	10	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/061	64,12	UPLC	MS-MS	102,2	2,45	10	38,65	UPLC	MS-MS	101,4	3,56	10
AGR 15/072	66,1	LC	MS-MS	93,4	0,6	1	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/078	49,26	LC	MS-MS	70,41	0,088	10	31,57	LC	MS-MS	67,98	0,435	10
AGR 15/079	66	UPLC	MS-MS	108	2	10	100	UPLC	MS-MS	99	5	10
AGR 15/088	59,76	UPLC	MS-MS	98,5	0,52	1,64	45,24	UPLC	MS-MS	99	0,78	2,47
AGR 15/089	43,36	LC	MS-MS	87,32	3,33	10	37,65	LC	MS-MS	80,83	3,33	10
AGR 15/091	52,9	GC	MS-MS	94,1	5,0	17,0	39,3	LC	MS-MS	87,3	1,0	3,3
AGR 15/093	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-

Código	Carbofurano						Carbosulfano					
	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ
AGR 15/012	36,3	HPLC	MS-MS	91,5	2,5	5	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/013	48,306	LC	MS-MS	100,446	3,3	10	ND	-	-	ND	3,3	10
AGR 15/017	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/019	40	HPLC	MS-MS	83	1	2,1	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/020	74,00	HPLC	HRMS	90,91	5	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/022	250	LC	MS-MS	-	3	10	50	LC	MS-MS	-	3	10
AGR 15/028	48,2	HPLC	MS-MS	81,5	10	3	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/033	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/041	90,3	HPLC	MS-MS	100	5	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/045	70,4	UPLC	MS-MS	79,9	8	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/050	ND	UPLC	MS-MS	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/061	68,1	UPLC	MS-MS	106,5	4	10	63,73	UPLC	MS-MS	75,6	1,72	10
AGR 15/072	66,9	LC	MS-MS	94,7	1	1	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/078	64,21	LC	MS-MS	96,60	0,01	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/079	72	UPLC	MS-MS	87	5	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/088	73,18	UPLC	MS-MS	98,1	0,98	3,12	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/089	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/091	77,2	LC	MS-MS	98,4	1,0	3,3	39	GC	MS-MS	38,5	10,0	33,0
AGR 15/093	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-

Código	Cipermetrina						Diflubenzuron					
	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ
AGR 15/012	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/013	59,1	GC	MS-MS	118,32	3,3	10	45,872	LC	MS-MS	100,187	3,3	10
AGR 15/017	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/019	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/020	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/022	100	LC	MS-MS	-	3	10	240	LC	MS-MS	-	3	10
AGR 15/028	58,4	HPLC	MS-MS	104	10	3	48,8	HPLC	MS-MS	73,5	10	3
AGR 15/033	16,0	HPLC	MS-MS	93	5	10	50,0	HPLC	MS-MS	98	5	10
AGR 15/041	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/045	43,8	UPLC	MS-MS	78,6	8	10	38,3	UPLC	MS-MS	80,7	8	10
AGR 15/050	ND	UPLC	MS-MS	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/061	67,2	UPLC	MS-MS	105,7	2,91	10	47,63	UPLC	MS-MS	94,2	3,16	10
AGR 15/072	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/078	ND	LC	MS-MS	-	-	-	46,35	LC	MS-MS	88,94	0,07	10
AGR 15/079	58	UPLC	MS-MS	77	25	50	63	UPLC	MS-MS	96	5	20
AGR 15/088	NT	-	-	-	-	-	NI	-	-	-	-	-
AGR 15/089	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/091	48,5	GC	MS-MS	92,5	5,0	17,0	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/093	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-

Código	Imazalil						Imidacloprido					
	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ
AGR 15/012	69,9	HPLC	MS-MS	75,6	2,5	5	21,9	HPLC	MS-MS	40,1	3	5
AGR 15/013	115,389	LC	MS-MS	100,234	3,3	10	78,996	LC	MS-MS	101,283	3,3	10
AGR 15/017	190	GC	MS	120	10	20	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/019	NT	-	-	-	-	-	60	HPLC	MS-MS	96	1	4,9
AGR 15/020	149,98	HPLC	HRMS	81,62	5	10	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/022	ND	LC	MS-MS	-	3	10	80	LC	MS-MS	-	3	10
AGR 15/028	84,6	HPLC	MS-MS	81	10	3	77,7	HPLC	MS-MS	120	10	3
AGR 15/033	121,0	HPLC	MS-MS	81	5	10	101,3	HPLC	MS-MS	107	5	10
AGR 15/041	NT	-	-	-	-	-	94,7	HPLC	MS-MS	98	10	20
AGR 15/045	53,6	UPLC	MS-MS	76,5	8	10	77,8	UPLC	MS-MS	79,9	8	10
AGR 15/050	114,09	UPLC	MS-MS	-	1	1	ND	UPLC	MS-MS	-	-	-
AGR 15/061	142,15	UPLC	MS-MS	94	2,79	10	82,73	UPLC	MS-MS	98,27	2,83	10
AGR 15/072	140,6	LC	MS-MS	105,8	0,6	1	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/078	114,40	LC	MS-MS	74,00	0,18	10	67,20	LC	MS-MS	96,89	0,06	10
AGR 15/079	123	UPLC	MS-MS	87	25	50	84	UPLC	MS-MS	80	5	10
AGR 15/088	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/089	92,45	LC	MS-MS	83,79	3,33	10	70,12	LC	MS-MS	81,09	3,33	10
AGR 15/091	89,8	GC	MS-MS	97,2	5,0	17,0	77,3	LC	MS-MS	95,2	2,0	7,0
AGR 15/093	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-

Código	Piraclostrobina						Tebuconazol					
	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ	Res.	Téc.	Det.	Rec.	LD	LQ
AGR 15/012	22,3	HPLC	MS-MS	71,6	2,5	5	13	HPLC	MS-MS	75	3	5
AGR 15/013	14,762	LC	MS-MS	104,837	3,3	10	41,648	LC	MS-MS	100,263	3,3	10
AGR 15/017	NT	-	-	-	-	-	50	GC	MS	112	5	10
AGR 15/019	NT	-	-	-	-	-	20	HPLC	MS-MS	96	1	4
AGR 15/020	NT	-	-	-	-	-	23,16	HPLC	HRMS	70,34	5	10
AGR 15/022	50	LC	MS-MS	-	3	10	30	LC	MS-MS	-	3	10
AGR 15/028	43,8	HPLC	MS-MS	70	10	3	25,8	HPLC	MS-MS	70	10	3
AGR 15/033	56,8	HPLC	MS-MS	108	5	10	36,8	HPLC	MS-MS	110	5	10
AGR 15/041	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-
AGR 15/045	21,3	UPLC	MS-MS	82,4	8	10	29,7	UPLC	MS-MS	79,1	8	10
AGR 15/050	7,23	UPLC	MS-MS	-	1	1	ND		MS-MS	-	-	-
AGR 15/061	62,8	UPLC	MS-MS	101,8	2,21	10	34,85	UPLC	MS-MS	107,2	3,17	10
AGR 15/072	44,0	LC	MS-MS	72,8	0,6	1	27,06	LC	MS-MS	73,3	0,6	1
AGR 15/078	46,18	LC	MS-MS	69,65	0,04	10	30,56	LC	MS-MS	71,11	0,30	10
AGR 15/079	63	UPLC	MS-MS	96	5	10	29	UPLC	MS-MS	92	5	10
AGR 15/088	51,74	UPLC	MS-MS	70	2,56	8,13	30,46	UPLC	MS-MS	90,7	1,55	4,93
AGR 15/089	27,21	LC	MS-MS	95,16	3,33	10	14,32	LC	MS-MS	91,45	3,33	10
AGR 15/091	53,6	GC	MS-MS	93,6	5,0	17,0	19,2	GC	MS-MS	96,0	5,0	17,0
AGR 15/093	NT	-	-	-	-	-	NT	-	-	-	-	-

Em azul, os resultados utilizados na determinação do valor designado; Em vermelho, as recuperações fora dos parâmetros do provedor; LC = Liquid Chromatography; GC = Gas Chromatography; HPLC = High Performance Liquid Chromatography; UPLC = Ultra-high Performance Liquid Chromatography; MS = Mass Spectrometry e HRMS = High Resolution Mass Spectrometry.

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.

De acordo com os limites de nossa metodologia, nenhum dos agrotóxicos listados no [Anexo C](#) deste relatório foi detectado no item de ensaio não fortificado.

7.3.2. Parâmetros da Quantificação

A [Tabela 5](#) apresenta alguns parâmetros reportados pelos laboratórios para a quantificação dos agrotóxicos presentes no EP.

Tabela 5: Métodos de extração utilizados

Código do laboratório	Padronização Interna (PI) ou Padronização Externa (PE)	Curva de Calibração (CC) ou <i>Single Point</i> (SP)	Matriz na Curva de Calibração	Níveis de Calibração	Acreditado nos requisitos 17025
AGR 15/012	PE	CC	Sim	05	Não
AGR 15/013	PE	SP	Sim	Não se aplica	Sim
AGR 15/017	Não informado	CC	Sim	05	Não
AGR 15/019	PE	CC	Não	05	Sim
AGR 15/020	PE	CC	Sim	08	Não
AGR 15/022	PE	CC	Sim	06	Sim
AGR 15/028	PE	CC	Sim	05	Sim
AGR 15/033	PE	CC	Sim	05	Sim
AGR 15/041	PE	CC	Sim	05	Não
AGR 15/045	PE	CC	Sim	04	Nem todos
AGR 15/050	Não informado	SP	Sim	Não se aplica	Não
AGR 15/061	PE	CC	Sim	05	Sim
AGR 15/072	PE	CC	Sim	03	Sim
AGR 15/078	PE	CC	Sim	07	Sim
AGR 15/079	PE	CC	Sim	06, 07 e 08	Nem todos
AGR 15/088	PE	SP	Sim	Não se aplica	Não
AGR 15/089	PE	CC	Sim	10	Não informado
AGR 15/091	PE	CC	Sim	04	Sim
AGR 15/093	PE	CC	Sim	06	Não

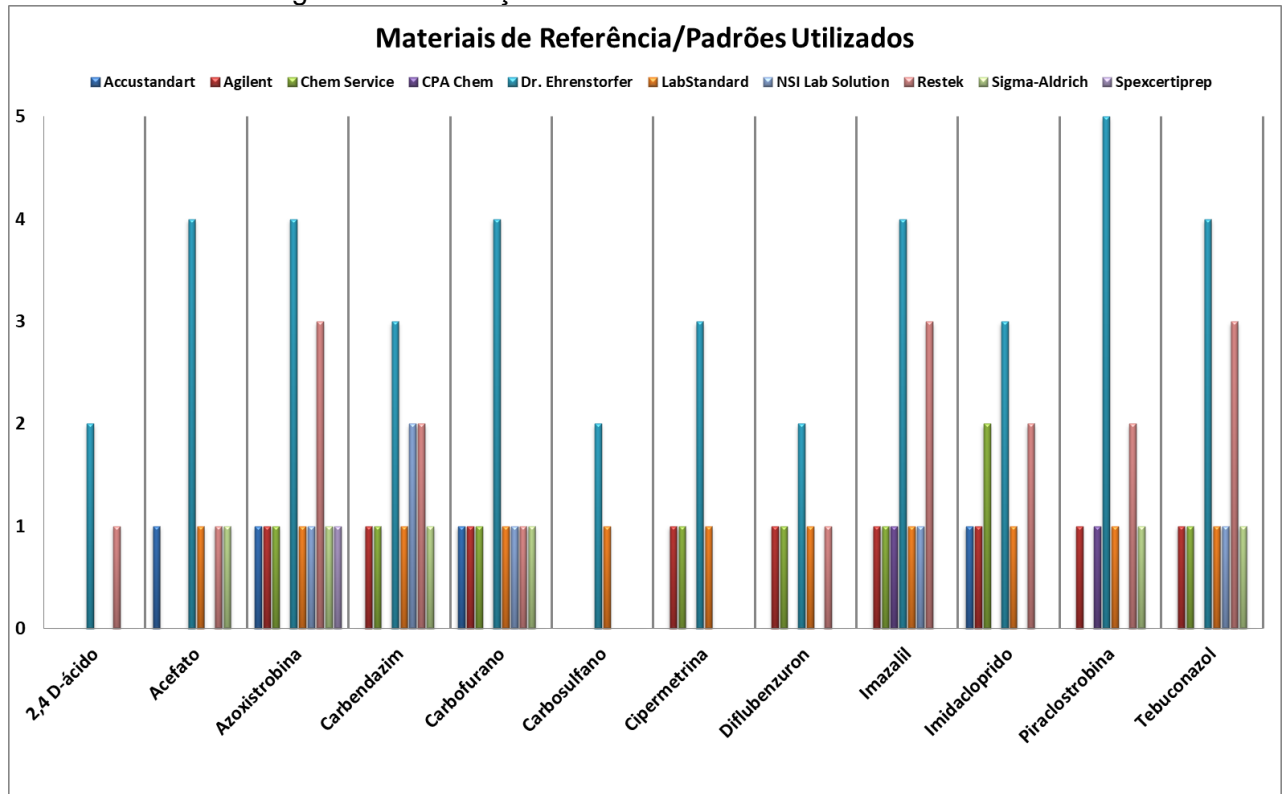
7.3.3. Método de Extração e *Clean-up*

Excetuando-se um laboratório, todos os participantes utilizaram a metodologia *QuEChERS* para a extração e o *clean-up* dispersivo para o tratamento das amostras. Não foram evidenciadas tendências em relação a uma possível dependência dos métodos de extração e *clean-up* aos valores de índice z e z' .

7.3.4. Materiais de Referência/ Padrões Utilizados

De maneira geral foram informados 10 fornecedores diferentes e os mesmos estão apresentados na Figura 1.

Figura 1: Distribuição dos Fornecedores de MRC/Padrões



7.4. Cálculo do Índice z

A avaliação de desempenho dos laboratórios participantes, expressa através do índice z ou z' (Equação 5 e 6), está apresentada na Tabela 6.

As Figuras de 2 à 11 apresentam os resultados de índice z ou z' obtidos pelos laboratórios participantes para os agrotóxicos avaliados nesta rodada.

Tabela 6: Valores do índice z e z' obtidos pelos laboratórios participantes.

Códigos dos laboratórios	Agrotóxico									
	Acefato	Azoxistrobina	Carbendazim	Carbofurano	Cipermetrina	Diflubenzuron	Imazalil	Imidacloprido	Piraclostrobina	Tebuconazol
	z	z	z'	z'	z'	z'	z'	z	z'	z'
AGR 15/012	-3,2	-3,0	-0,6	-1,7	NT	NT	-1,5	-3,2	-1,5	-2,1
AGR 15/013	0,6	0,0	-1,2	-1,0	0,4	-0,1	0,0	0,0	-2,1	1,9
AGR 15/017	NT	3,5	NT	NT	NT	NT	2,7	NT	NT	3,1
AGR 15/019	NT	-2,1	-1,9	-1,5	NT	NT	NT	-1,0	NT	-1,1
AGR 15/020	NT	0,4	2,1	0,6	NT	NT	1,3	NT	NT	-0,6
AGR 15/022	-2,3	1,1	32,2	12,1	3,6	17,3	ND	0,0	0,8	0,2
AGR 15/028	NT	-1,1	-1,4	-1,0	0,4	0,0	-1,0	0,0	0,3	-0,3
AGR 15/033	0,4	0,5	-0,2	NT	-2,7	0,2	0,2	1,2	1,4	1,2
AGR 15/041	2,8	0,1	5,2	1,7	NT	NT	NT	0,9	NT	NT
AGR 15/045	-0,7	-0,5	-0,5	0,4	-0,6	-0,8	-2,1	0,0	-1,5	0,2
AGR 15/050	NT	0,6	NT	ND	ND	NT	0,0	ND	-2,8	ND
AGR 15/061	-0,1	0,6	-0,3	0,2	1,1	0,0	1,0	0,2	1,9	0,9
AGR 15/072	-0,5	0,7	NT	0,1	NT	NT	0,9	NT	0,3	-0,1
AGR 15/078	NT	-0,5	-0,9	0,0	ND	-0,1	0,0	-0,6	0,5	0,3
AGR 15/079	NT	0,7	5,0	0,5	0,4	1,3	0,3	0,2	1,9	0,1
AGR 15/088	-0,2	0,2	0,2	0,6	NT	NT	NT	NT	1,0	0,3
AGR 15/089	-0,2	-1,0	-0,4	NT	NT	NT	-0,7	-0,5	-1,0	-1,9
AGR 15/091	-0,1	-0,2	-0,2	0,8	-0,3	NT	-0,8	0,0	1,1	-1,2
AGR 15/093	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT

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

Figura 2: Gráfico de índice z: Acefato

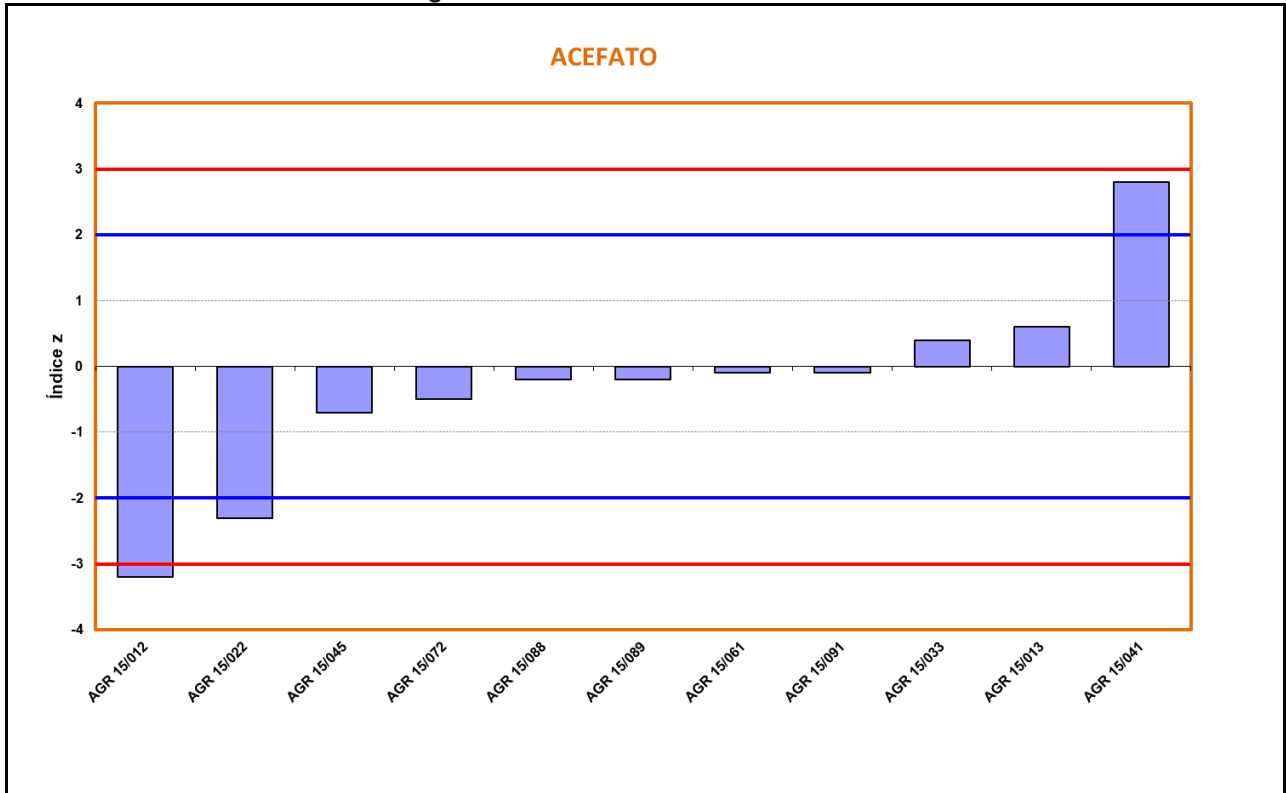


Figura 3: Gráfico de índice z: Azoxistrobina

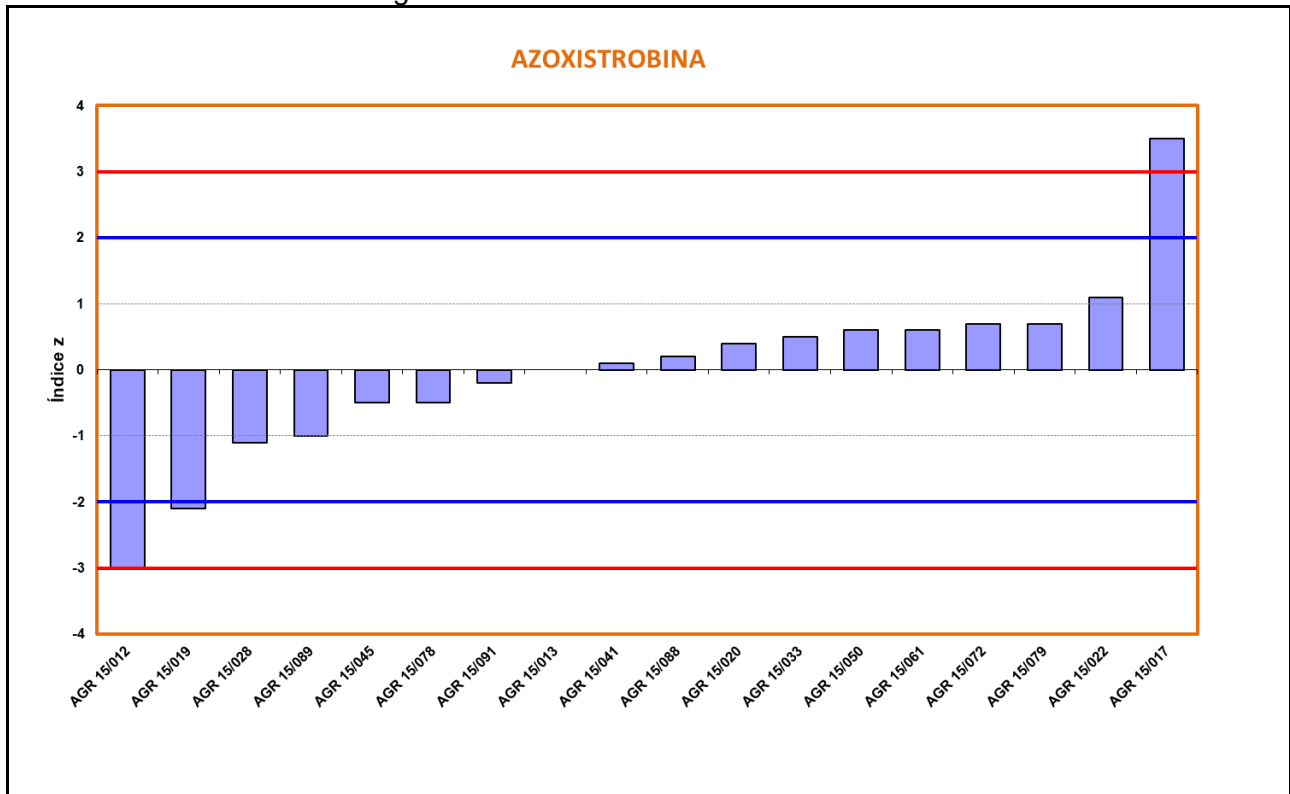


Figura 4: Gráfico de índice z': Carbendazim

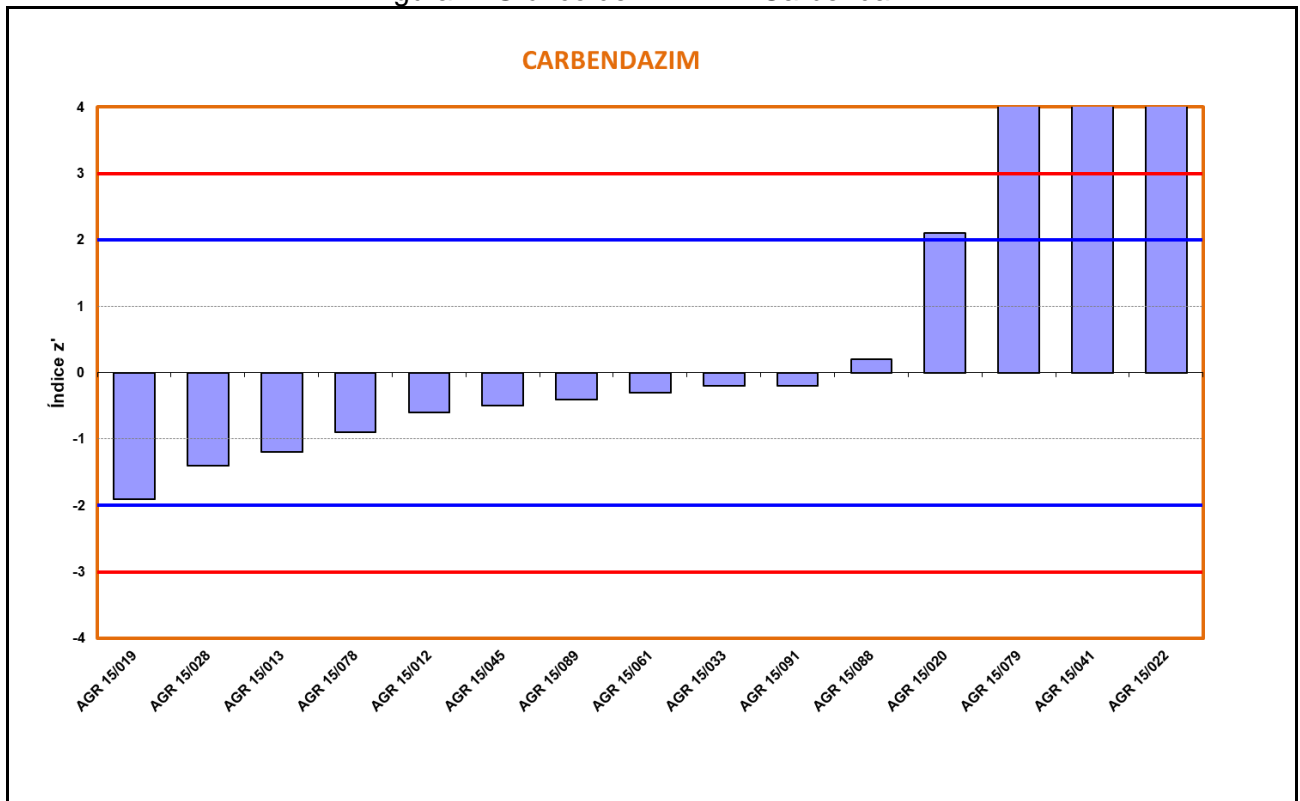


Figura 5: Gráfico de índice z': Carbofurano

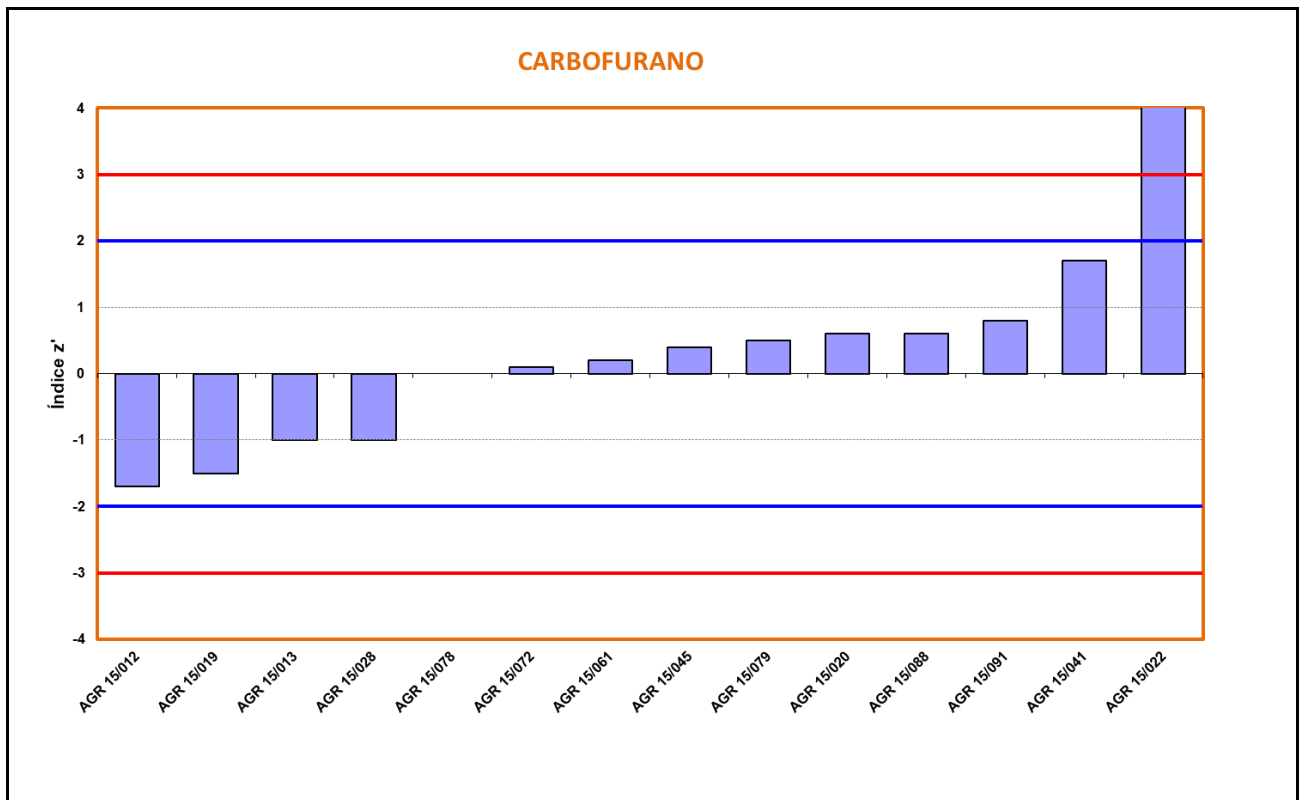


Figura 6: Gráfico de índice z': Cipermetrina

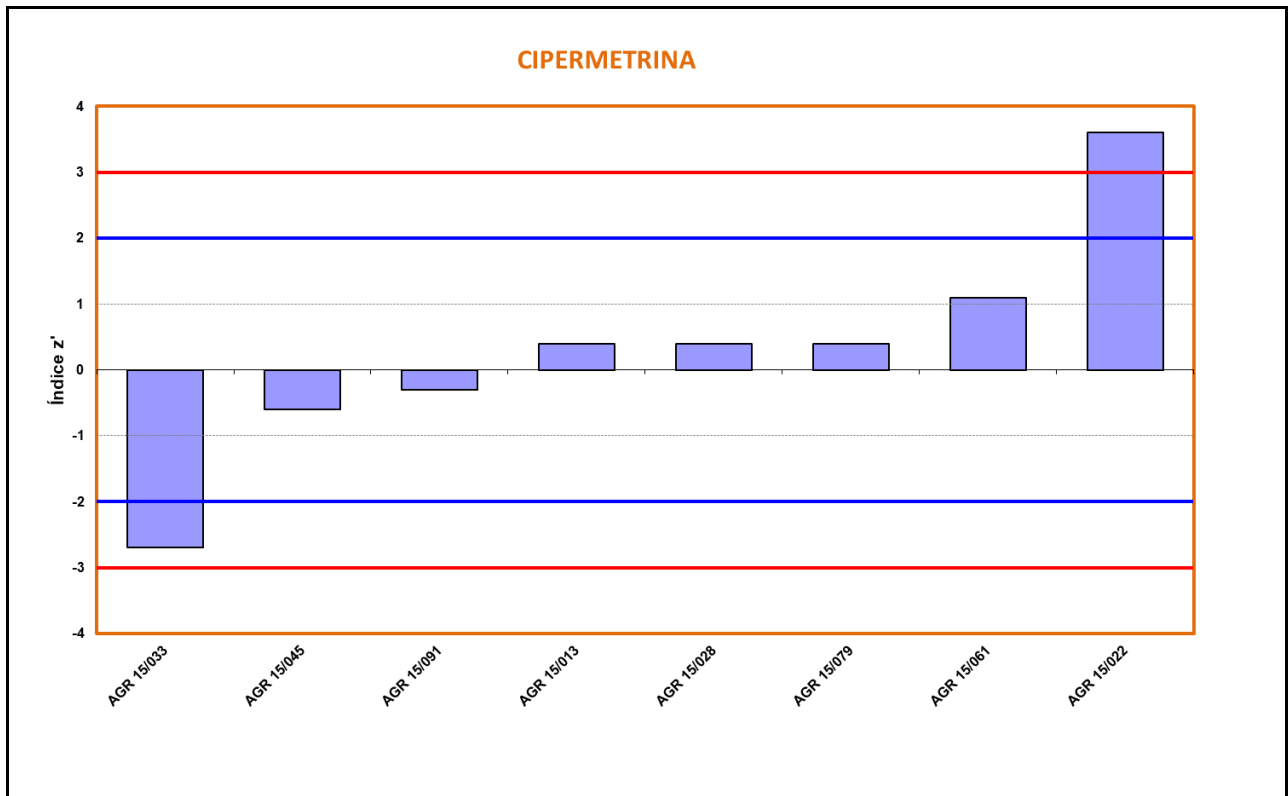


Figura 7: Gráfico de índice z': Diflubenzuron

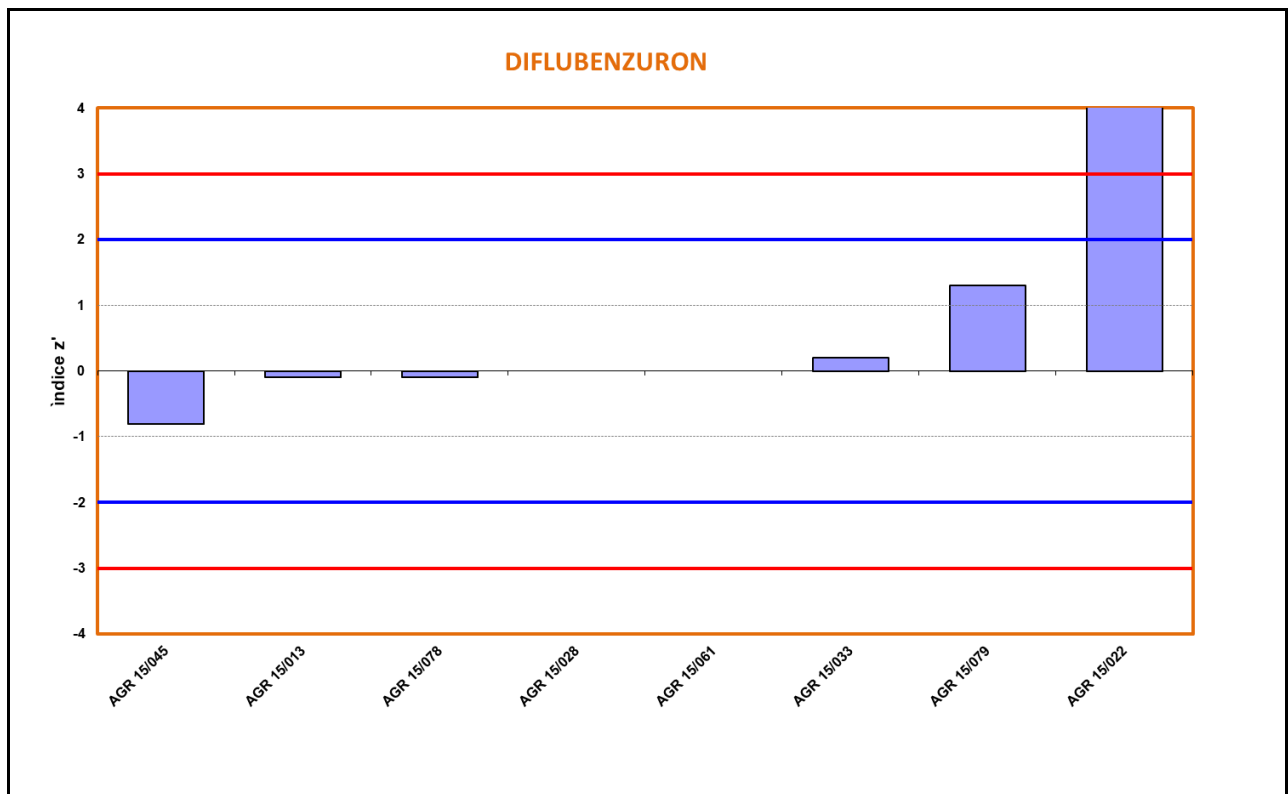


Figura 8: Gráfico de índice z': Imazalil

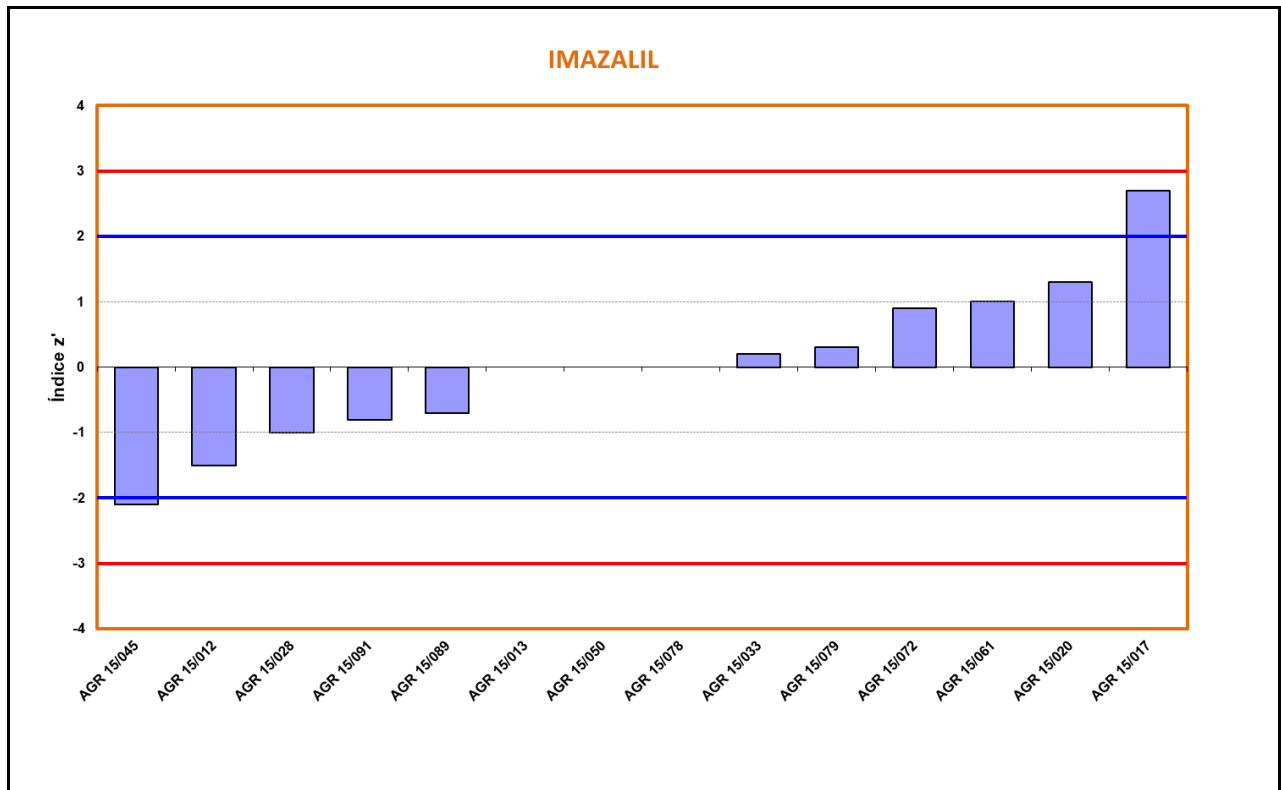


Figura 9: Gráfico de índice z: Imidacloprido

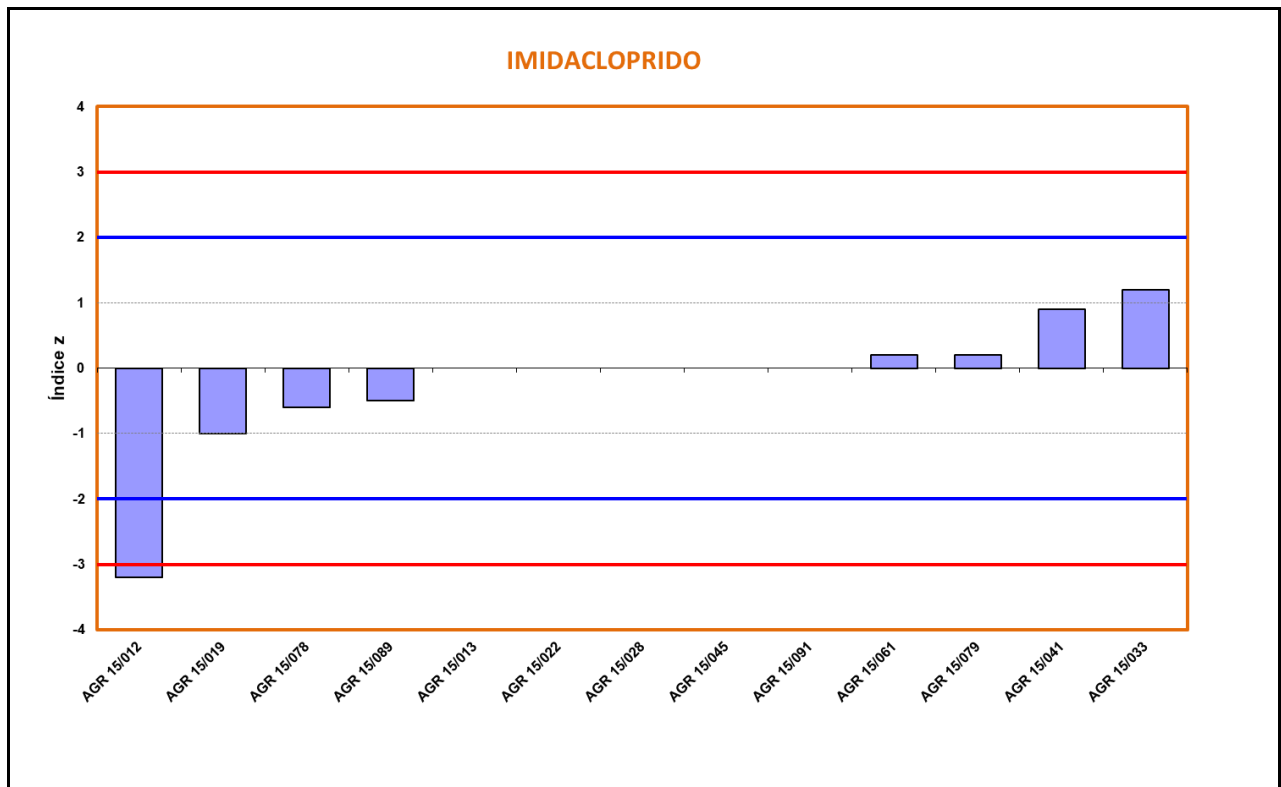


Figura 10: Gráfico de índice z': Piraclostrobina

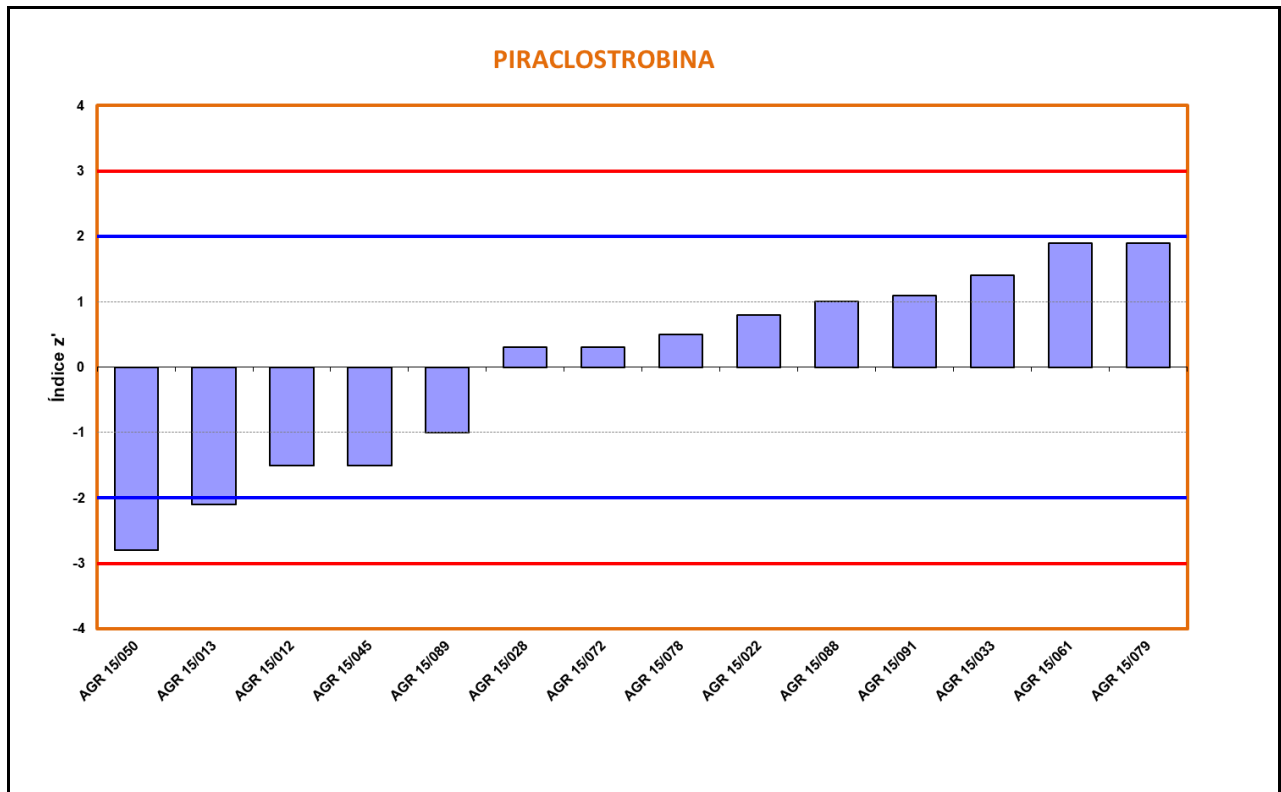
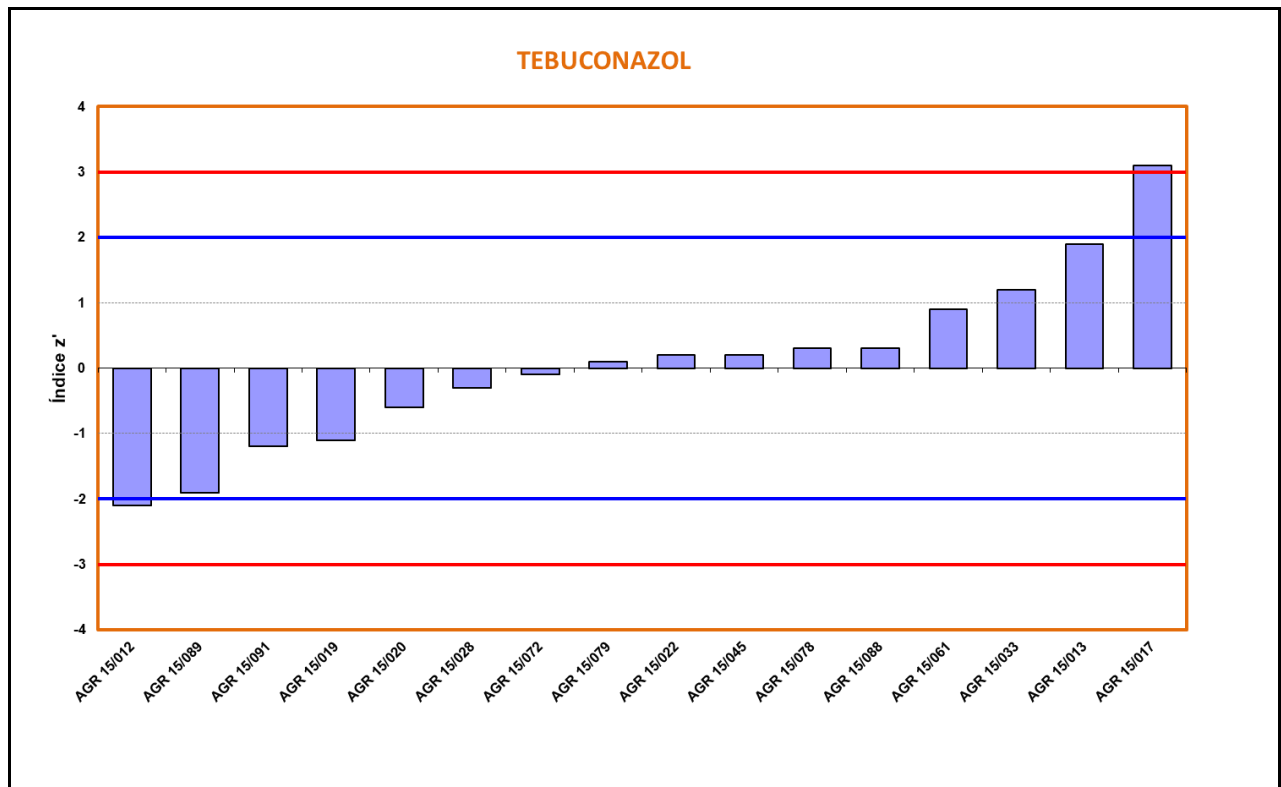
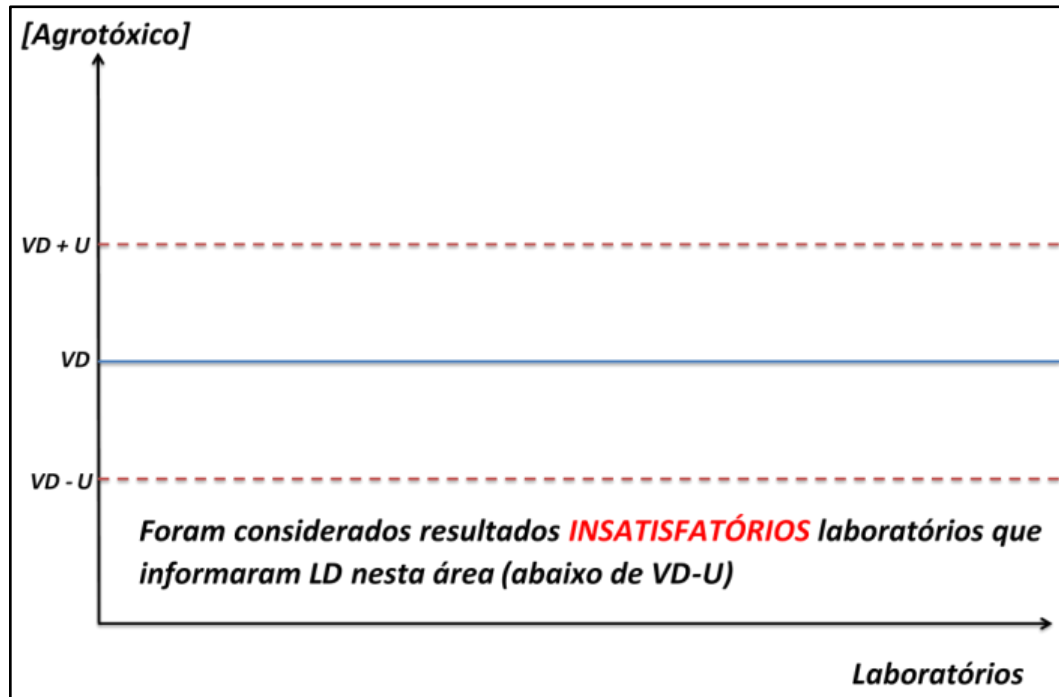


Figura 11: Gráfico de índice z': Tebuconazol



Alguns laboratórios (**AGR 15/022**, **AGR 15/050** e **AGR 15/078**) informaram a Não Detecção (ND) de alguns agrotóxicos mesmo quando presentes na polpa de laranja. A **Figura 12** apresenta a abordagem que foi utilizada para a avaliação destes resultados:

Figura 12: Abordagem para a avaliação dos laboratórios que informaram resultados não numéricos



Considerando-se o valor designado (VD) e sua incerteza expandida (U) (**Tabela 3**) tem-se como limite inferior para os agrotóxicos os seguintes valores (**Tabela 7**):

Tabela 7: Limite inferior da incerteza do valor designado das concentrações de agrotóxico.

Carbofurano	Cipermetrina	Imazalil	Imidacloprido	Tebuconazol
50	37	84	68	20,7

Em μgkg^{-1}

Assim, adotaram-se os seguintes critérios:

- Laboratórios que informaram LQ abaixo dos valores da Tabela 6 e informaram para o agrotóxico em questão “Não detectado”, foram considerados resultados **INSATISFATÓRIOS**;
- Laboratórios que testaram o agrotóxico e informaram “Não detectado” e além disto **não informaram** os limites de detecção e quantificação, foram considerados resultados **INSATISFATÓRIOS**, conforme o critério 4 do item 13 do protocolo da rodada.

Desta forma, foram considerados **INSATISFATÓRIO** o seguinte resultado: **AGR 15/022** (Imazalil), **AGR 15/050** (Carbofurano, Cipermetrina, Imidacloprido e Tebuconazol) e **AGR 15/78** (Cipermetrina).

De um total de cento e trinta e sete resultados reportados, aproximadamente 80,3% foram considerados satisfatórios (cento e dez resultados), 7,3% foram considerados questionáveis (dez

resultados), e 12,4% insatisfatórios (dezessete resultados), percentuais consistentes com o obtido na rodada do ano de 2019³.

Ressalta-se que os **índices z e z'** são 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: 2,4 D-ácido e Carbosulfano. Para estes agrotóxicos sugere-se aos laboratórios que reportaram resultados dessa análise que realizem uma análise crítica levando em consideração os resultados reportados pelos outros laboratórios (Tabela 4).

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

Foi avaliada a Capacidade Analítica⁴ dos laboratórios participantes, a Viabilidade Analítica⁵ para a determinação dos agrotóxicos fortificados e a Frequência de Agrotóxicos testados.

A capacidade analítica de cada laboratório participante desta rodada do EP foi determinada através da análise do percentual de agrotóxicos fortificados identificados por cada laboratório, multiplicado pelo percentual de resultados satisfatórios. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: 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 15/012	80,0	50,0	0,40
AGR 15/013	100,0	90,0	0,90
AGR 15/017	30,0	0,0	0,00
AGR 15/019	50,0	80,0	0,40
AGR 15/020	50,0	80,0	0,40
AGR 15/022	100,0	40,0	0,40
AGR 15/028	90,0	100,0	0,90
AGR 15/033	90,0	88,9	0,80
AGR 15/041	50,0	60,0	0,30
AGR 15/045	100,0	90,0	0,90
AGR 15/050	70,0	28,6	0,20
AGR 15/061	100,0	100,0	1,00
AGR 15/072	60,0	100,0	0,60
AGR 15/078	90,0	88,9	0,80
AGR 15/079	90,0	88,9	0,80
AGR 15/088	70,0	85,7	0,60
AGR 15/089	70,0	100,0	0,70
AGR 15/091	90,0	100,0	0,90
AGR 15/093	0,0	0,0	0,0

Com base nos dados apresentados na Tabela 8, observa-se que dos dezenove laboratórios participantes, um (5,6 %) atingiu índice CA de 1,00, outros sete (36,8 %) atingiram índices CA igual ou

³ Ver relatório da rodada, AGR 14/19, em www.incqs.fiocruz.br/ep

⁴ 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.

⁵ 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.

acima de 0,75, três (15,8 %) atingiram índice CA entre 0,50 e 0,74 e outros oito laboratórios (42,1 %) índices CA inferiores à 0,50.

Com base nos dados apresentados na [Tabela 8](#), 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 9](#).

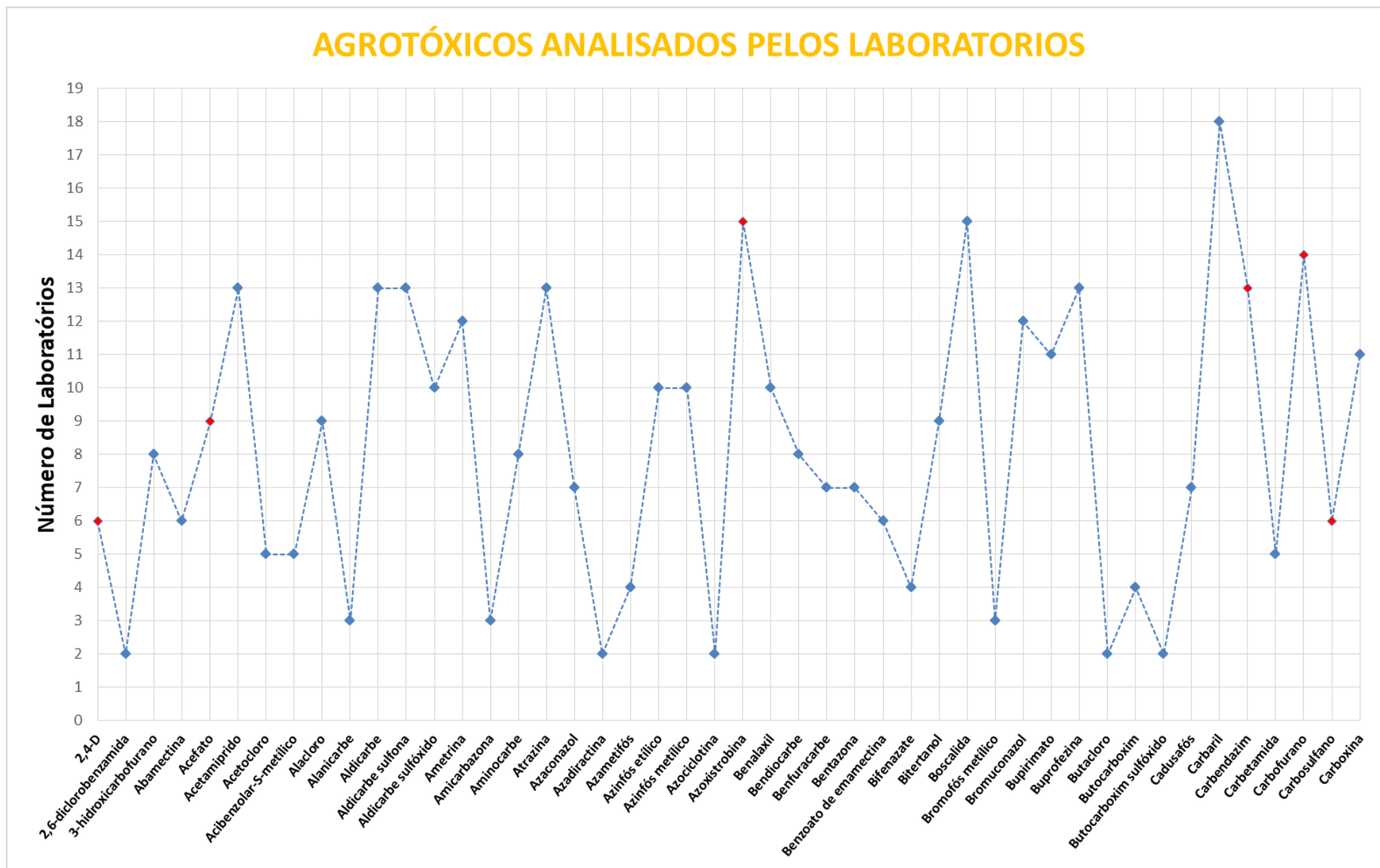
Tabela 9: Viabilidade Analítica (VA) na determinação dos agrotóxicos fortificados na amostra.

Agrotóxico	% de laboratórios que analisaram o agrotóxico (a)	% de resultados satisfatórios (b)	VA = 10^{-4} a x b
Acefato	57,9	72,7	0,42
Azoxistrobina	94,7	83,3	0,79
Carbendazim	78,9	73,3	0,58
Carbofurano	78,9	86,7	0,68
Cipermetrina	52,6	60,0	0,32
Diflubenzuron	47,4	77,8	0,37
Imazalil	78,9	80,0	0,63
Imidacloprido	73,7	85,7	0,63
Piraclostrobina	73,7	85,7	0,63
Tebuconazol	89,5	82,4	0,74

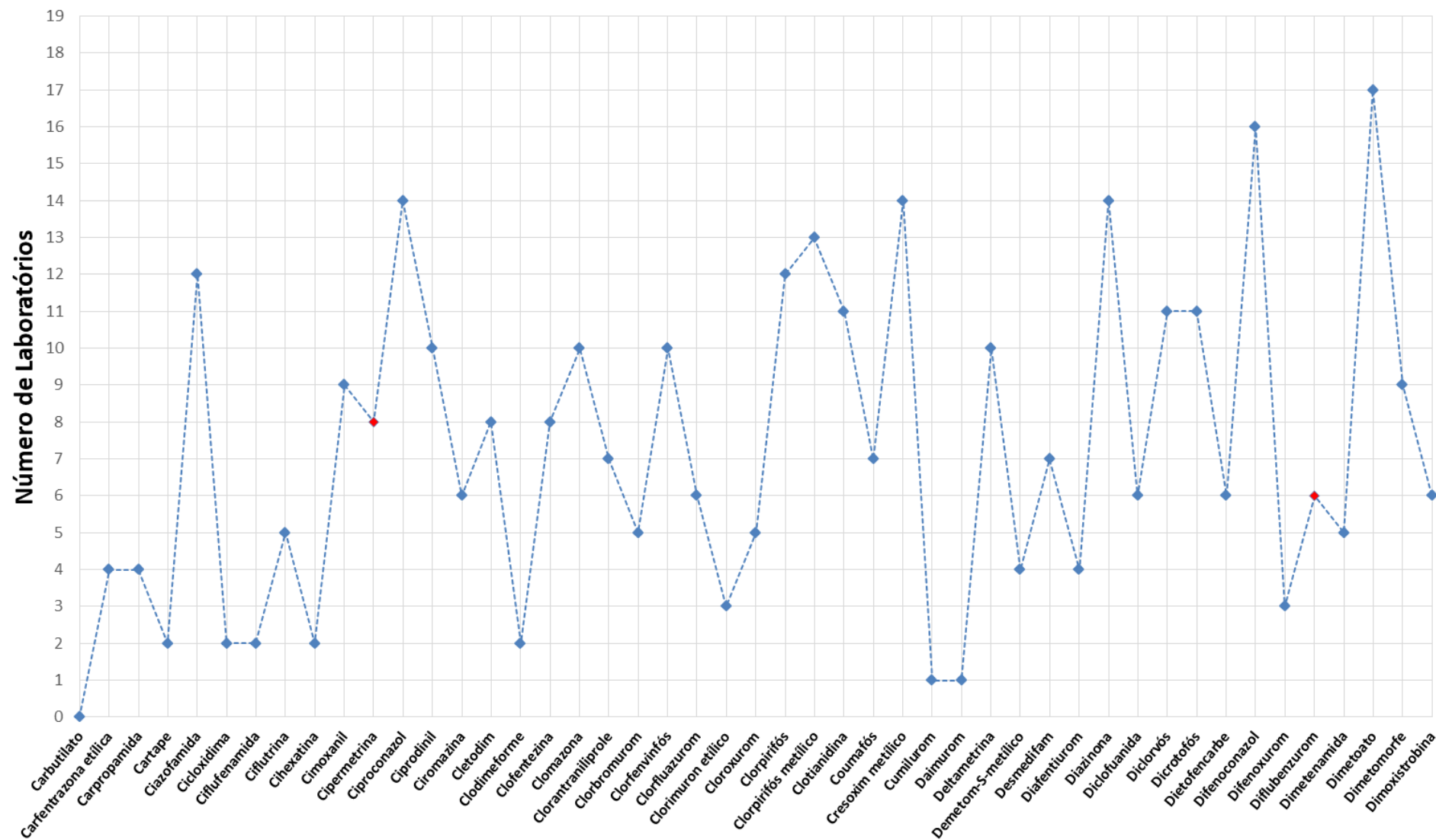
Os valores calculados de viabilidade analítica sugerem maiores esforços no desenvolvimento das metodologias analítica voltadas para a determinação de resíduos de acefato, cipermetrina e diflubenzuron, em polpa de laranja, visto que a VA foi baixa devido ao baixo número de laboratórios que analisam estes agrotóxicos. Somam-se à estes agrotóxicos, 2,4 D-ácido e Carbosulfano que nem puderam ser avaliados.

A [Figura 13](#) apresenta a frequência de agrotóxicos analisados em função do número total de laboratórios que enviaram resultados.

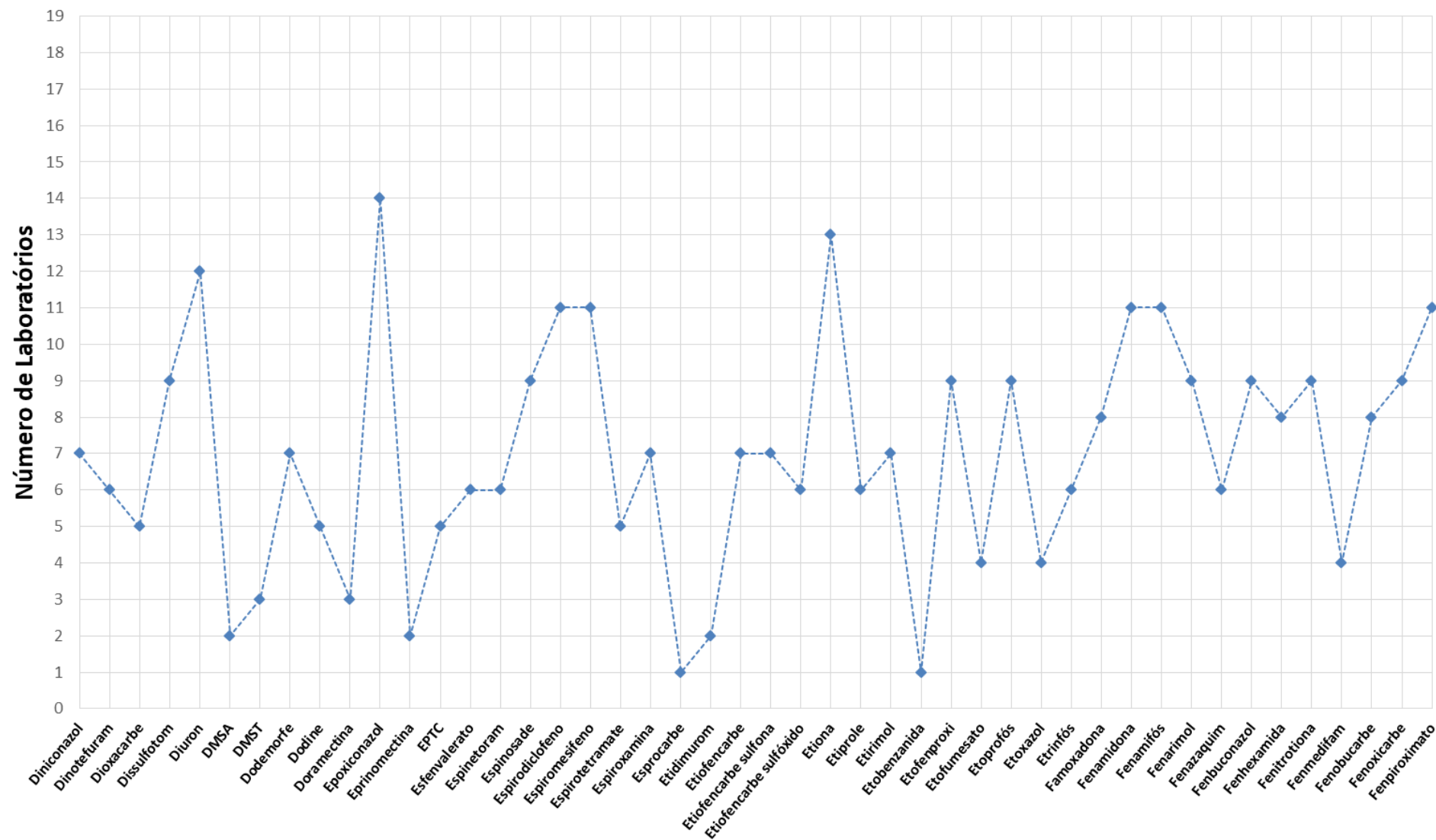
Figura 13: Frequência de análise de agrotóxicos pelos laboratórios participantes



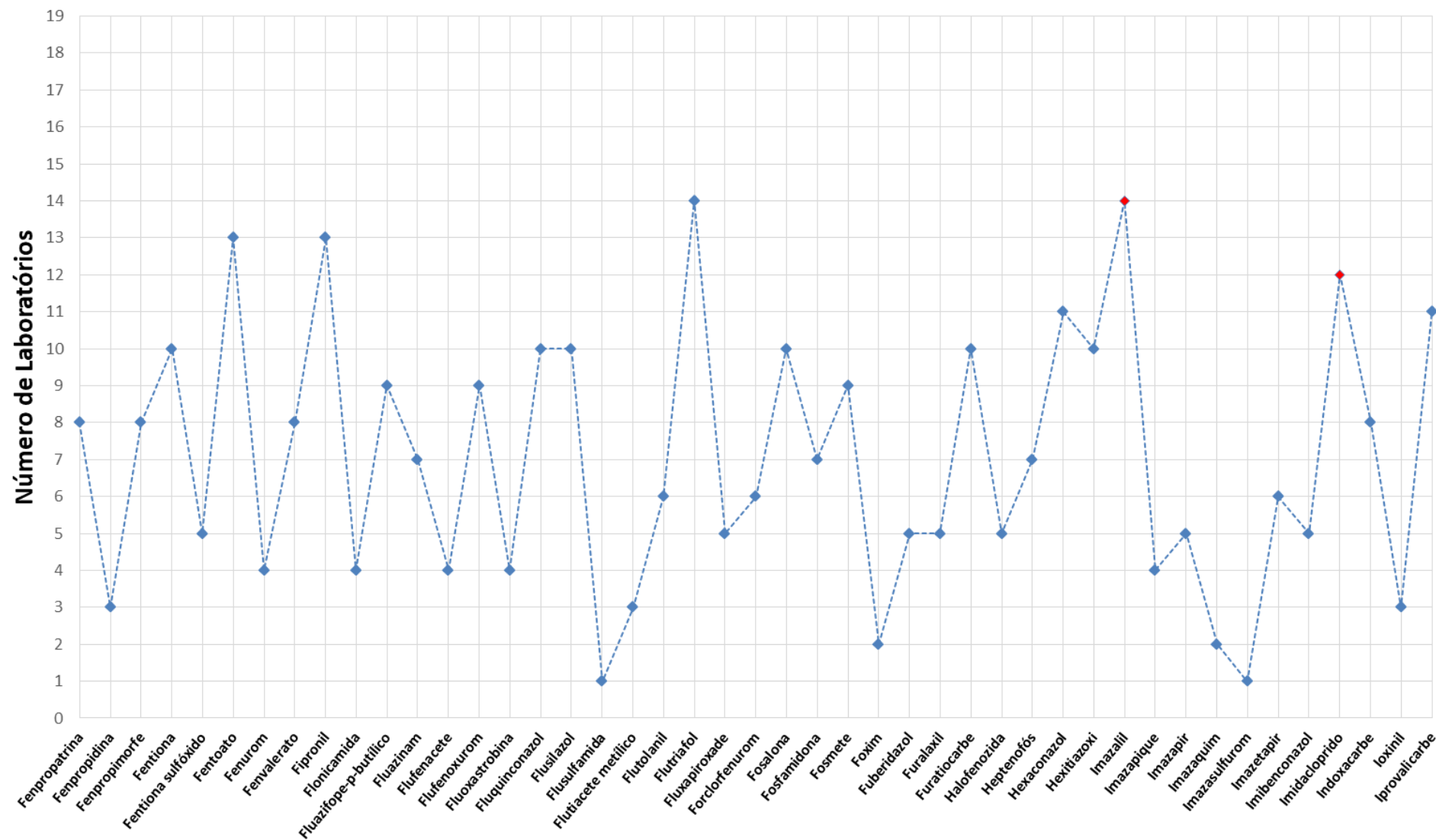
AGROTÓXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



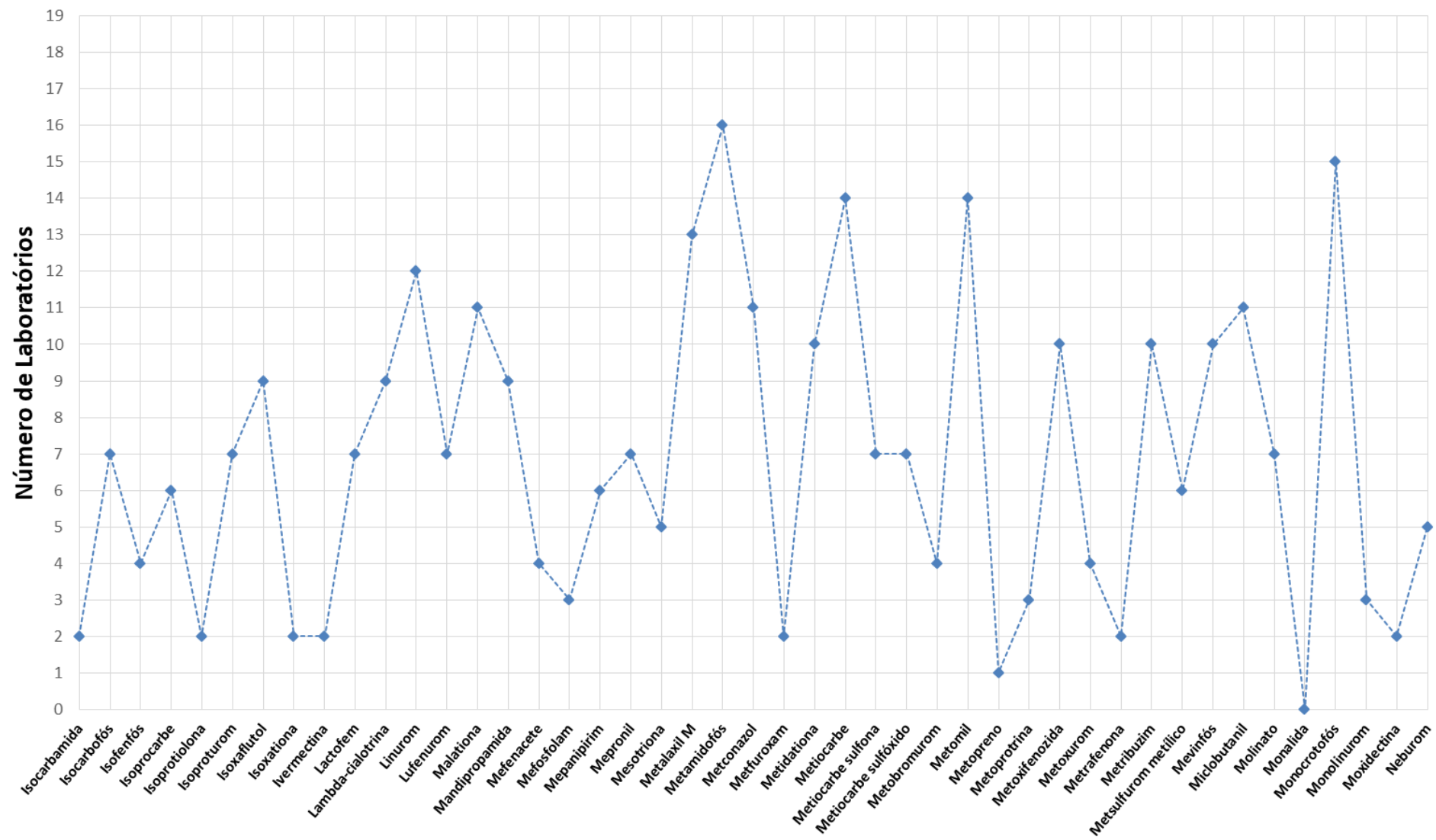
AGROTÓXICOS ANALISADOS PELOS LABORATORIOS



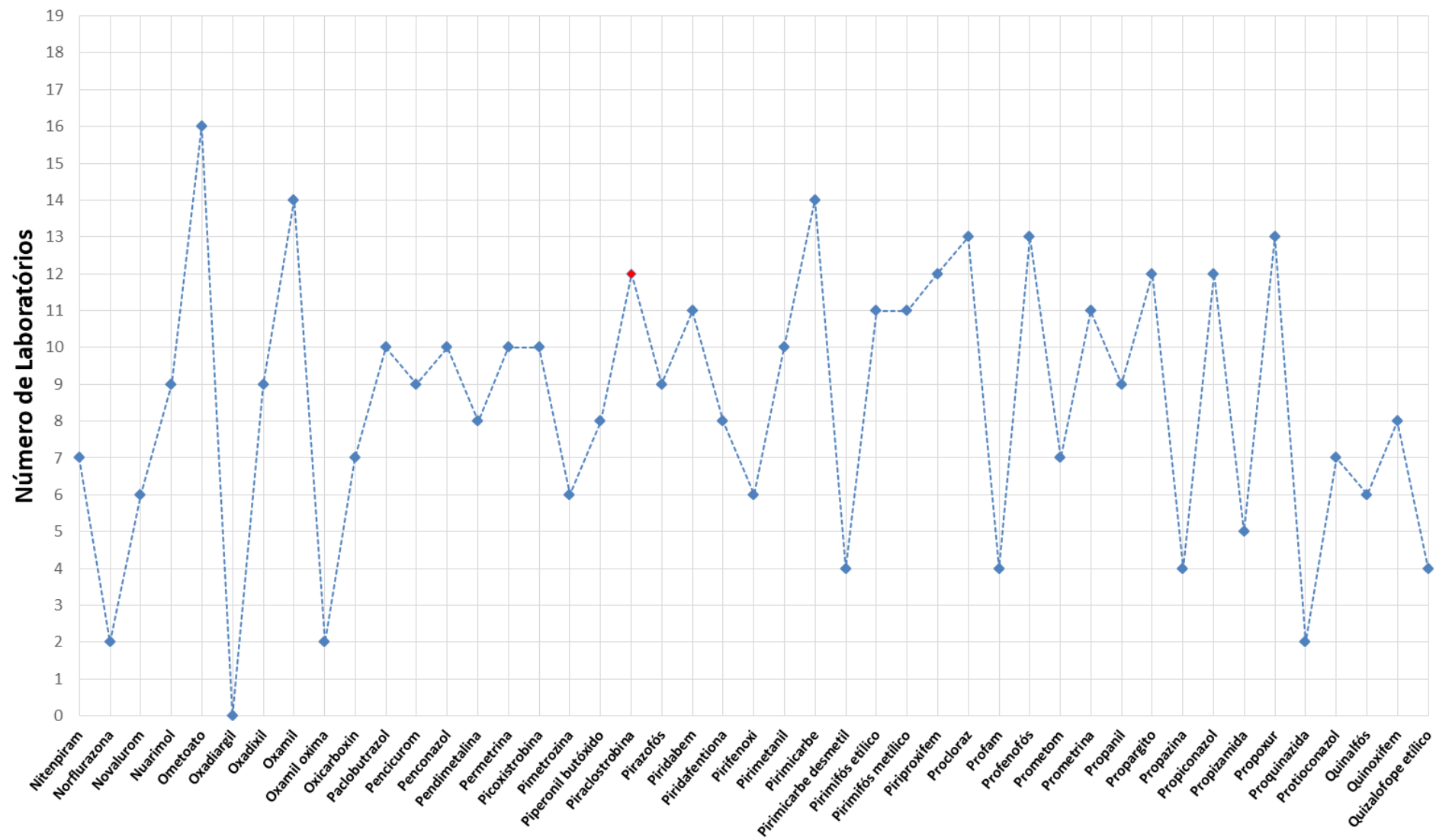
AGROTÓXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



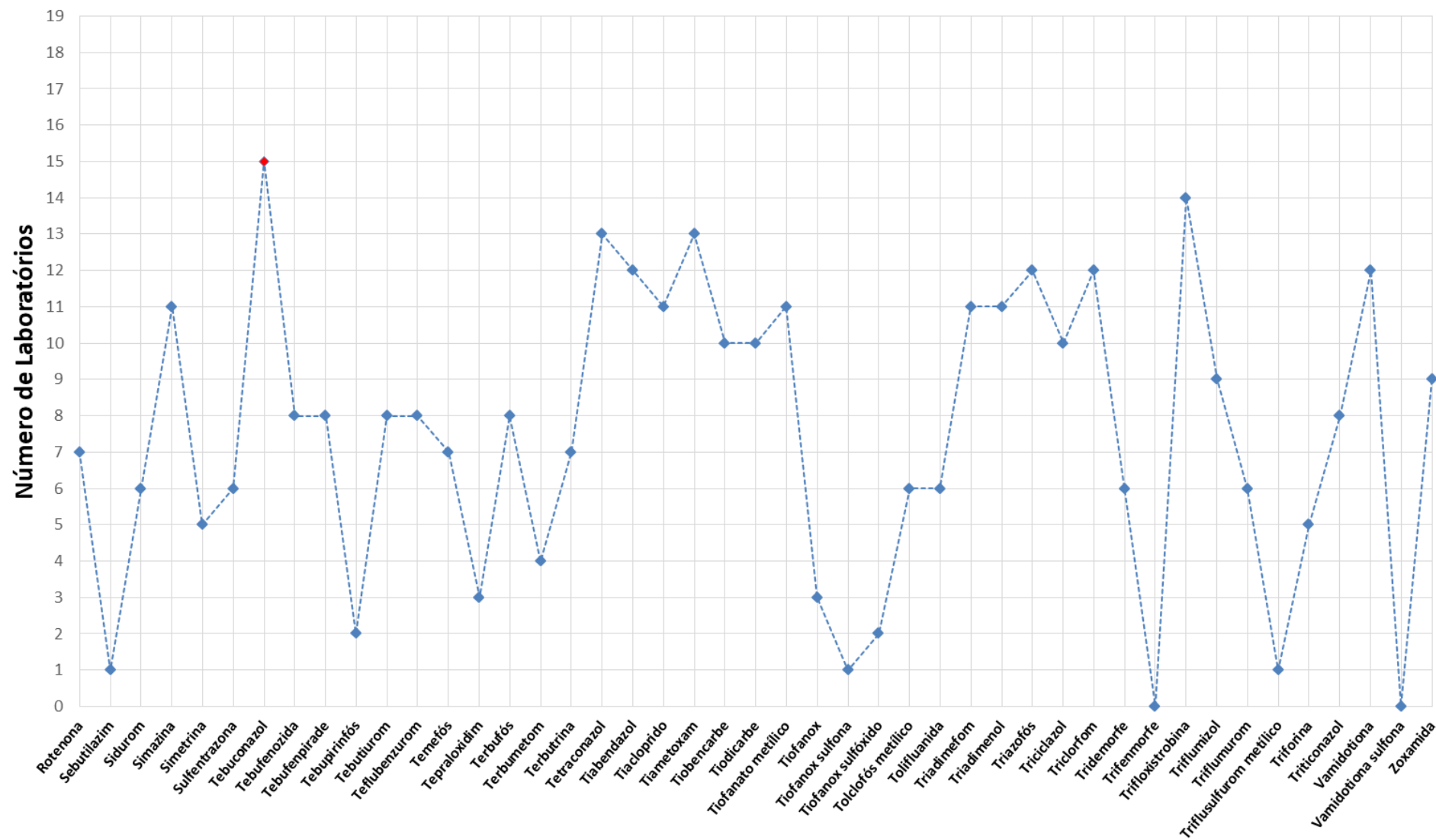
AGROTÓXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



AGROTÓXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



AGROTÓXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



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

O laboratório **AGR 15/050** informou a detecção dos agrotóxicos Captan e Fipronil e o laboratório **AGR 15/079** informou a detecção do agrotóxico Hexaconazol, porém em concentrações <LQ.

7.8. Observações Relevantes Informadas pelos Laboratórios

O laboratório **AGR 15/017** informou que “A recuperação foi calculada com um *spike* na amostra não fortificada de laranja e comparada com uma curva de calibração no solvente na faixa de 0,01-0,5 mg/L”.

O laboratório **AGR 15/019** informou que “Os princípios ativos validados na metodologia são 5 Carbaril, Carbendazim, Tebuconazol, Metomil, Cletodim”.

O laboratório **AGR 15/041** informou que “As etapas pós *clean-up* foram repetidas para que a concentração de alguns ativos caísse dentro da curva, por isso duas repetições por injeção”.

O laboratório **AGR 15/050** informou que “A amostra foi feita por dois métodos; aquele que o laboratório usa regularmente e aquele que foi indicado na apresentação do ensaio de proficiência”.

O laboratório **AGR 15/079** informou que “O equipamento GC-MS/MS deste laboratório está danificado e por isso não foi possível determinar as demais moléculas de agrotóxicos”.

8. Conclusões e Comentários

A análise dos dados obtidos neste EP sugere:

- Um pouco mais de 80 % dos resultados reportados pelos laboratórios participantes (110 resultados) atingiu o valor de índice $z \leq |2|$, treze laboratórios (68,4 %) reportaram resultados insatisfatórios ou questionáveis para pelo menos um agrotóxico, dentre os 10 avaliados;
- A relativamente baixa viabilidade analítica apresentada para os agrotóxicos Acefato, Cipermetrina e Difluzenuron está relacionada ao pouco número de laboratórios que os analisam; 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

Esta é a primeira versão do relatório, não existindo versões anteriores.

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, **2020**.

[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 Commission, Guidance Document on Analytical Quality Control and Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. Document N° SANTE/12682/2019, 01/01/**2020**, 1-52.

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**.

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 10](#).

Tabela 10: Laboratórios participantes da 15ª Rodada do Ensaio de Proficiência para Determinação de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros – Matriz Laranja.

Instituição
Agrosafety Monitoramento Agrícola LTDA
Centro de Pesquisa e Análise de Resíduos e Contaminantes (CEPARC)/Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)
Centro de Qualidade Analítica LTDA
Fundação Universidade de Caxias do Sul
Instituto Adolfo Lutz
Instituto de Tecnologia do Paraná – Tecpar
JLA Brasil Laboratório de Análises de Alimentos S.A
Laboratório de Análise de Resíduos de Agrotóxicos – LABTOX – ITEP
Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas (LARP) / Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)
Laboratorio de Bromatologia / Intendencia de Montevideo Uruguay
Laboratório de Resíduos de Pesticidas/Instituto Biológico
Laboratorio de residuos de Plaguicidas y Micotoxinas / SENAVE
Laboratório de Toxicología/Universidade de Brasília
Laboratório Federal de Defesa Agropecuária – LFDA-GO
Laboratório Federal de Defesa Agropecuária em Minas Gerais – LFDA-MG
Laboratorio Nacional de Analisis de Residuos (LANAR) – Honduras
Laboratorio Nacional de Salud – Guatemala
LACEN PR
NSF Brasil – Prestação de Serviços de Análise e Certificação LTDA

- Total de participantes: 19 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 $g \geq 10$)⁶ 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 Equação 1 e as diferenças entre as porções de teste, w_t , também para cada amostra, a partir da Equação 2.

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

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

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 Equações 3 e 4, a seguir:

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

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

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

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

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 Equação 6:

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

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.

⁶ Pode ser menor caso existam informações prévias.

Anexo B – Valor Designado Segundo a Norma ISO 13528

A Norma ISO 13528 é um documento complementar à ABNT NBR ISO/IEC GUIA 17043 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*.

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 Equações 1 e 2.

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

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

Onde: x_i valor de concentração reportado pelo laboratório.

Em seguida, foi calculado o valor de F_i , segundo a Equação 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 Equações 4 e 5.

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

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

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

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 $(x^*)^7$ e do desvio padrão (s) dos novos valores encontrados, e a seguir calculou-se o novo desvio padrão robusto $(s^*)^8$. O novo valor de s^* foi calculado pela Equação 6:

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

Em seguida, calculou-se novamente o valor de F_i , os novos valores superiores e inferiores, conforme descrito, respectivamente, nas Equações 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

⁷ 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.

⁸ 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.

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 Equação 7:

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

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

Anexo C – Lista de Possíveis Agrotóxicos (Total 319)

Escopo de possíveis agrotóxicos presentes no Item de Ensaio

2,4-D-Ácido	Carboxina	Dimetoato	Fenmedifam
2,6-diclorobenzamida	Carbutilato	Dimetomorfe	Fenobucarbe
3-hidroxicarbofurano	Carfentrazona etílica	Dimoxistrobina	Fenoxicarbe
Abamectina	Carpropamida	Diniconazol	Fenpiroximato
Acefato	Cartape	Dinotefuram	Fenpropatrina
Acetamiprido	Ciazofamida	Dioxacarbe	Fenpropidina
Acetocloro	Cicloxidima	Dissulfotom	Fenpropimorfe
Acibenzolar-S-metílico	Ciflufenamida	Diuron	Fentiona
Alacloro	Ciflutrina	DMSA	Fentiona sulfóxido
Alanicarbe	Cihexatina	DMST	Fentoato
Aldicarbe	Cimoxanil	Dodemorfe	Fenurom
Aldicarbe sulfona	Cipermetrina	Dodine	Fenvalerato
Aldicarbe sulfóxido	Ciproconazol	Doramectina	Fipronil
Ametrina	Ciprodinil	Epoxiconazol	Flonicamida
Amicarbazona	Cimozina	Eprinomectina	Fluazifope-p-butílico
Aminocarbe	Cletodim	EPTC	Fluazinam
Atrazina	Clodimeforme	Esfenvalerato	Flufenacete
Azaconazol	Clofentezina	Espinetoram	Flufenoxurom
Azadiractina	Clomazona	Espinosade	Fluoxastrobina
Azametifós	Clorantranilprole	Espirodiclofeno	Fluquinconazol
Azinfós etílico	Clorbromurom	Espiromesifeno	Flusilazol
Azinfós metílico	Clorfenvinfós	Espirotetramate	Flusulfamida
Azociclotina	Clorfluazurom	Espiroxamina	Flutiacete metílico
Azoxistrobina	Clorimuron etílico	Esprocarbe	Flutolanil
Benalaxil	Cloroxurom	Etidimurom	Flutriafol
Bendiocarbe	Clorpirifós	Etiofencarbe	Fluxaproxade
Benfuracarbe	Clorpirifós metílico	Etiofencarbe sulfona	Forclorfenurom
Bentazona	Clotianidina	Etiofencarbe sulfóxido	Fosalona
Benzoato de emamectina	Coumafós	Etiona	Fosfamidona
Bifenazate	Cresoxim metílico	Etiprole	Fosmete
Bitertanol	Cumilurom	Etimol	Foxim
Boscalida	Daimurom	Etobenzanida	Fuberidazol
Bromofós metílico	Deltametrina	Etofenproxi	Furalaxil
Bromuconazol	Demetom-S-metílico	Etofumesato	Furatiocarbe
Bupirimato	Desmedifam	Etoprofós	Halofenozida
Buprofezina	Diafentiurom	Etoxazol	Heptenofós
Butacloro	Diazinona	Etrinofós	Hexaconazol
Butocarboxim	Diclofuanida	Famoxadona	Hexitiazoxi
Butocarboxim sulfóxido	Diclorvós	Fenamidona	Imazalil
Cadusafós	Dicrotofós	Fenamifós	Imazapique
Carbaril	Dietofencarbe	Fenarimol	Imazapir
Carbendazim	Difenoconazol	Fenazaquim	Imazaquim
Carbetamida	Difenoxurom	Fenbuconazol	Imzasulfurom
Carbofurano	Diflubenzurom	Fenhexamida	Imzetapir
Carbosulfano	Dimetenamida	Fenitrotiona	Imibenconazol
Imidacloprido	Metoprotrina	Piridafentiona	Teflubenzurom
Indoxacarbe	Metoxifenozida	Pirifenoxi	Temefós
Ioxinil	Metoxurom	Pirimetanil	Tepraloxidim
Iprovalicarbe	Metrafenona	Pirimicarbe	Terbufós
Isocarbamida	Metribuzim	Pirimicarbe desmetil	Terbumetom
Isocarbafós	Metsulfurom metílico	Pirimifós etílico	Terbutrina
Isufenfós	Mevinfós	Pirimifós metílico	Tetraconazol
Isoprocarbe	Miclobutanil	Piriproximifem	Tiabendazol
Isoprotiolona	Molinato	Procloraz	Tiacloprido
Isoproturom	Monalida	Profam	Tiametoxam
Isoxaflutol	Monocrotofós	Profenofós	Tiobencarbe

Escopo de possíveis agrotóxicos presentes no Item de Ensaio

Isoxationa	Monolinurom	Prometom	Tiodicarbe
Ivermectina	Moxidectina	Prometrina	Tiofanato metílico
Lactofem	Neburom	Propanil	Tiofanox
Lambda-cialotrina	Nitenpiram	Propargito	Tiofanox sulfona
Linurom	Norflurazona	Propazina	Tiofanox sulfóxido
Lufenurom	Novalurom	Propiconazol	Tolclofós metílico
Malationa	Nuarimol	Propizamida	Tolifluanida
Mandipropamida	Ometoato	Propoxur	Triadimefom
Mefenacete	Oxadiargil	Proquinazida	Triadimenol
Mefosfolam	Oxadixil	Protioconazol	Triazofós
Mepanipirim	Oxamil	Quinalfós	Triciclazol
Mepronil	Oxamil oxima	Quinoxifem	Triclorfom
Mesotriona	Oxicarboxin	Quizalofope etílico	Tridemorfe
Metalaxil M	Paclobutrazol	Rotenona	Trifenmorfe
Metamidofós	Pencicurorom	Sebutilazim	Trifloxistrobina
Metconazol	Penconazol	Sidurom	Triflumizol
Metfuroxam	Pendimetalina	Simazina	Triflumurom
Metidationa	Permetrina	Simetrina	Triflusuflurom metílico
Metiocarbe	Picoxistrobina	Sulfentrazona	Triforina
Metiocarbe sulfona	Pimetrozina	Tebuconazol	Triticonazol
Metiocarbe sulfóxido	Piperonil butóxido	Tebufenozida	Vamidotiona
Metobromurom	Piraclostrobina	Tebufenpirade	Vamidotiona sulfona
Metomil	Pirazofós	Tebupirinfós	Zoxamida
Metopreno	Piridabem	Tebutiurorom	



FIOCRUZ



INCQS

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