

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

Resíduos de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros – 17ª Rodada Matriz Abacaxi

Rodada EP AGR 17/23



Ministério da Saúde

FIOCRUZ
Fundação Oswaldo Cruz

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde





Ensaio de Proficiência para Determinação de Resíduos de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros 17ª Rodada – Matriz Abacaxi

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 (COR)

COMISSÃO DO PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA (CPEP)

Armi Wanderley da Nóbrega – Coordenador Geral

Marcus Henrique Campino de la Cruz – Coordenador Técnico

Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso – Coordenadora da Qualidade

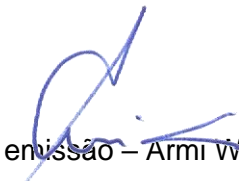
Margarita Corrales – Secretaria *ex officio* da RILAA (*ad hoc*)

COMITÊ TÉCNICO (CT)

Angélica Castanheira de Oliveira

Lucia Helena Pinto Bastos

Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso


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

07/agosto/2023

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 Abacaxi.....	4
3.3. Fortificação da Matriz.....	5
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. Avaliação da Estabilidade dos Itens de Ensaio.....	7
4.3.2. Avaliação da Homogeneidade dos Itens de Ensaio.....	7
4.3.3. Desvio Padrão para Avaliação de Proficiência.....	7
4.3.4. Índices z e z'	7
4.3.5. Análise Robusta.....	8
5. Resultados da Avaliação da Homogeneidade e Estabilidade dos Itens de Ensaio.....	8
6. Atribuição dos Valores Designados.....	9
7. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes.....	10
7.1. Laboratórios Participantes.....	10
7.2. Resultados dos Laboratórios Participantes.....	10
7.3. Considerações Sobre os Métodos de Análise.....	15
7.3.1. Método de Análise do Laboratório de Resíduos de Agrotóxico do INCQS.....	15
7.3.2. Parâmetros da Quantificação.....	15
7.3.3. Método de Extração e <i>Clean-up</i>	16
7.3.4. Materiais de Referência/Padrões Utilizados.....	16
7.4. Cálculo do Índice z	16
7.5. Agrotóxico que Não Teve Valor de Consenso.....	23
7.6. Capacidade Analítica, Viabilidade Analítica e Frequência de Resíduos de Agrotóxicos Analisados.....	23
7.7. Agrotóxicos não Fortificados na Amostra, porém Encontrados pelos Laboratórios.....	33
7.8. Observações Relevantes Informadas pelos Laboratórios.....	33
8. Conclusões e Comentários.....	34
9. Confidencialidade.....	34
10. Modificações em Relação a Versão Anterior.....	34
11. Referências Bibliográficas.....	35
12. Laboratórios Participantes.....	36
Anexo A – Lista de Possíveis Agrotóxicos (Total 330).....	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 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 Resíduos de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros, 17ª Rodada – Matriz Abacaxi, 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 resíduos de agrotóxicos em polpa de abacaxi. Este EP também poderá contribuir para:

- Identificar e quantificar os resíduos de agrotóxicos presentes em polpa de abacaxi 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

O abacaxi foi escolhido por ser um hortifrutigranjeiro de uso e produção nacional e ainda não ter sido incluído pela COR em nenhum EP da área de multiresíduos de agrotóxicos.

3.2. Preparo da Polpa de Abacaxi

As amostras de abacaxi 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 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 $45\text{ g} \pm 5\text{ g}$, 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* ($< -10\text{ }^{\circ}\text{C}$) 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 de sua ocorrência em programas de monitoramento oficiais e/ou indicação de uso à cultura.

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

Agrotoxicos [Concentração] $\mu\text{g kg}^{-1}$ (ng g^{-1})			
Alfa-cipermetrina	[42,7]	Dimetomorfe	[90,4]
Ametrina	[16,6]	Diuron	[37,2]
Atrazina	[22,3]	Halofenosideo	[169,6]
Bifentrina	[37,7]	Linuron	[22,1]
Carbaril	[45,0]	Picoxistrobina	[40,8]

3.4. Faixa de Valores Esperados

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

Lembramos que os agrotóxicos foram adicionados a uma matriz de abacaxi para a produção dos itens de ensaio. Portanto, uma vez que perdas de analitos geralmente ocorrem naquele processo, os valores indicados na tabela 1 *não devem ser considerados como valores designados* 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 abacaxi 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 abacaxi reservados para este estudo, foram avaliados em cinco períodos diferentes, compreendidos entre o preparo do item de ensaio pelo INCQS e a data final de entrega dos resultados pelos laboratórios participantes¹.

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 17ª Rodada do Ensaio de Proficiência para Determinação de Resíduos de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros – Matriz Abacaxi foram enviados dois itens

¹ Início em 17/05/2023 e término em 12/07/2023.

de ensaio contendo, cada um, cerca de 45 ± 5 g da polpa de abacaxi congelada: um frasco com amostra não fortificada (isenta dos agrotóxicos adicionados) e um outro com amostra fortificada.

Os frascos foram armazenados em *freezer* (< -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.

O envio aos laboratórios estrangeiros foi realizado pela Rede Interamericana de Laboratórios de Análise de Alimentos – RILAA e ocorreu nas mesmas condições do envio nacional e de forma a garantir a integridade dos itens 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 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (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 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 CPEP adotou como valor designado para cada agrotóxico, aquele oriundo 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 (2022)** 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

² Recuperação na faixa de 70-120%

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 abacaxi 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 B.3) 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.

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 8.4.3 da norma [ISO 13528](#), isto é, como proposto originalmente por [Horwitz](#), onde a precisão interlaboratorial é avaliada em termos de um desvio 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, 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, item C.3), documento complementar à ABNT ISO/IEC 17043.

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} (%)	Estável	u_e (%)
Alfa-cipermetrina	Não	17	Sim	10
Ametrina	Sim	1,4	Sim	5,7
Atrazina	Sim	1,5	Sim	3,0
Bifentrina	Não	9,7	Sim	15
Carbaril	Sim	1,6	Sim	5,4
Dimetomorfe	Sim	3,0	Sim	5,2
Diuron	Sim	1,6	Sim	5,3
Halofenósideo	Sim	2,1	Sim	5,3
Linuron	Sim	4,2	Sim	6,9
Picoxistrobina	Sim	2,3	Sim	4,8

Observamos que a Alfa-cipermetrina e a Bifentrina não se mostraram suficientemente homogêneas, com incerteza relativamente baixa. Deste modo, a COR ponderou que, a princípio, este agrotóxico pode ser considerado para a avaliação quantitativa dos laboratórios desde que seja levado em consideração esta não homogeneidade.

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 cinco laboratórios informaram a quantificação do agrotóxico Halofenósideo, **não sendo possível assim o cálculo do valor designado para esta substância.**

Tabela 3: Valores designados, incerteza padrão dos valores designados, desvios padrão de *Horwitz*, desvio padrão para avaliação e razão de *Horwitz*, todos em $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Agrotóxico	Valor Designado (VD)	u_{VD}	U_{VD}	Desvio Padrão Alvo (σ_H)	Desvio Padrão Para Avaliação ⁽¹⁾	HorRat ⁽²⁾ (s^*/σ_H)
Alfa-cipermetrina	45,0	6,9	17,4	9,9	12,1	1,48
Ametrina	14,8	1,1	2,5	3,2	3,4	0,99
Atrazina	20,5	1,2	2,6	4,5	4,5	0,77
Bifentrina	35,4	1,9	4,5	7,8	8,9	0,59
Carbaril	42,9	2,5	5,4	9,4	9,4	0,86
Dimetomorfe	96,0	7,6	17	21,1	22,4	0,95
Diuron	33,8	2,1	4,7	7,4	7,4	0,77
Linuron	20,3	1,9	4,5	4,5	4,9	1,11
Picoxistrobina	39,7	3,0	7,0	8,7	9,2	0,88

(1) Neste EP, exceto para Atrazina, Carbaril e Diuron, todos os outros agrotóxicos foram avaliados pelo desvio padrão de *Horwitz* modificado, σ'_H , veja equação 6;

(2) Parâmetro associado à qualidade de obtenção do valor designado do Ensaio de Proficiência. Para mais informações, veja [Horwitz and Albert](#) (2006).

As incertezas combinadas (u_{VD}) do valor designado dos agrotóxicos Alfa-cipermetrina, Ametrina, Dimetomorfe, Linuron e Picoxistrobina foram somadas quadraticamente ao desvio padrão de *Horwitz* pois não atendiam ao critério de serem menor que $0,3\sigma_H$. Como na incerteza da determinação do valor designado já estão incluídas as componentes de incerteza devido a não homogeneidade e/ou instabilidade (nota 1 do item 7.7.7 da [ISO 13528](#)), a incerteza da não homogeneidade do agrotóxico Alfa-cipermetrina não precisou ser computada. Contudo, para o agrotóxico Bifentrina, esta teve que ser levada em consideração. Desta forma, foi calculado o índice z' , para os agrotóxicos que tiveram uma componente de incerteza somado ao desvio padrão de *Horwitz*.

7. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes

7.1. Laboratórios Participantes

Vinte e dois laboratórios se inscreveram na 17ª Rodada do Programa de Ensaio de Proficiência para a Determinação de Resíduos de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros – Matriz Abacaxi.

Vinte e um laboratórios inscritos enviaram os resultados no prazo proposto.

Dos laboratórios participantes, dez (47,6%) são acreditados na norma [ISO/IEC 17025](#) na análise de resíduos de agrotóxicos. Quatro laboratórios (19,0%) não tinham a metodologia validada.

Dentre os laboratórios nacionais que informaram do recebimento dos itens de ensaio, todos receberam dentro do prazo de 72h estabelecido no protocolo. Os laboratórios do exterior receberam os itens em condições adequadas de temperatura, informadas no Formulário de Recebimento do Item de Ensaio.

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. Na [Tabela 5](#) são apresentadas as técnicas cromatográficas, bem como os métodos de quantificação, utilizadas pelos laboratórios participantes.

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

Código do Laboratório	Agrotóxicos																			
	Alfa-cipermetrina				Ametrina				Atrazina				Bifentrina				Carbaril			
	Result.	Rec	LD	LQ	Result.	Rec	LD	LQ	Result.	Rec	LD	LQ	Result.	Rec	LD	LQ	Result.	Rec	LD	LQ
AGR 17/001	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	49,54	106	1,12	3,54
AGR 17/002	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	44,3	80,0	0,60	3,20
AGR 17/012	NT	-	-	-	ND	-	9,38	10,00	22,51	80,0	8,74	10,00	ND	-	7,20	10,00	ND	-	3,98	10,00
AGR 17/014	356	117,0	3,00	10,00	18	89,3	3,00	10,00	25	80,9	3,00	10,00	213	95,0	3,00	10,00	NT	-	-	-
AGR 17/016	NT	-	-	-	14,6	94,9	0,75	2,50	NT	-	-	-	NT	-	-	-	41,4	93,1	0,75	2,50
AGR 17/024	NT	-	-	-	15	94,0	5,00	10,00	20	102,0	5,00	10,00	ND	-	5,00	10,00	NT	-	-	-
AGR 17/028	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	36,5	106,0	10,00	5,00
AGR 17/031	NT	-	-	-	18,0	110,0	8,00	10,00	18,23	105,6	8,00	10,00	28,07	109	8,00	10,00	50,47	105,9	8,00	10,00
AGR 17/034	42,4	111,0	5,00	10,00	13,5	101,0	5,00	10,00	19,3	85,0	5,00	10,00	36,7	86,0	5,00	10,00	38,1	74,0	5,00	10,00
AGR 17/037	102,3	148,0	3,50	5,00	10,9	65,0	3,50	5,00	53,6	138,0	3,50	5,00	141	80,2	3,50	5,00	33,1	70,4	3,50	5,00
AGR 17/041	61,4	89,0	10,00	10,00	15,1	94,7	10,00	10,00	21,6	97,5	10,00	10,00	35,8	96,6	10,00	10,00	48,8	95,8	10,00	10,00
AGR 17/045	NT	-	-	-	18,9	107,0	3,00	10,00	18	110,0	3,00	10,00	18,2	111,0	3,00	10,00	23,9	112,0	3,00	10,00
AGR 17/048	46	85,0	5,00	10,00	17	105,9	5,00	10,00	25	105,9	5,00	10,00	41	109,2	5,00	10,00	49	111,3	5,00	10,00
AGR 17/060	NT	-	-	-	NT	-	-	-	9,88	-	3,30	10,00	NT	-	-	-	38,05	-	3,30	10,00
AGR 17/064	40	116,0	5,00	10,00	9	100,0	5,00	10,00	17,3	88,0	5,00	10,00	39,5	120,0	5,00	10,00	46	120,0	5,00	10,00
AGR 17/067	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	41,65	86,5	3,33	10,00
AGR 17/076	60,6	95,8	1,00	3,00	10,7	93,0	1,00	3,00	25,1	93,3	1,00	3,00	35,7	91,1	1,00	3,00	47,0	106,4	1,00	3,00
AGR 17/082	NT	-	-	-	13,01	92,9	0,07	0,20	20,87	85,9	0,07	0,20	NT	-	-	-	34,13	90,3	0,33	1,00
AGR 17/085	9,79	100,6	1,42	4,74	12,09	93,0	0,80	2,67	14,68	93,6	0,94	3,13	NT	-	-	-	35,26	94,9	1,16	3,87
AGR 17/089	24,3	85,1	4,00	10,00	NT	-	-	-	20,2	94,4	4,00	10,00	36,1	101,6	4,00	10,00	85,2	98,8	4,00	10,00
AGR 17/091	40,00	105,52	3,33	10,00	16,00	113,42	3,33	10,00	18,33	114,06	3,33	10,00	36,00	80,69	3,33	10,00	48,00	93,54	3,33	10,00

Em azul, os resultados utilizados na obtenção do valor designado; Em vermelho, as recuperações fora dos parâmetros do provedor ou valores considerados discrepantes para o cálculo do consenso.

Tabela 4: Continuação

Código do Laboratório	Agrotóxicos																			
	Dimetomorfe				Diuron				Halofenossídeo				Linuron				Picoxistrobina			
	Result.	Rec	LD	LQ	Result.	Rec	LD	LQ	Result.	Rec	LD	LQ	Result.	Rec	LD	LQ	Result.	Rec	LD	LQ
AGR 17/001	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 17/002	NT	-	-	-	33,5	94,5	1,40	4,70	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 17/012	NT	-	-	-	ND	-	7,85	10,00	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 17/014	ND	-	3,00	10,00	44	144,0	3,00	10,00	NT	-	-	-	26	122,0	3,00	10,00	44	114,0	3,00	10,00
AGR 17/016	NT	-	-	-	30,2	94,3	0,75	2,50	NT	-	-	-	19,3	95,6	0,75	2,50	NT	-	-	-
AGR 17/024	76	86,0	5,00	10,00	33	87,0	5,00	10,00	NT	-	-	-	14	136,0	5,00	10,00	NT	-	-	-
AGR 17/028	38,4	109,0	10,00	5,00	27,1	111,0	10,00	5,00	NT	-	-	-	16,6	127,0	10,00	5,00	NT	-	-	-
AGR 17/031	89,4	108,5	8,00	10,00	NT	-	-	-	163,2	114,2	8,00	10,00	22,43	106	8,00	10,00	41,93	109,0	8,00	10,00
AGR 17/034	NT	-	-	-	29,9	100,0	5,00	10,00	NT	-	-	-	18,1	105,0	5,00	10,00	44,7	107,0	5,00	10,00
AGR 17/037	103,2	101,6	3,50	5,00	ND	-	3,50	5,00	231,8	75,9	3,50	5,00	16,6	83,2	3,50	5,00	ND	-	3,50	5,00
AGR 17/041	85,1	94,0	10,00	10,00	34,7	98,0	10,00	10,00	NT	-	-	-	21	93,0	10,00	10,00	37,7	96,3	10,00	10,00
AGR 17/045	97,5	104,0	3,00	10,00	43,2	108,0	3,00	10,00	119,0	103,0	3,00	10,00	23,7	107,0	3,00	10,00	43,2	102,0	3,00	10,00
AGR 17/048	85	99,5	5,00	10,00	42	106,8	5,00	10,00	NT	-	-	-	26	109,6	5,00	10,00	39	106,5	5,00	10,00
AGR 17/060	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 17/064	110	105,0	5,00	10,00	ND	-	5,00	10,00	177	101,0	5,00	10,00	11,5	98,0	5,00	10,00	30	110,0	5,00	10,00
AGR 17/067	NT	-	-	-	31,26	84,5	3,33	10,00	145,8	85,4	3,33	10,00	NT	-	-	-	35,7	87,8	3,33	10,00
AGR 17/076	104	88,0	1,00	3,00	39,8	102,5	1,00	3,00	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 17/082	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	16,6	73,7	0,33	1,00	NT	-	-	-
AGR 17/085	127,1	91,0	1,17	3,90	29,13	91,6	1,03	3,43	NT	-	-	-	NT	-	-	-	29,51	89,4	0,79	7,90
AGR 17/089	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 17/091	114,00	107,69	3,33	10,00	33,00	82,42	3,33	10,00	NT	-	-	-	26,00	79,04	3,33	10,00	54,00	117,96	3,33	10,00

Em azul, os resultados utilizados na obtenção do valor designado; Em vermelho, as recuperações fora dos parâmetros do provedor ou valores considerados discrepantes para o cálculo do consenso.

Tabela 5: Técnicas de separação e quantificação.

Código do Laboratório	Agrotóxicos														
	Alfa-cipermetrina			Ametrina			Atrazina			Bifentrina			Carbaril		
	Result.	TC	Detector	Result.	TC	Detector	Result.	TC	Detector	Result.	TC	Detector	Result.	TC	Detector
AGR 17/001	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	49,54	LC	MS-MS
AGR 17/002	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	44,3	LC	MS-MS
AGR 17/012	NT	-	-	ND	GC	MS	22,5	GC	MS	ND	GC	MS	ND	GC	MS
AGR 17/014	356	HPLC	MS-MS	18,0	HPLC	MS-MS	25,0	HPLC	MS-MS	213	HPLC	MS-MS	NT	HPLC	MS-MS
AGR 17/016	NT	-	-	14,6	UPLC	MS-MS	NT	-	-	NT	-	-	41	UPLC	MS-MS
AGR 17/024	NT	-	-	15,0	HPLC	MS-MS	20,0	HPLC	MS-MS	ND	HPLC	MS-MS	NT	-	-
AGR 17/028	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	36,5	HPLC	MS-MS
AGR 17/031	NT	-	-	18,0	HPLC	MS-MS	18,23	HPLC	MS-MS	28,07	HPLC	MS-MS	50,47	HPLC	MS-MS
AGR 17/034	42,4	HPLC	MS-MS	13,5	HPLC	MS-MS	19,3	HPLC	MS-MS	36,7	HPLC	MS-MS	38,1	HPLC	MS-MS
AGR 17/037	102,3	GC	-	10,9	LC	-	53,6	GC	-	141	GC	-	33,1	LC	-
AGR 17/041	61,4	UPLC	MS-MS	15,1	UPLC	MS-MS	21,6	UPLC	MS-MS	35,8	UPLC	MS-MS	48,8	UPLC	MS-MS
AGR 17/045	NT	-	-	18,9	HPLC	MS-MS	18,0	HPLC	MS-MS	18,2	HPLC	MS-MS	23,9	HPLC	MS-MS
AGR 17/048	46	HPLC	MS-MS	17	HPLC	MS-MS	25	HPLC	MS-MS	41	HPLC	MS-MS	49	HPLC	MS-MS
AGR 17/060	NT	-	-	NT	-	-	9,88	LC	MS-MS	NT	-	-	38,05	LC	MS-MS
AGR 17/064	40	GC/HPLC	MS-MS	9,0	GC/HPLC	MS-MS	17,3	GC/HPLC	MS-MS	39,5	GC/HPLC	MS-MS	46	GC/HPLC	MS-MS
AGR 17/067	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	41,65	HPLC	MS-MS
AGR 17/076	60,6	UPLC	MS-MS	10,7	GC	MS-MS	25,1	GC	MS-MS	35,7	UPLC	MS-MS	47,0	UPLC	MS-MS
AGR 17/082	NT	-	-	13,01	UPLC	MS-MS	20,87	UPLC	MS-MS	NT	-	-	34,13	UPLC	MS-MS
AGR 17/085	9,79	UPLC	MS-MS	12,09	UPLC	MS-MS	14,68	UPLC	MS-MS	NT	-	-	35,26	UPLC	MS-MS
AGR 17/089	24,3	GC	MS-MS	NT	-	-	20,2	LC	MS-MS	36,1	GC	MS-MS	85,2	LC	MS-MS
AGR 17/091	40,00	GC	OT	16,00	GC	OT	18,33	GC	OT	36,00	GC	OT	48,00	GC	OT

Result. = Resultado; TC = Técnica Cromatográfica; NT = Não Testado; ND = Não Detectado; OT = outro; LC = Liquid Chromatography; GC = Gas Chromatography; HPLC = High Performance Liquid Chromatography; UPLC = Ultra Performance Liquid Chromatography and MS = Mass Spectrometry.

Tabela 5: Continuação.

Código do Laboratório	Agrotóxicos														
	Dimetomorfe			Diuron			Halofenossídeo			Linuron			Picoxistrobina		
	Result.	TC	Detector	Result.	TC	Detector	Result.	TC	Detector	Result.	TC	Detector	Result.	TC	Detector
AGR 17/001	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 17/002	NT	-	-	34	LC	MS-MS	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 17/012	NT	-	-	ND	GC	MS	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 17/014	ND	HPLC	MS-MS	44	HPLC	MS-MS	NT	-	-	26	HPLC	MS-MS	44	HPLC	MS-MS
AGR 17/016	NT	-	-	30	UPLC	MS-MS	NT	-	-	19	UPLC	MS-MS	NT	-	-
AGR 17/024	76	HPLC	MS-MS	33	HPLC	MS-MS	NT	-	-	14	HPLC	MS-MS	NT	-	-
AGR 17/028	38,4	HPLC	MS-MS	27,1	HPLC	MS-MS	NT	-	-	16,6	HPLC	MS-MS	NT	-	-
AGR 17/031	89,40	HPLC	MS-MS	NT	-	-	163,2	HPLC	MS-MS	22,43	HPLC	MS-MS	41,93	HPLC	MS-MS
AGR 17/034	NT	-	-	29,9	HPLC	MS-MS	NT	-	-	18,1	HPLC	MS-MS	44,7	HPLC	MS-MS
AGR 17/037	103,2	LC	-	ND	-	-	231,8	LC	-	16,6	LC	-	ND	-	-
AGR 17/041	85,1	UPLC	MS-MS	34,7	UPLC	MS-MS	NT	-	-	21	UPLC	MS-MS	37,7	UPLC	MS-MS
AGR 17/045	97,5	HPLC	MS-MS	43,2	HPLC	MS-MS	119	HPLC	MS-MS	23,7	HPLC	MS-MS	43,2	HPLC	MS-MS
AGR 17/048	85	HPLC	MS-MS	42	HPLC	MS-MS	NT	-	-	26	HPLC	MS-MS	39	HPLC	MS-MS
AGR 17/060	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 17/064	110	HPLC	MS-MS	ND	-	-	177	HPLC	MS-MS	11,5	HPLC	MS-MS	30	GC	MS-MS
AGR 17/067	NT	-	-	31,26	HPLC	MS-MS	145,8	HPLC	MS-MS	NT	-	-	35,70	HPLC	MS-MS
AGR 17/076	104	UPLC	MS-MS	39,8	UPLC	MS-MS	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 17/082	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	16,6	UPLC	MS-MS	NT	-	-
AGR 17/085	127,1	UPLC	MS-MS	29,13	UPLC	MS-MS	NT	-	-	NT	-	-	29,51	UPLC	MS-MS
AGR 17/089	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 17/091	114,00	GC	OT	33,00	GC	OT	NT	-	-	26,00	GC	OT	54,00	GC	OT

Result. = Resultado; TC = Técnica Cromatográfica; NT = Não Testado; ND = Não Detectado; OT = outro; LC = Liquid Chromatography; GC = Gas Chromatography; HPLC = High Performance Liquid Chromatography; UPLC = Ultra Performance Liquid Chromatography and MS = 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 resíduos de agrotóxicos foi por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada a Espectrometria de Massas Sequencial para os agrotóxicos Ametrina, Atrazina, Carbaril, Dimetomorfe, Diuron, Halofenosideo, Linuron e Picoxistrobina além da Cromatografia Gasosa com micro detector por Captura de Elétrons para os agrotóxicos Alfa-cipermetrina e Bifentrina. Foi utilizada a Padronização Externa com quantificação pontual em matriz.

De acordo com os limites de nossa metodologia, imidacloprido e tebuconazol foram identificados, porém não quantificados pois estavam abaixo do limite de quantificação. Todos os outros agrotóxicos listados no [Anexo A](#) deste relatório não foram detectados na matriz de abacaxi inicial.

7.3.2. Parâmetros da Quantificação

A [Tabela 6](#) apresenta alguns parâmetros reportados pelos laboratórios para a quantificação dos resíduos de agrotóxicos presentes no EP.

Tabela 6: Métodos de extração utilizados

Código do Laboratório	Padrão Interno (PI) Padrão Externo (PE)	Curva de Calibração (CC) ou <i>Ponto Único</i> (PU)	Matriz na Curva de Calibração	Níveis de calibração	Acreditado na ISO 17025
AGR 17/001	PE	PU	Sim	-	No
AGR 17/002	PE	CC	Sim	5	Sim
AGR 17/012	PE	CC	No	8	No
AGR 17/014	PE	CC	Sim	5 and 6	Sim
AGR 17/016	PE	CC	Sim	6	No
AGR 17/024	PI	CC	No	7	Sim
AGR 17/028	PE	CC	Sim	5	No
AGR 17/031	PE	CC	Sim	3	Sim
AGR 17/034	PE	CC	Sim	5	Sim
AGR 17/037	PI	CC	Sim	5	No
AGR 17/041	PE	CC	Sim	5	No
AGR 17/045	PE e PI	CC	Sim	5	Nem todos
AGR 17/048	PE	CC	Sim	6	No
AGR 17/060	PE	CC	No	7	No
AGR 17/064	PI	CC	Sim	3	No
AGR 17/067	PE	CC	Sim	>8	Sim
AGR 17/076	PE	CC	Sim	6	Sim
AGR 17/082	PE	CC	Sim	5	No
AGR 17/085	PE	CC	Sim	7	No
AGR 17/089	PE e PI	CC	Sim	6	Sim
AGR 17/091	PE	PU	Sim	-	Sim

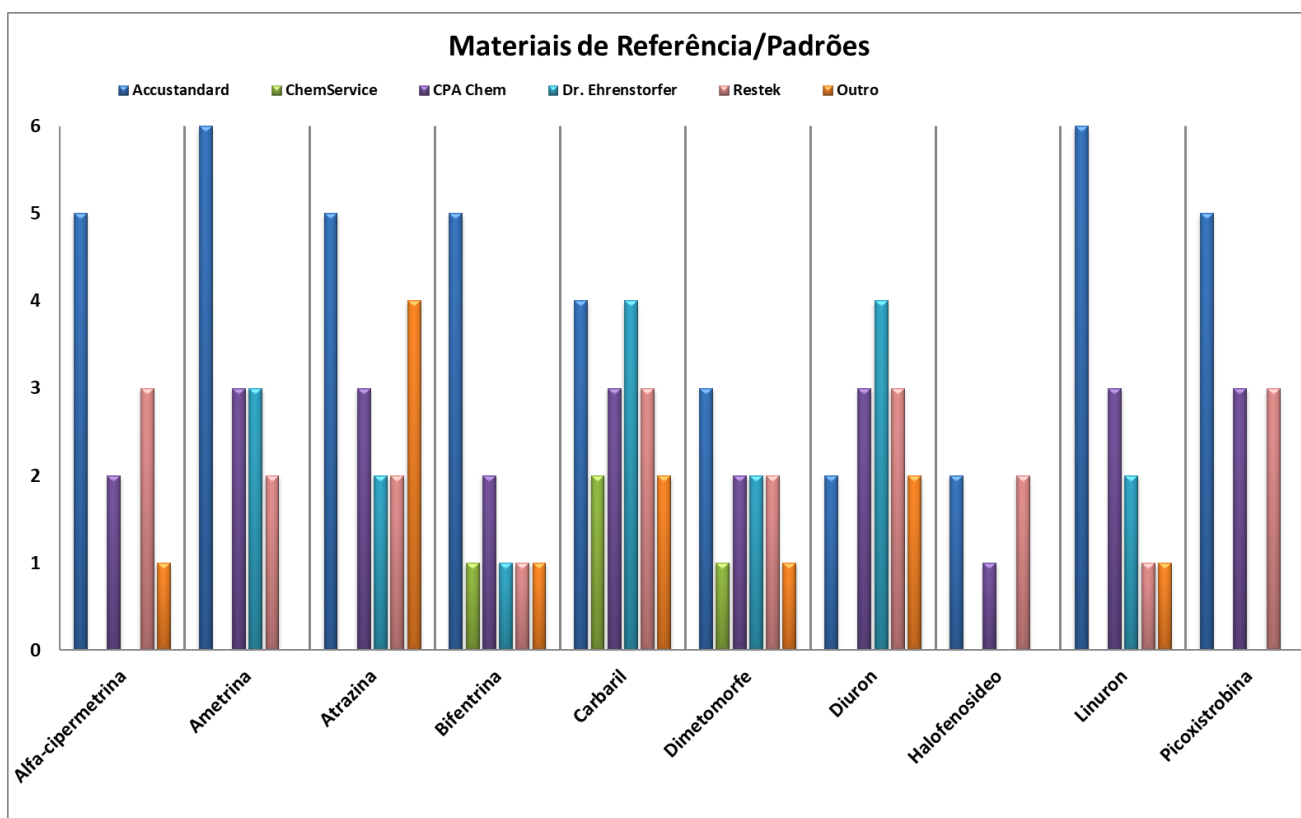
7.3.3. Método de Extração e Clean-up

Todos os participantes utilizaram a metodologia QuEChERS para a extração e, excetuando-se três laboratório que não realizaram nenhuma limpeza e um que não usou o método dispersivo, o *clean-up* dispersivo foi utilizado para o tratamento das amostras. Não foram evidenciadas tendências em relação a uma possível dependência do *clean-up* aos valores de índice z ou z'.

7.3.4. Materiais de Referência/ Padrões Utilizados

De maneira geral foram informados 6 fornecedores diferentes e estes 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 e z' (Equação 5 e 6), está apresentada na Tabela 7.

As Figuras de 2 a 10 apresentam os resultados de índice z ou z' obtidos pelos laboratórios participantes para os resíduos de agrotóxicos avaliados nesta rodada.

Tabela 7: Valores do índice z e z' obtidos pelos laboratórios participantes.

Código do Laboratório	Agrotóxicos								
	Alfa-cipermetrina	Ametrina	Atrazina	Bifentrina	Carbaril	Dimetomorfe	Diuron	Linuron	Picoxistrobina
AGR 17/001	NT	NT	NT	NT	0,7	NT	NT	NT	NT
AGR 17/002	NT	NT	NT	NT	0,1	NT	0,0	NT	NT
AGR 17/012	NT	ND	0,4	ND	ND	NT	ND	NT	NT
AGR 17/014	25,7	0,9	1,0	20,0	NT	ND	1,3	1,1	0,4
AGR 17/016	NT	0,0	NT	NT	-0,1	NT	-0,4	-0,1	NT
AGR 17/024	NT	0,0	-0,1	ND	NT	-0,8	-0,1	-1,2	NT
AGR 17/028	NT	NT	NT	NT	-0,6	-2,5	-0,9	-0,7	NT
AGR 17/031	NT	0,9	-0,4	-0,8	0,8	-0,2	NT	0,4	0,2
AGR 17/034	-0,2	-0,3	-0,2	0,1	-0,5	NT	-0,5	-0,4	0,5
AGR 17/037	4,7	-1,1	7,3	11,9	-1,0	0,3	ND	-0,7	ND
AGR 17/041	1,3	0,1	0,2	0,0	0,6	-0,4	0,1	0,1	-0,2
AGR 17/045	NT	1,2	-0,5	-1,9	-2,0	0,0	1,2	0,7	0,3
AGR 17/048	0,0	0,6	1,0	0,6	0,6	-0,4	1,0	1,1	0,0
AGR 17/060	NT	NT	-2,3	NT	-0,5	NT	NT	NT	NT
AGR 17/064	-0,4	-1,6	-0,7	0,4	0,3	0,6	ND	-1,8	-1,0
AGR 17/067	NT	NT	NT	NT	-0,1	NT	-0,3	NT	-0,4
AGR 17/076	1,2	-1,1	1,0	0,0	0,4	0,3	0,8	NT	NT
AGR 17/082	NT	-0,5	0,0	NT	-0,9	NT	NT	-0,7	NT
AGR 17/085	-2,9	-0,7	-1,2	NT	-0,8	1,3	-0,6	NT	-1,1
AGR 17/089	-1,7	NT	0,0	0,0	4,4	NT	NT	NT	NT
AGR 17/091	-0,4	0,3	-0,4	0,0	0,5	0,8	-0,1	1,1	1,5

NT = Não Testado; ND = Não Detectado; Azul = Questionável; Vermelho = Insatisfatório.

Figura 2: Gráfico de índice z': Alfa-cipermetrina

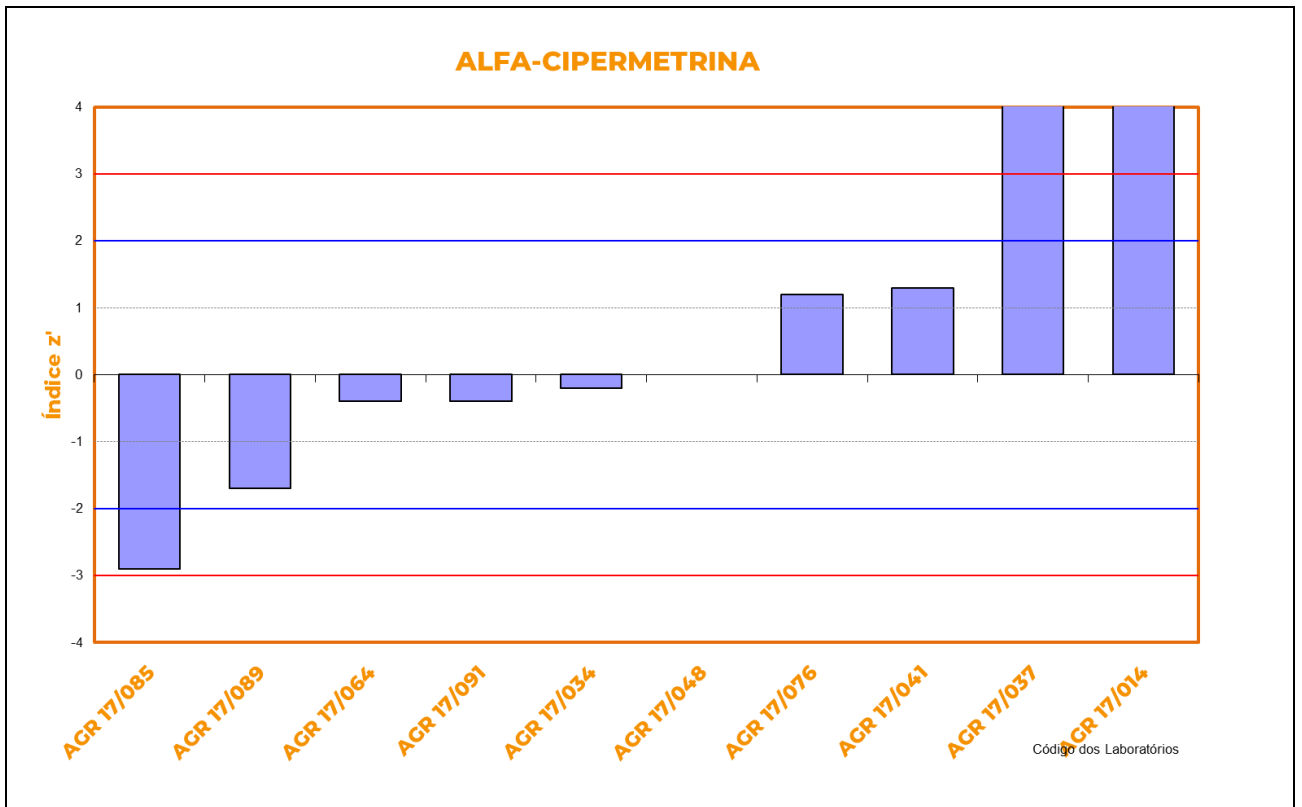


Figura 3: Gráfico de índice z': Ametrina

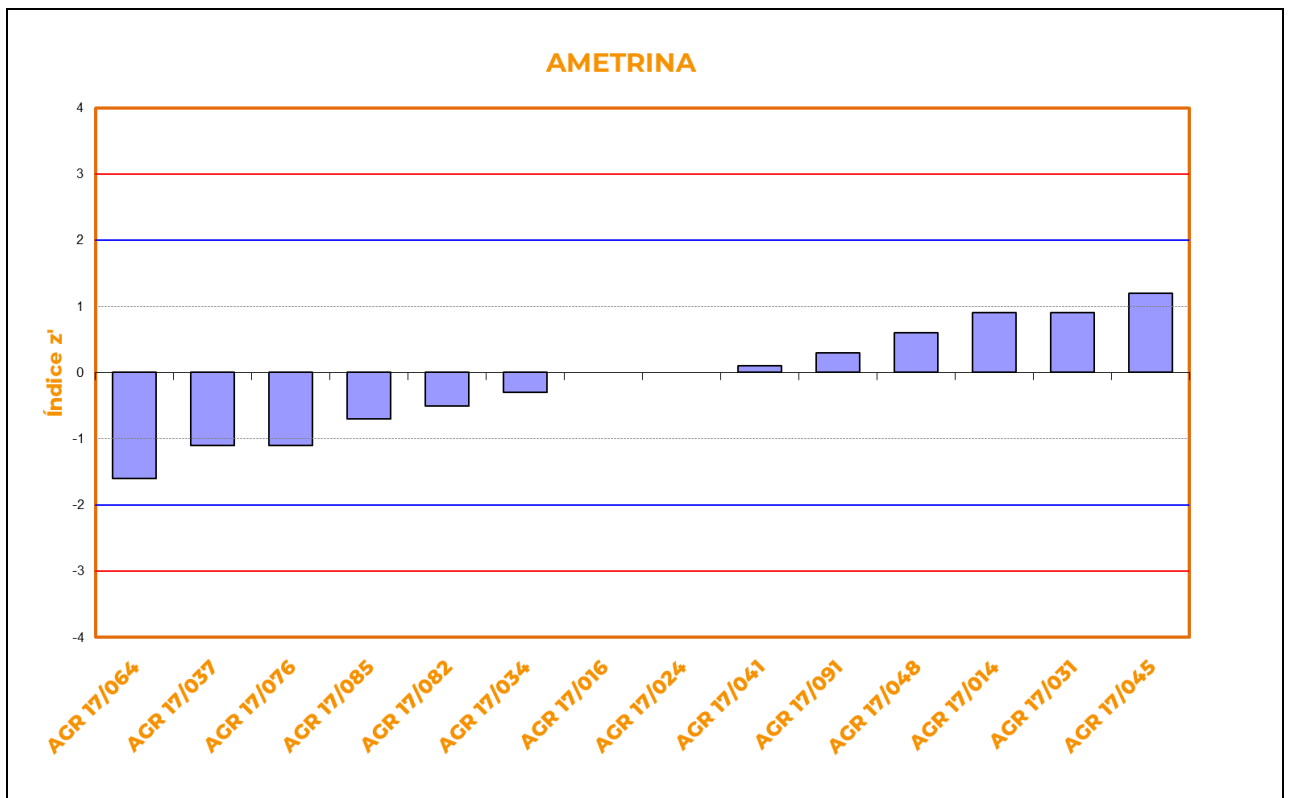


Figura 4: Gráfico de índice z: Atrazina

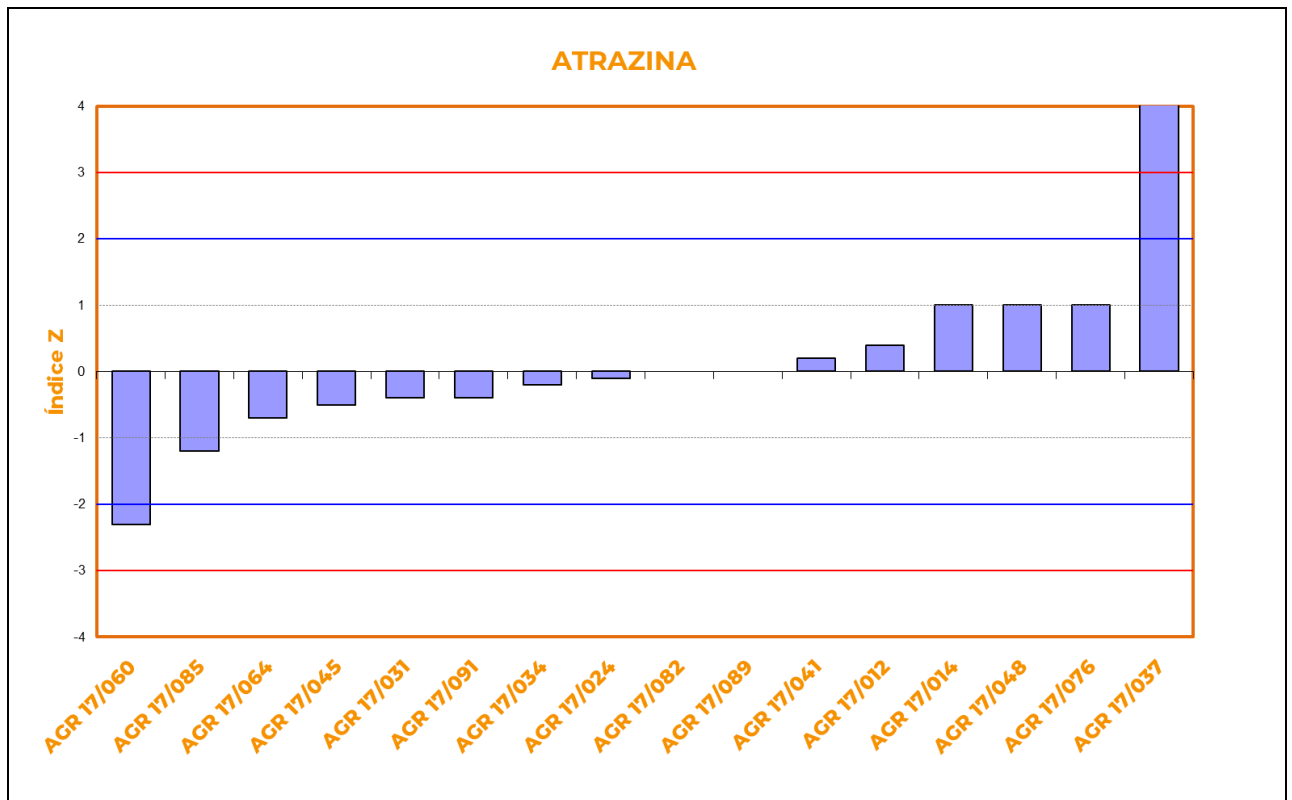


Figura 5: Gráfico de índice z': Bifentrina

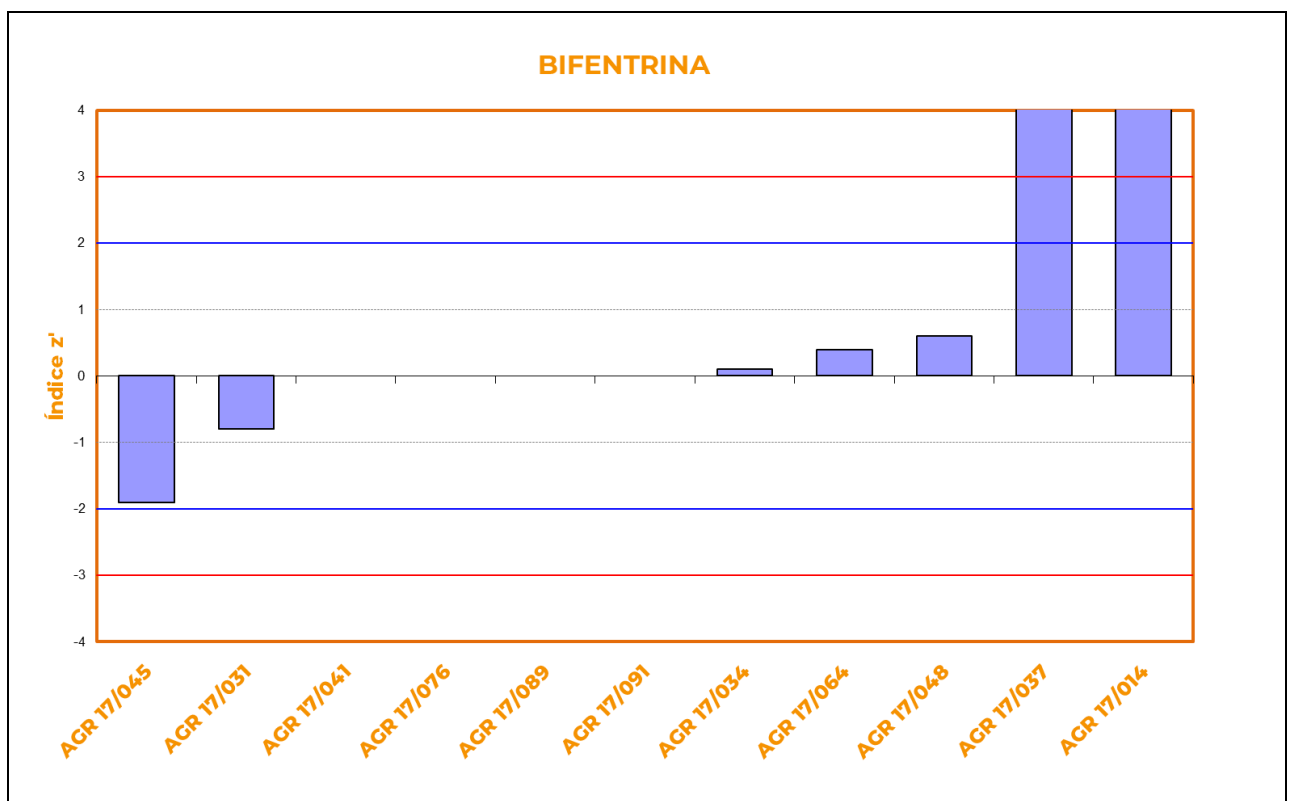


Figura 6: Gráfico de índice z: Carbaril

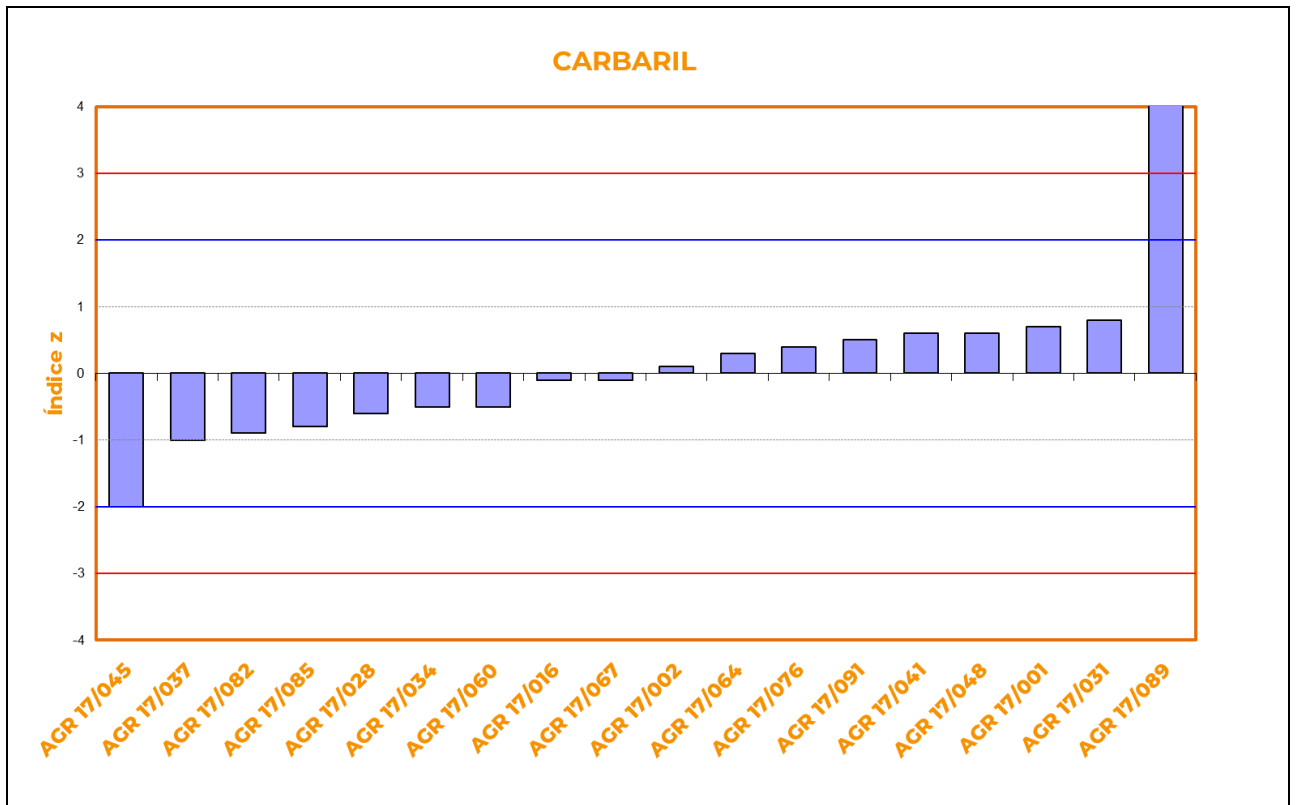


Figura 7: Gráfico de índice z: Dimetomorfe

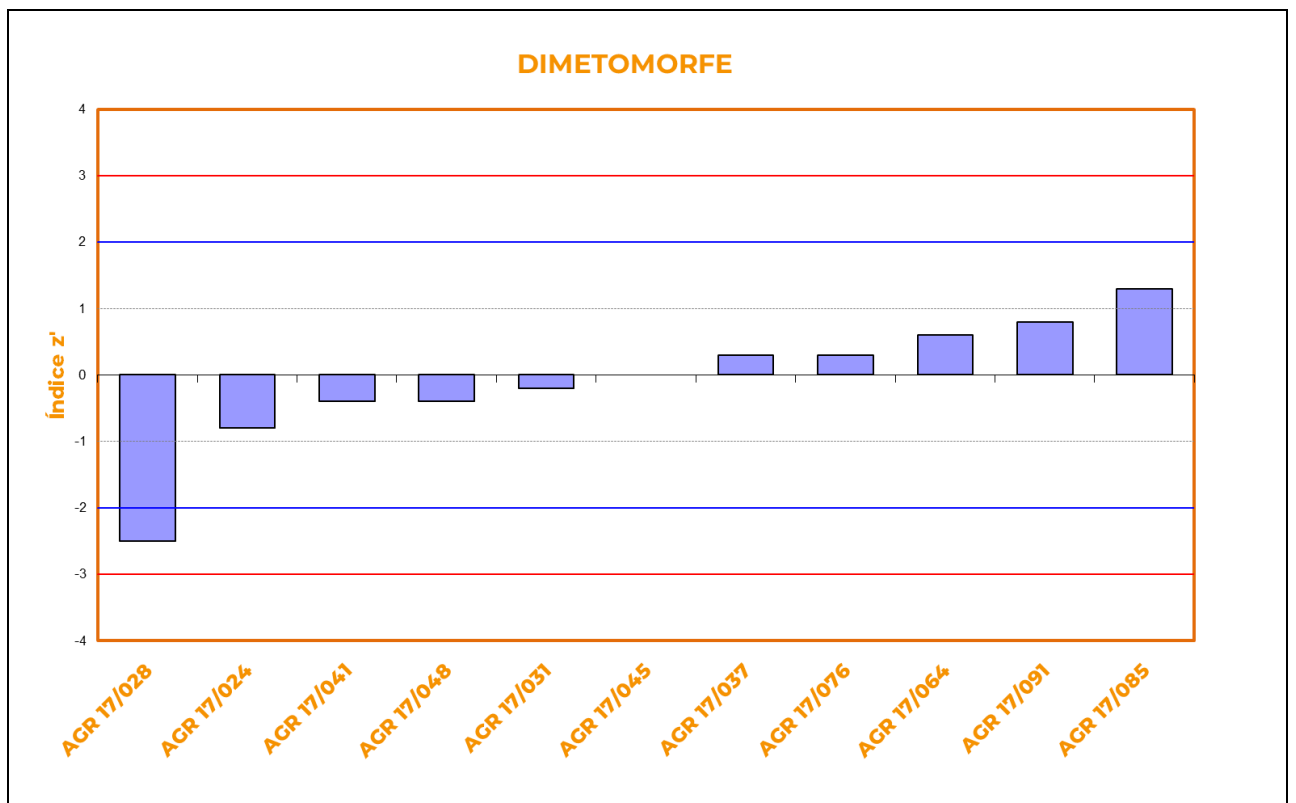


Figura 8: Gráfico de índice z: Diuron

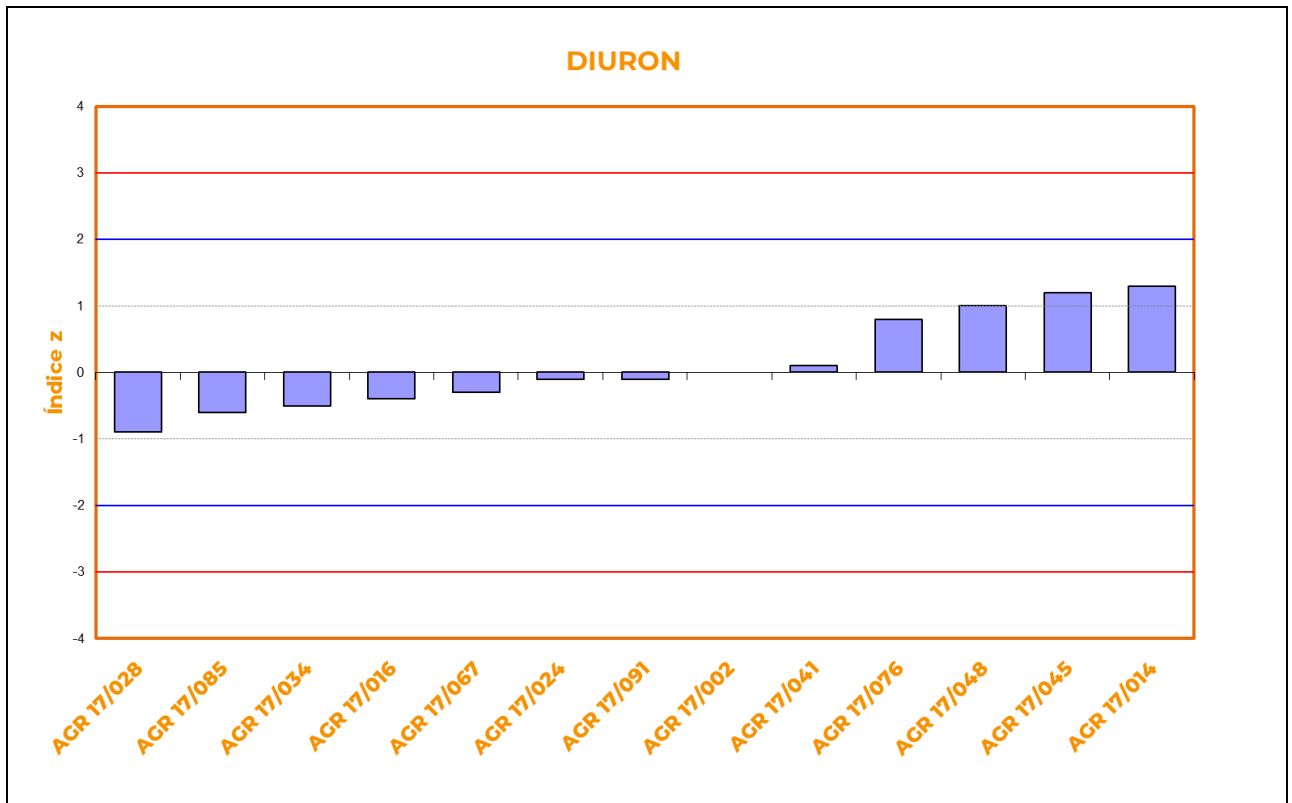


Figura 9: Gráfico de índice z': Linuron

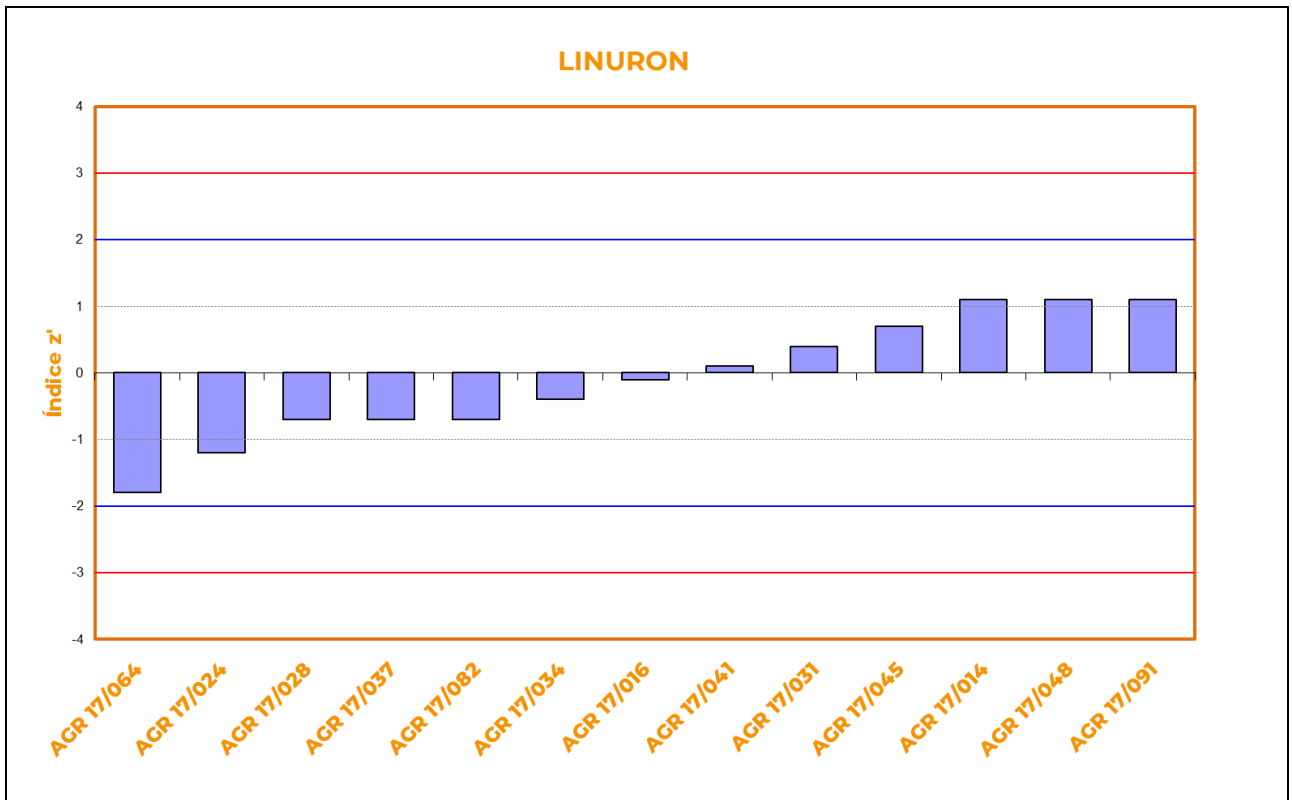
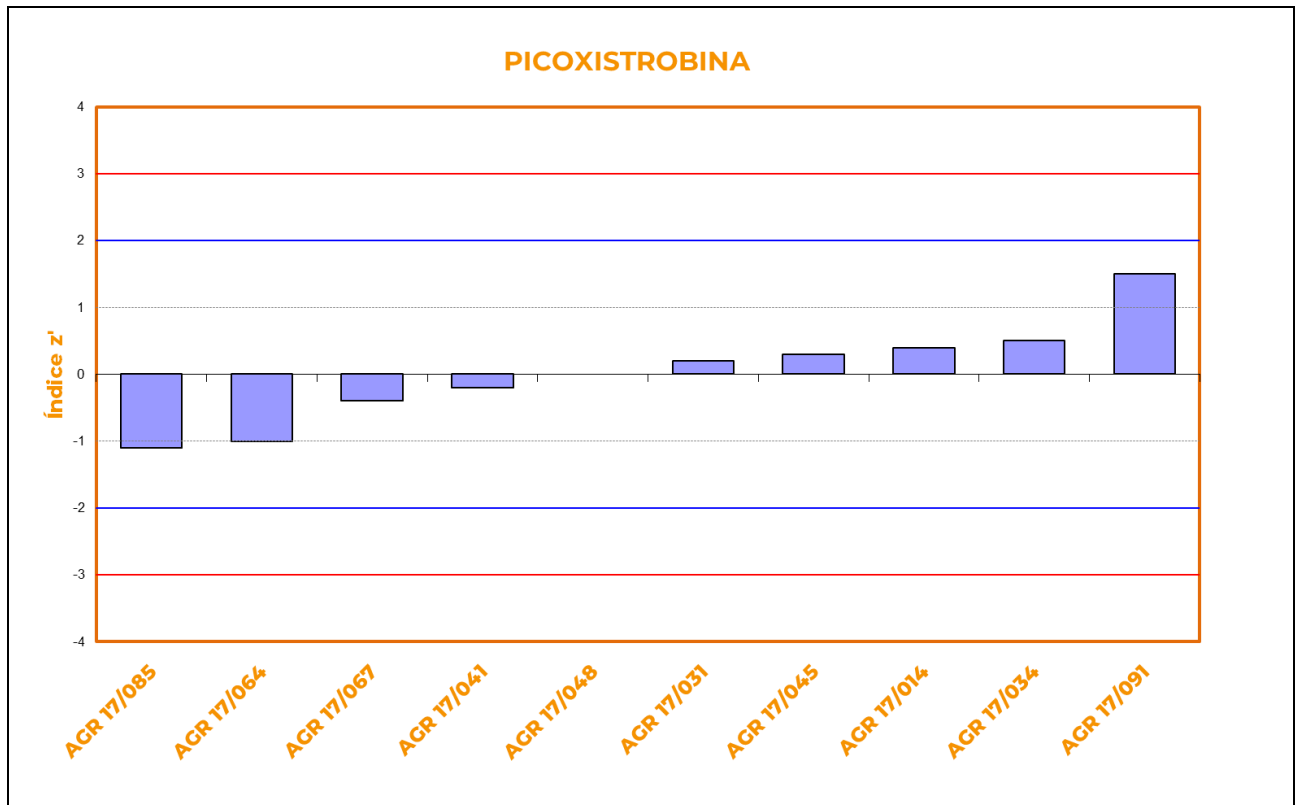
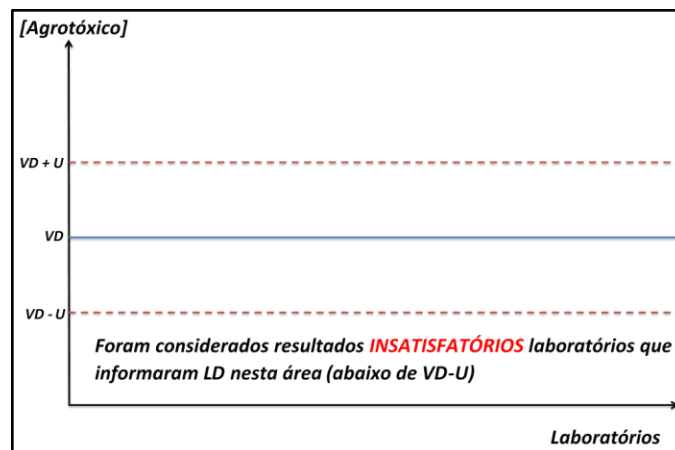


Figura 10: Gráfico de índice z': Picoxistrobina



Alguns laboratórios (**AGR 17/012, AGR 17/014, AGR 17/024, AGR 17/037 e AGR 17/064**) informaram a Não Detecção (ND) de alguns resíduos de agrotóxicos mesmo quando presentes na polpa de abacaxi. A [Figura 11](#) apresenta a abordagem que foi utilizada para a avaliação destes resultados:

Figura 11: 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 8: Limite inferior da incerteza do valor designado das concentrações de agrotóxico.

Ametrina	Bifentrina	Carbaril	Dimetomorfe	Diuron	Picoxistrobina
12,3	30,9	37,5	78,7	29,2	32,7

Em μkgg^{-1}

Assim, adotaram-se os seguintes critérios:

- Laboratórios que informaram LQ abaixo dos valores da Tabela 8 e informaram para o agrotóxico em questão “Não detectado”, foram considerados resultados **INSATISFATÓRIOS**; Desta forma, foram considerados **INSATISFATÓRIO** os seguintes resultados: **AGR 17/012** (Ametrina, Bifentrina, Carbaril e Diuron), **AGR 17/014** (Dimetomorfe), **AGR 17/024** (Bifentrina), **AGR 17/037** (Diuron e Picoxistrobina) e **AGR 17/064** (Diuron).

De um total de cento e vinte e cinco resultados reportados, 85,6% foram considerados satisfatórios (cento e sete resultados), 2,4% foram considerados questionáveis (três resultados), e 12,0% insatisfatórios (quinze resultados), percentual de insatisfatório muito menor ao obtido na rodada do ano de 2022³.

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. Agrotóxico que Não Teve Valor de Consenso

Não foi possível calcular o valor de consenso do agrotóxico Halofenossídeo pois não houve o número mínimo de resultados, seis, para aplicação da estatística com segurança.

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

Foi avaliada a Capacidade Analítica⁴ dos laboratórios participantes, a Viabilidade Analítica⁵ para a determinação dos agrotóxicos fortificados e a Frequência de Resíduos 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 9](#).

³ Ver relatório da rodada, AGR 16/22, em www.incqs.fiocruz.br/ep

⁴ Capacidade de o laboratório determinar satisfatoriamente os agrotóxicos fortificados no item de ensaio.

CA = 1: O laboratório participante se mostrou capacitado para analisar todos os agrotóxicos fortificados no item de ensaio adequadamente, tendo obtido um índice z satisfatório.

CA = 0: O laboratório participante não se mostrou capacitado para analisar adequadamente nenhum dos agrotóxicos fortificados no item de ensaio, 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 adequadamente, tendo obtido um índice z satisfatório.

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

Tabela 9: 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 17/001	11,1	100,0	0,11
AGR 17/002	22,2	100,0	0,22
AGR 17/012	55,6	20,0	0,11
AGR 17/014	88,9	62,5	0,56
AGR 17/016	44,4	100,0	0,44
AGR 17/024	66,7	83,3	0,56
AGR 17/028	44,4	75,0	0,33
AGR 17/031	77,8	100,0	0,78
AGR 17/034	88,9	100,0	0,89
AGR 17/037	100,0	44,4	0,44
AGR 17/041	100,0	100,0	1,00
AGR 17/045	88,9	100,0	0,89
AGR 17/048	100,0	100,0	1,00
AGR 17/060	22,2	50,0	0,11
AGR 17/064	100,0	88,9	0,89
AGR 17/067	33,3	100,0	0,33
AGR 17/076	77,8	100,0	0,78
AGR 17/082	44,4	100,0	0,44
AGR 17/085	77,8	85,7	0,67
AGR 17/089	44,4	75,0	0,33
AGR 17/091	100,0	100,0	1,00

Com base nos dados apresentados na [Tabela 9](#), observa-se que dos vinte e um laboratórios participantes, três (14,3 %) atingiram índice CA de 1,00, outros cinco (23,8 %) atingiram índices CA igual ou acima de 0,75, três (14,3 %) atingiram índice CA entre 0,50 e 0,74 e outros dez laboratórios (47,6 %) índices CA inferiores à 0,50.

Destaca-se que 3 laboratórios analisaram todos os resíduos de agrotóxicos presentes com 100% de resultados satisfatórios.

Com base nos dados apresentados na [Tabela 9](#), é possível realizar a avaliação da viabilidade analítica de determinação dos agrotóxicos fortificados, no universo de laboratórios participantes desta rodada de Ensaio de Proficiência. Esta avaliação está apresentada na [Tabela 10](#).

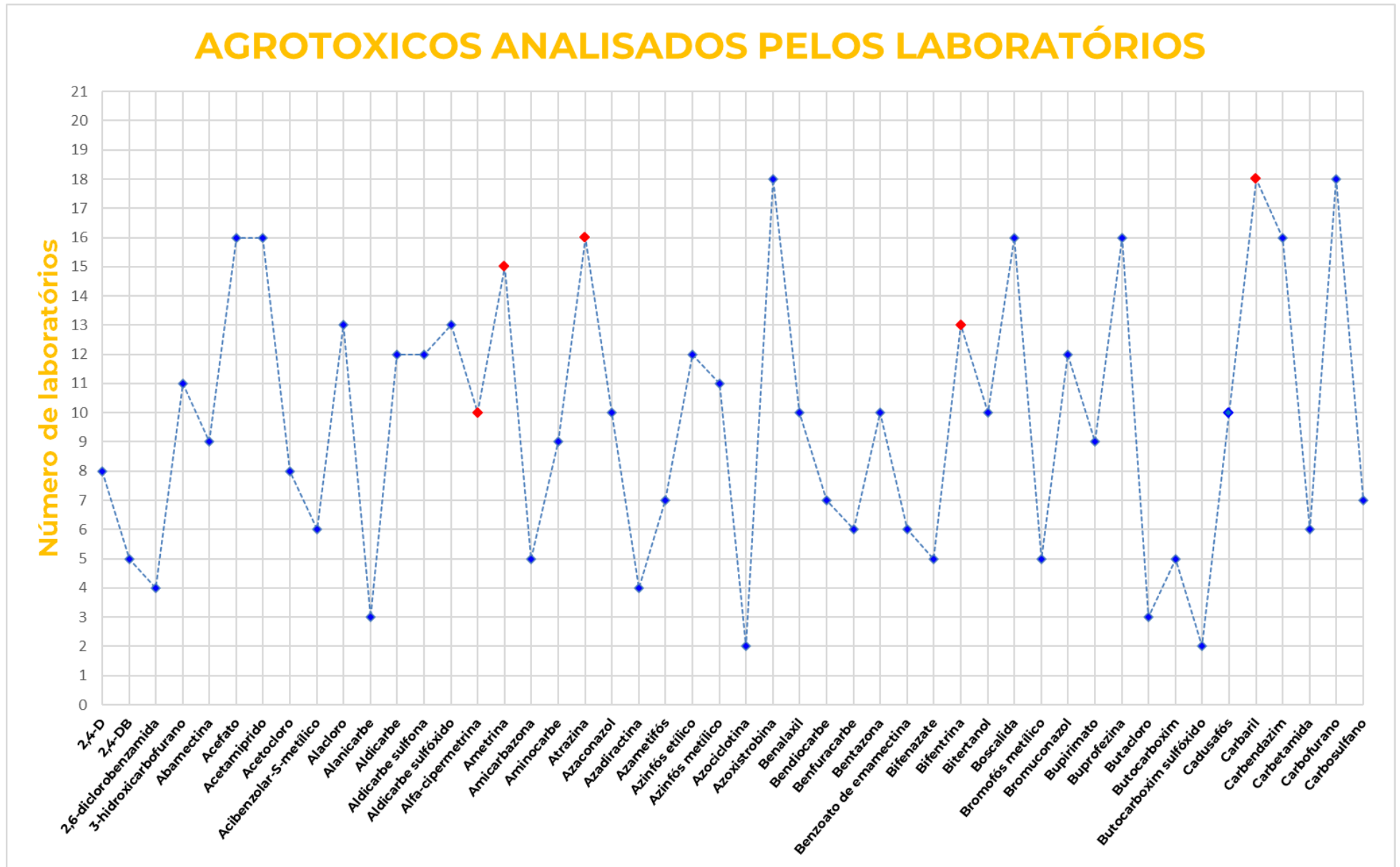
Tabela 10: Viabilidade Analítica (VA) na determinação dos agrotóxicos fortificados na amostra.

Pesticidas	% de laboratórios que analisaram o agrotóxico (a)	% resultados satisfatórios (b)	VA = $10^{-4} a \times b$
Alfa-cipermetrina	47,6	70,0	0,33
Ametrina	71,4	93,3	0,67
Atrazina	76,2	87,5	0,67
Bifentrina	61,9	69,2	0,43
Carbaril	90,5	89,5	0,81
Dimetomorfe	57,1	83,3	0,48
Diuron	76,2	81,3	0,62
Linuron	61,9	100,0	0,62
Picoxistrobina	52,4	90,9	0,48

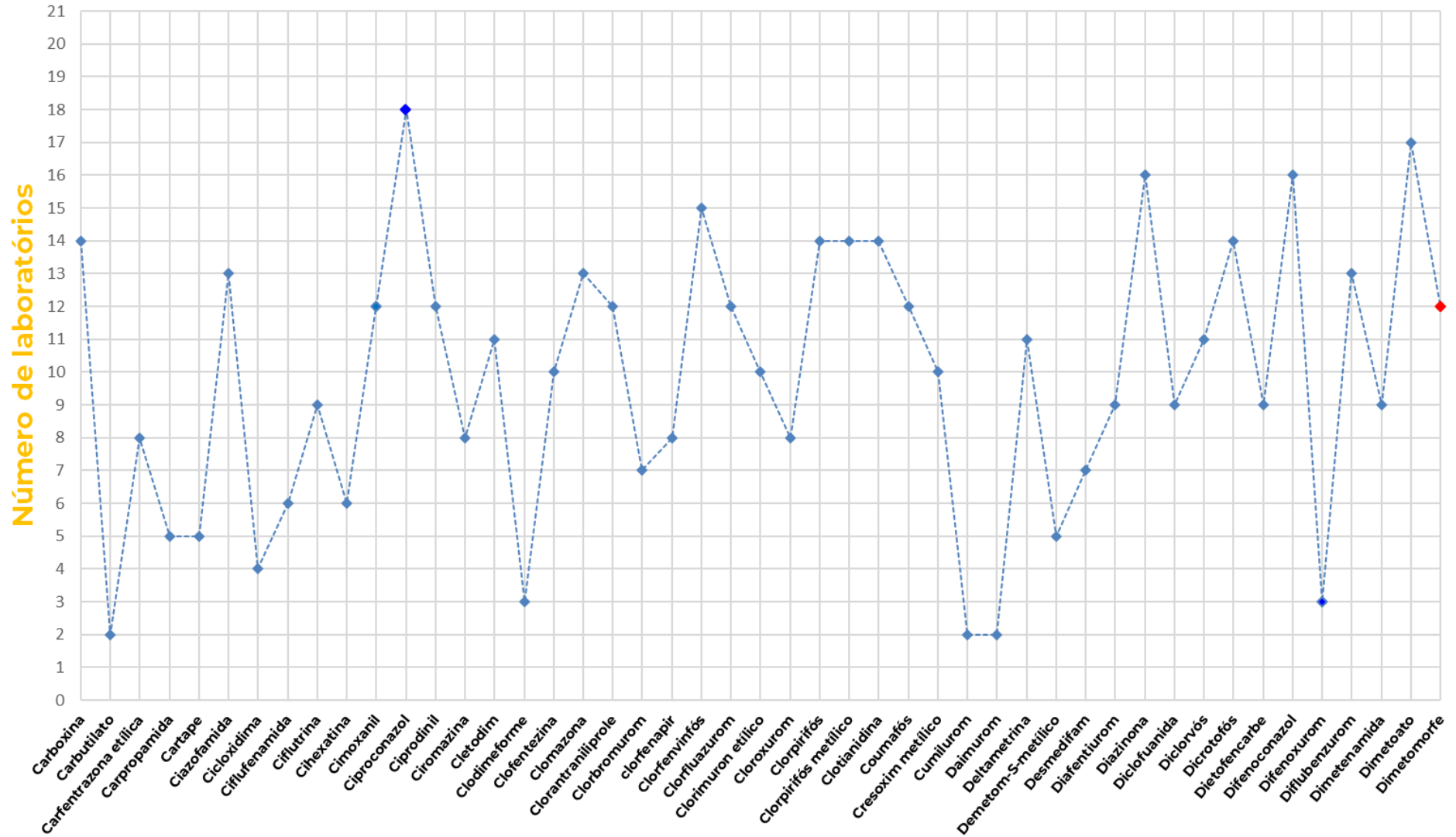
Os valores calculados de viabilidade analítica sugerem maiores esforços no desenvolvimento das metodologias analítica voltadas para a determinação dos resíduos dos agrotóxicos Alfa-cipermetrina, Bifentrina, Dimetomorfe e Picoxistrobina, visto que a VA foi baixa devido ao baixo número de laboratórios que analisam estes agrotóxicos.

A [Figura 12](#) apresenta a frequência dos resíduos de agrotóxicos analisados em função do número total de laboratórios que enviaram resultados.

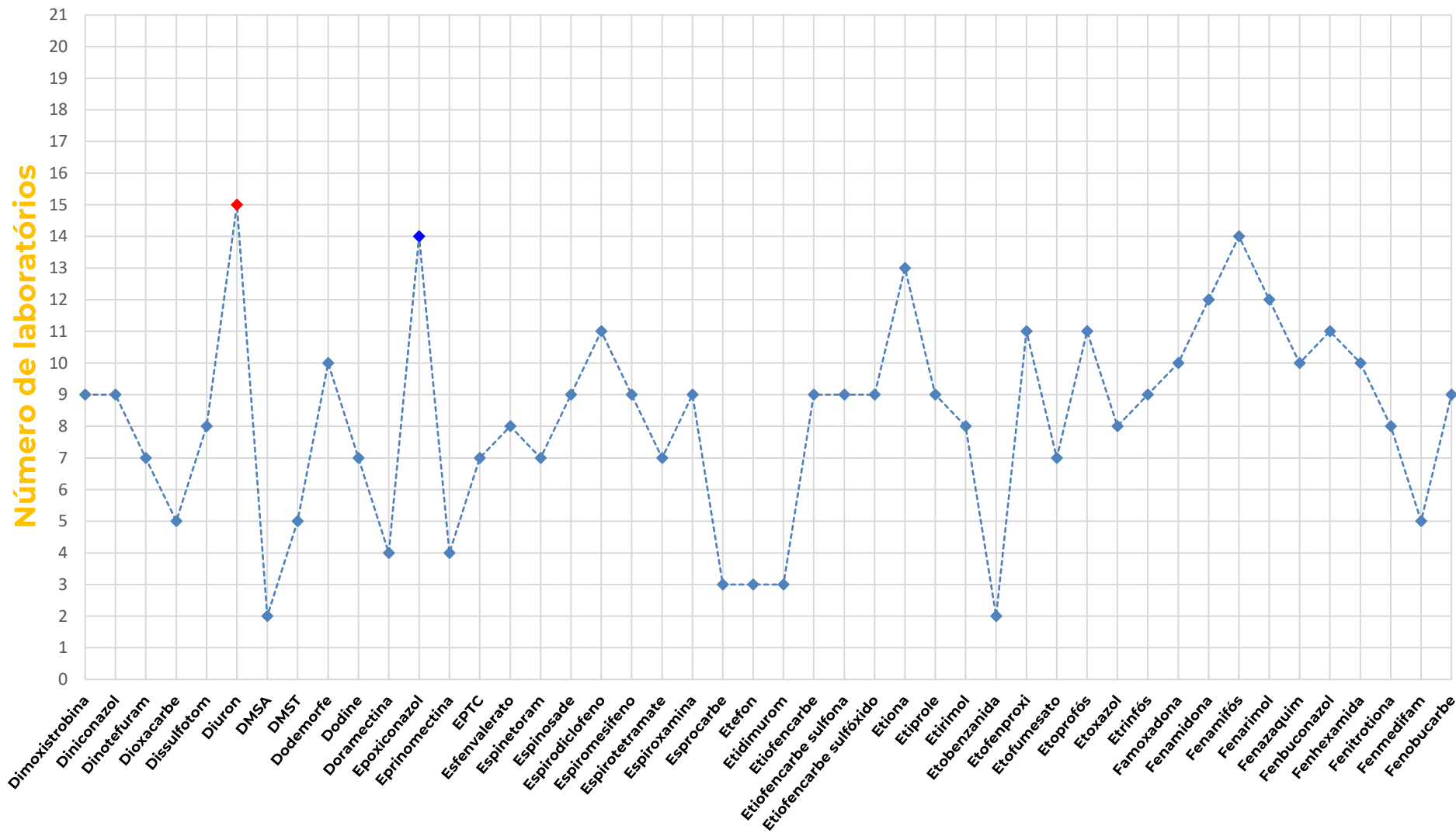
Figura 11: Frequência de análise de resíduos de agrotóxicos pelos laboratórios participantes



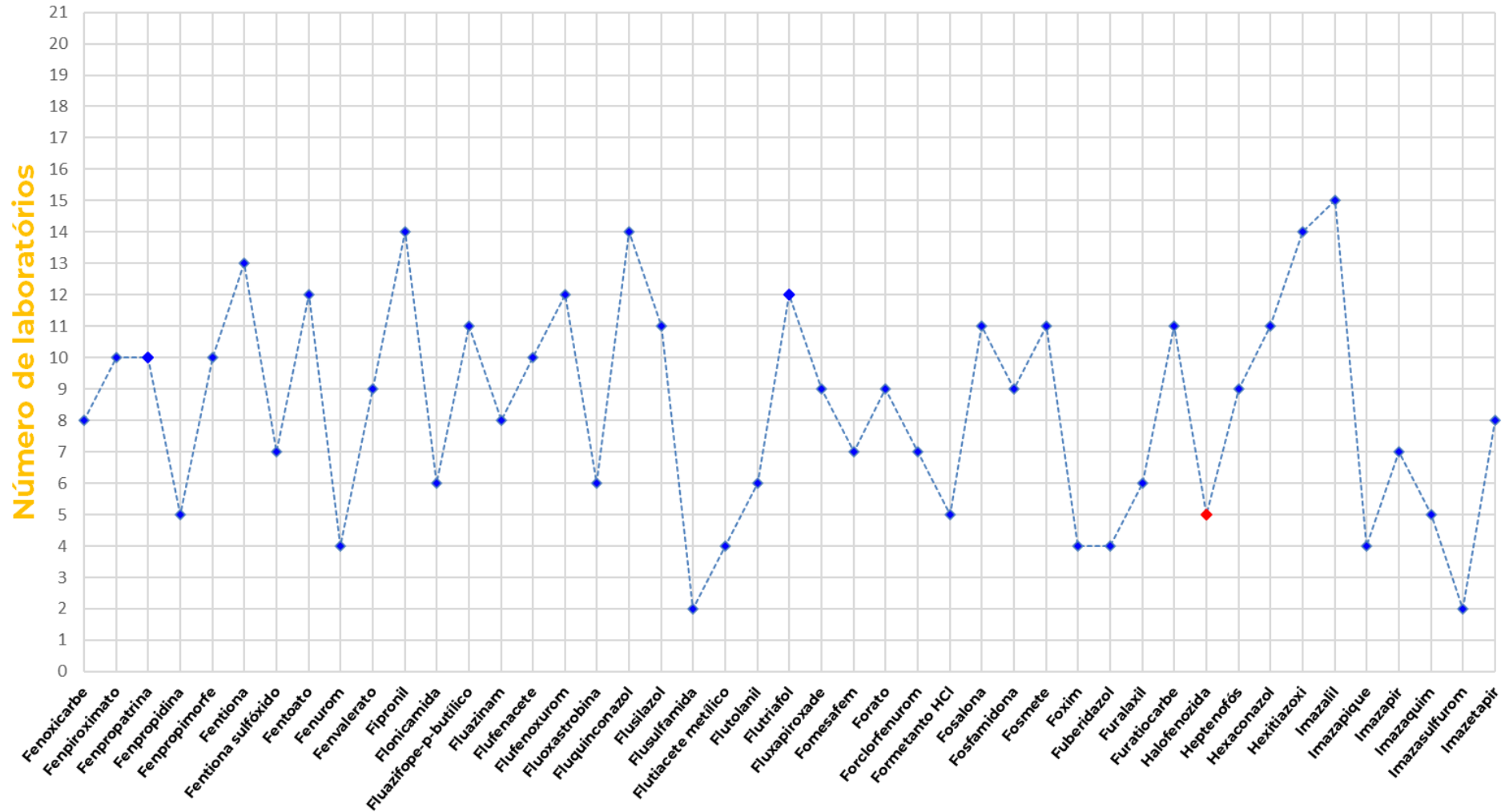
AGROTOXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



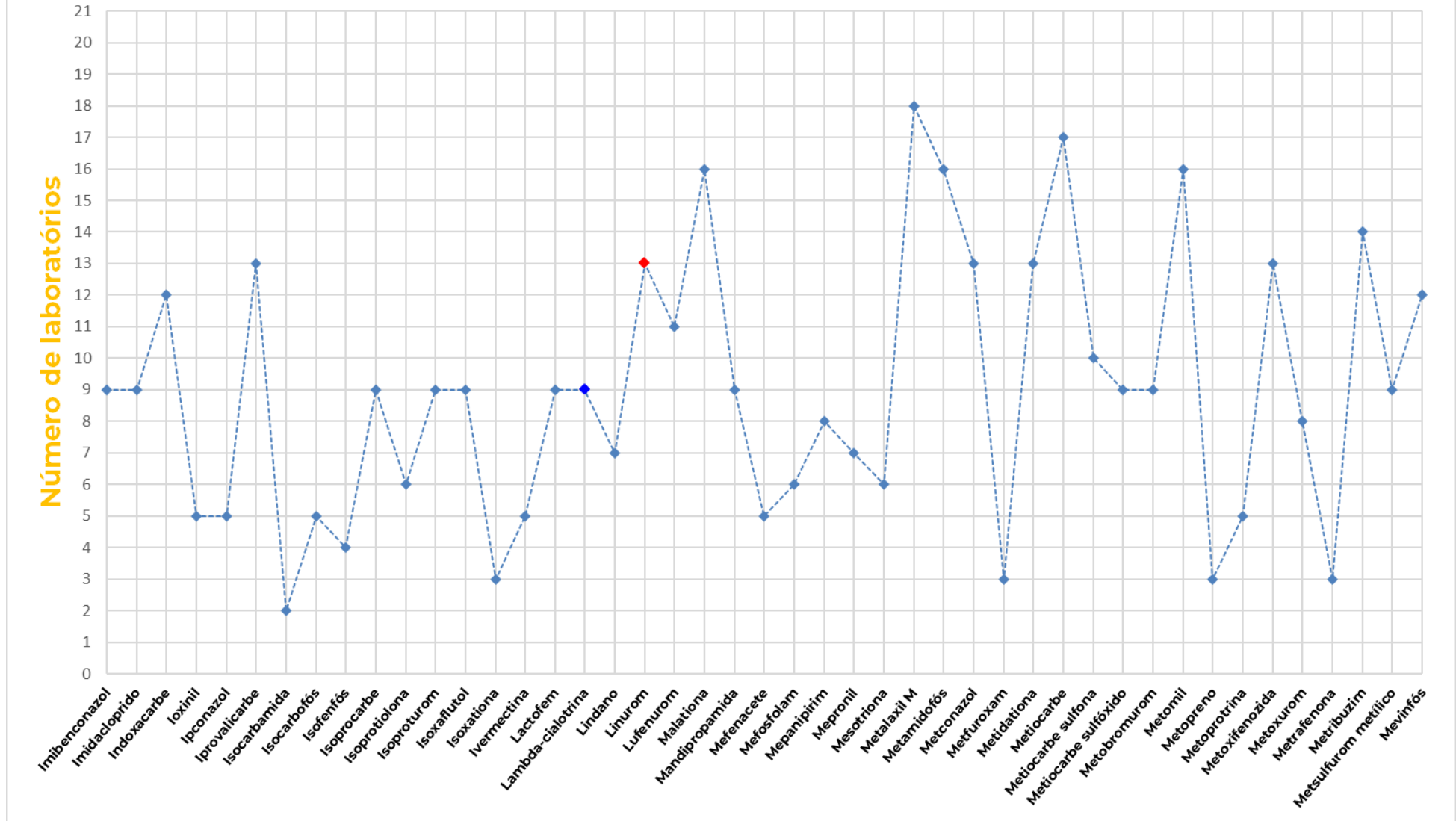
AGROTOXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



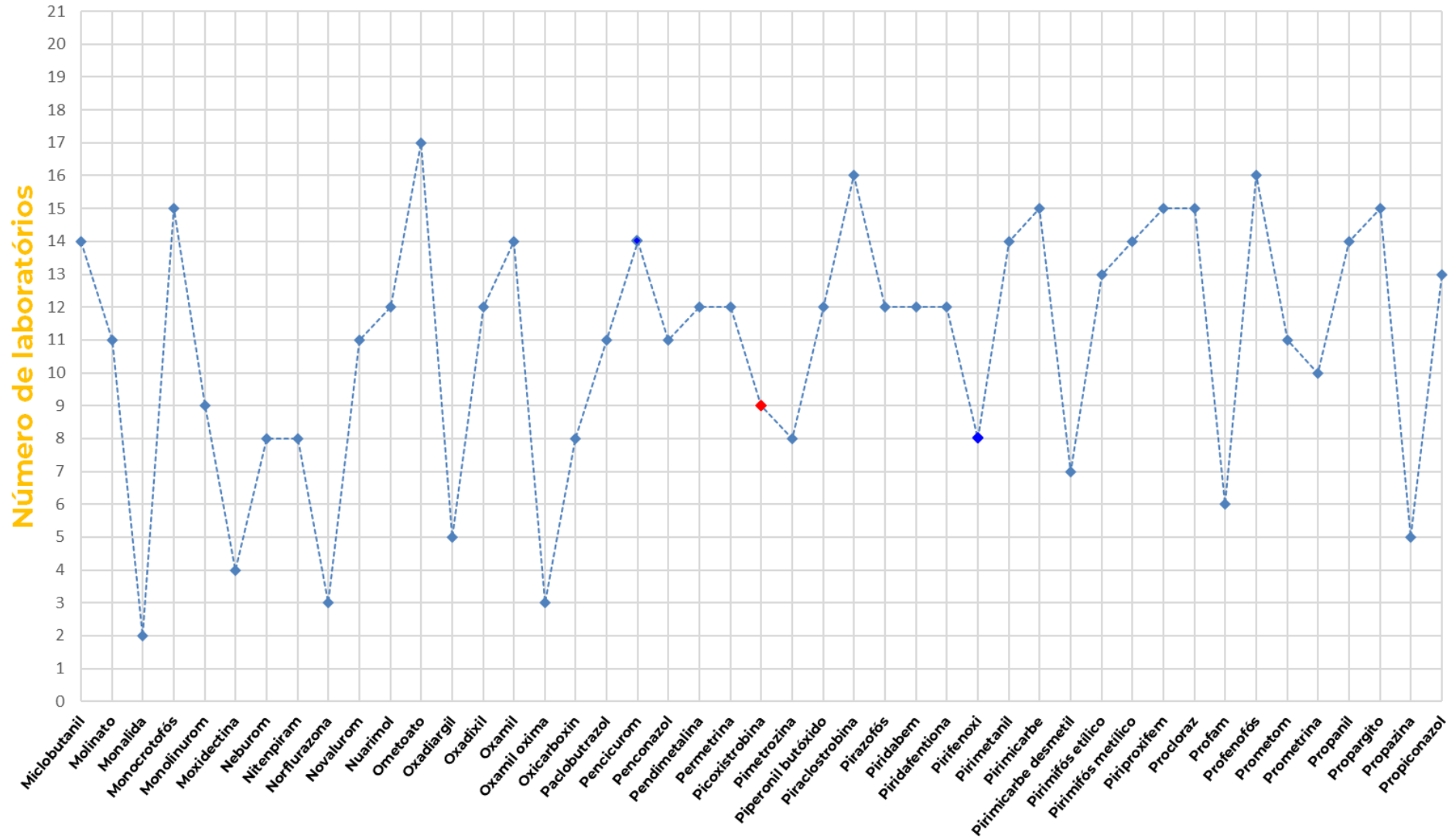
AGROTOXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



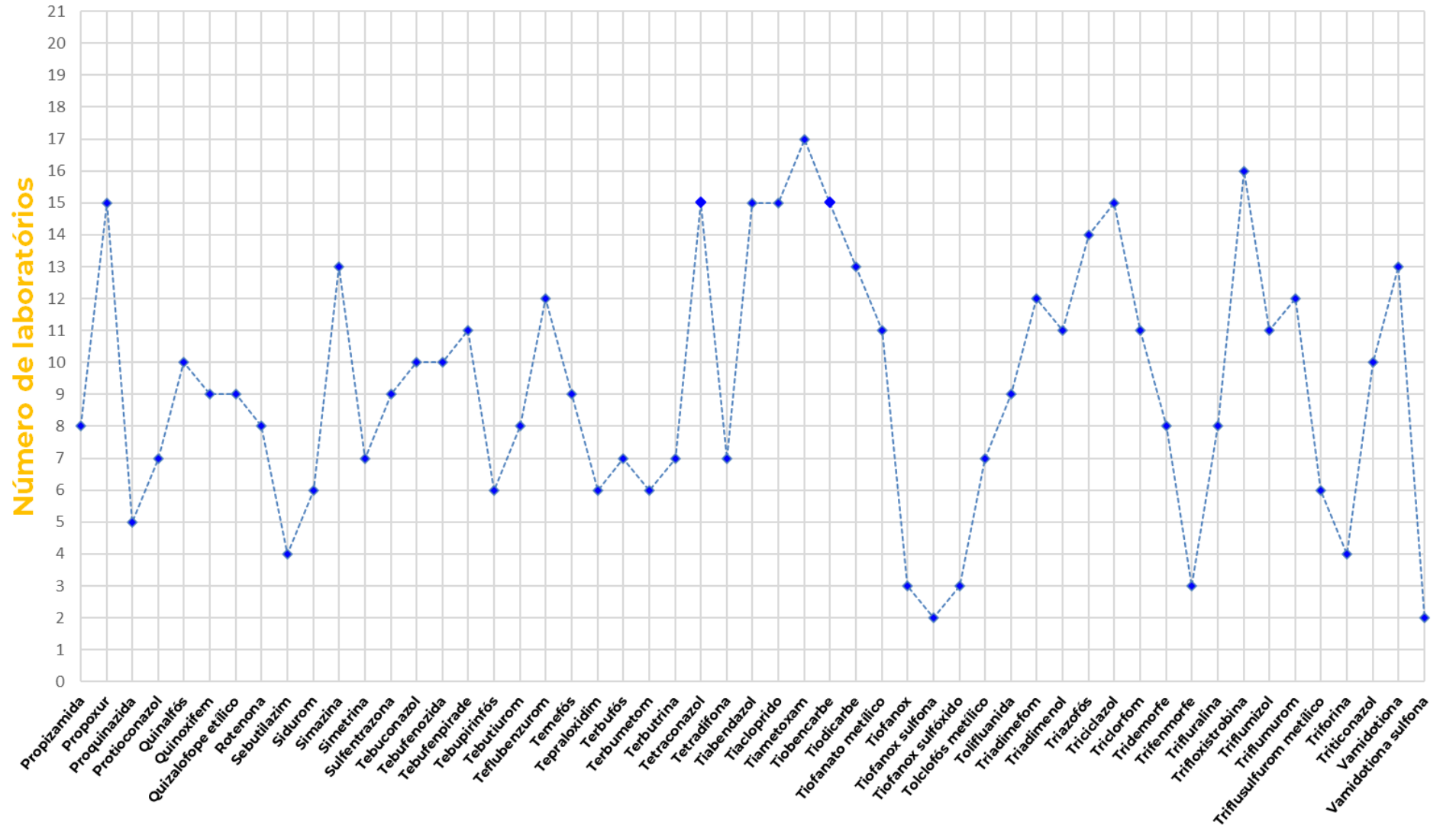
AGROTOXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



AGROTOXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



AGROTOXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



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

O laboratório **AGR 17/012** informou a detecção de resíduo dos seguintes agrotóxicos: 2,4-D, Epoxiconazol, Flutriafol e Lambda-cialotrina;

O laboratório **AGR 17/082** informou a detecção de resíduo dos seguintes agrotóxicos: Buprofezina e Pirimifós-metil;

O laboratório **AGR 17/085** informou a detecção de resíduo do seguinte agrotóxico: Prometrina;

O agrotóxico Tiobencarbe foi identificado, por dois laboratórios, **AGR 17/012** e **AGR 17/082**;

O agrotóxico Dodine foi identificado, por dois laboratórios, **AGR 17/014** e **AGR 17/037**;

O agrotóxico Imidacloprido foi identificado, por nove laboratórios, **AGR 17/014**, **AGR 17/024**, **AGR 17/045**, **AGR 17/048**, **AGR 17/060**, **AGR 17/064**, **AGR 17/082** e **AGR 17/089**;

O agrotóxico Tebuconazol foi identificado, por cinco laboratórios, **AGR 17/001**, **AGR 17/014**, **AGR 17/048**, **AGR 17/085** e **AGR 17/089**;

7.8. Observações Relevantes Informadas pelos Laboratórios

O laboratório **AGR 17/002** informou que “Os princípios ativos validados na metodologia são 5: Carbaril, Carbendazim, Tebuconazol, Metomil, Clethodim”.

O laboratório **AGR 17/014** informou que “O Laboratório não diferencia Alfa-cipermetrina dos demais isômeros. o resultado reportado foi calculado para cipermetrina e não somente alfa-cipermetrina; O analito Imidacloprido foi observado no branco da proficiência, por isso não foi reportado”.

O laboratório **AGR 17/031** informou que “Foi encontrada Alfa-cipermetrina (CAS 67375-30-8) na concentração de 26,00 µg/Kg. No entanto, o resultado não foi reportado”.

O laboratório **AGR 17/034** informou que “Os analitos Atrazina e Picoxistrobina quantificados neste ensaio não fazem parte do escopo acreditado”.

O laboratório **AGR 17/048** informou que “Imidacloprido e Tebuconazol estão presentes na amostra Branca, por isso não foram considerados no resultado”.

O laboratório **AGR 17/064** informou que “Os compostos Alfa-cipermetrina, Ametrina, Atrazina, Bifentrina, Carbaril foram analisados por ‘GC-MS-MS’ e por ‘UPLC-MS-MS’”.

O laboratório **AGR 17/082** informou que “A amostra foi analisada em triplicata, com duas injeções para cada replicata. O resultado reportado é a média das replicatas. O imidacloprido foi encontrado na amostra Não Fortificada em uma intensidade alta, mas não foi possível quantificar esse composto uma vez que a curva analítica foi feita em matriz com essa amostra”.

O laboratório **AGR 17/091** informou que “alfa-cipermetrina se determinou como cipermetrina total”.

8. Conclusões e Comentários

A análise dos dados obtidos neste EP sugere:

- 85,6% dos resultados reportados pelos laboratórios participantes (107 resultados) atingiu o valor de índice $z \leq |2|$, nove laboratórios (42,9 %) reportaram resultados insatisfatórios ou questionáveis para pelo menos um resíduo de agrotóxico, dentre os 9 avaliados;
- Nove (60,0 %) dos quinze resultados insatisfatórios foi devido a não detecção do agrotóxico e, entre estes, destaca-se de forma negativa o Diuron com o maior número de 'não detectado', 3;
- A relativamente baixa viabilidade analítica apresentada para o Alfa-cipermetrina e Picoxistrobina 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 trazem 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 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 Ensaaios 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/11312/2021, 01/01/2022, 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. **2022**.

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](#)) *Analyst*, 125, 385-386, **2000**.

12. Laboratórios Participantes

A lista dos laboratórios que enviaram os resultados à coordenação do Programa está apresentada na [Tabela 11](#).

Tabela 11: Laboratórios participantes da 17ª Rodada do Ensaio de Proficiência para Determinação de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros – Matriz Abacaxi.

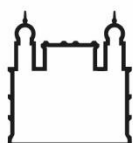
Instituição
Agrosafety – Agrosafety Monitoramento Agrícola LTDA
Belize Agricultural Health Authority Central Investigation Laboratory – Belize
Ceimic – CEIMIC
Eurofins – Eurofins do Brasil Análises de Alimentos Ltda
Funed – Serviço de Química Especializada do Lacen – MG
IB – Laboratório de Resíduos de Pesticidas – Instituto Biológico
IMA – Laboratório de Análise de Resíduos de Agrotóxicos / Instituto Mineiro de Agropecuária
ITEP – Associação Instituto de Tecnologia de Pernambuco – ITEP/LABTOX
ITPS – Laboratório de Química Orgânica – ITPS
Laboratorio de Residuos de Plaguicidas y Micotoxinas / SENAVE – Paraguai
Laboratorio Nacional de Residuos Quimicos y Biologicos (LNRQB) – Nicaragua
Lacen PR – Laboratório Central do Estado do Paraná
LARP / UFSM – Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas – LARP
LATU – Uruguai
LFDA MG – Laboratório Federal de Defesa Agropecuária em Minas Gerais – LFDA/MG
NSF – NSF Brasil – Prestação de Serviços de Análises e Certificação Ltda
Sección de Contaminantes de Ambiente y Salud/Dirección del Laboratorio Nacional de Salud – Guatemala
Suprema – ST ANALÍTICA
Tecpar – TECPAR – Instituto de Tecnologia do Paraná
UCS – Laboratório de Análises e Pesquisas em Alimentos – LAPA Bloco 72
UnB – Laboratório de Toxicologia da UnB

- Total de participantes: 21 laboratórios
- **O código de cada participante não está associado à ordem da lista de participantes.**

Anexo A – Lista de Possíveis Agrotóxicos (Total 330)

2,4-D	Clorantraniliprole	Fenamidona	Isoxaflutol	Pirimifós etílico
2,4-DB	Clorbromurom	Fenamifós	Isoxationa	Pirimifós metílico
2,6-Diclorobenzamida	clorfenapir	Fenarimol	Ivermectina	Piriproxifem
3-Hidroxicarbofurano	Clorfenvinfós	Fenazaquim	Lactofem	Procloraz
Abamectina	Clorfluazurom	Fenbuconazol	Lambda-cialotrina	Profam
Acefato	Clorimuron etílico	Fenhexamida	Lindano	Profenofós
Acetamiprido	Cloroxurom	Fenitrotiona	Linurom	Prometom
Acetocloro	Clorpirifós	Fenmedifam	Lufenurom	Prometrina
Acibenzolar-S-metílico	Clorpirifós metílico	Fenobucarbe	Malationa	Propanil
Alacloro	Clotianidina	Fenoxicarbe	Mandipropamida	Propargito
Alanicarbe	Coumafós	Fenpiroximato	Mefenacete	Propazina
Aldicarbe	Cresoxim metílico	Fenpropatrina	Mefosfolam	Propiconazol
Aldicarbe sulfona	Cumiluro	Fenpropidina	Mepanipirim	Propizamida
Aldicarbe sulfóxido	Daimurom	Fenpropimorfe	Mepronil	Propoxur
Alfa-cipermetrina	Deltametrina	Fentiona	Mesotriona	Proquinazida
Ametrina	Demetom-S-metílico	Fentiona sulfóxido	Metalaxil M	Protioconazol
Amicarbazona	Desmedifam	Fentoato	Metamidofós	Quinalfós
Aminocarbe	Diafentiuro	Fenurom	Metconazol	Quinoxifem
Atrazina	Diazinona	Fenvalerato	Metfuroxam	Quizalofope etílico
Azaconazol	Diclofuanida	Fipronil	Metidationa	Rotenona
Azadiractina	Diclorvós	Fonicamida	Metiocarbe	Sebutilazim
Azametifós	Dicrotofós	Fluazifope-p-butílico	Metiocarbe sulfona	Siduro
Azinfós etílico	Dietofencarbe	Fluazinam	Metiocarbe sulfóxido	Simazina
Azinfós metílico	Difenoconazol	Flufenacete	Metobromurom	Simetrina
Azociclotina	Difenoxurom	Flufenoxurom	Metomil	Sulfentrazona
Azoxistrobina	Diflubenzurom	Fluoxastrobina	Metopreno	Tebuconazol
Benalaxil	Dimetenamida	Fluquinconazol	Metoprotrina	Tebufenozida
Bendiocarbe	Dimetoato	Flusilazol	Metoxifenoazida	Tebufenpirade
Benfuracarbe	Dimetomorfe	Flusulfamida	Metoxurom	Tebupirifós
Bentazona	Dimoxistrobina	Flutiacete metílico	Metrafenona	Tebutiurom
Benzoato de emamectina	Diniconazol	Flutolanil	Metribuzim	Teflubenzurom
Bifenazate	Dinotefuram	Flutriafol	Metsulfurom metílico	Temefós
Bifentrina	Dioxacarbe	Fluxaproxade	Mevinfós	Tepaloxidim
Bitertanol	Dissulfotom	Fomesafem	Miclobutanil	Terbufós
Boscalida	Diuron	Forato	Molinato	Terbutetom
Bromofós metílico	DMSA	Forclorfenuro	Monalida	Terbutrina
Bromuconazol	DMST	Formetanto HCl	Monocrotofós	Tetraconazol
Bupirimato	Dodemorfe	Fosalona	Monolinurom	Tetradifona
Buprofezina	Dodine	Fosfamidona	Moxidectina	Tiabendazol
Butacloro	Doramectina	Fosmete	Neburom	Tiacloprido
Butocarboxim	Epoxiconazol	Foxim	Nitenpiram	Tiametoxam
Butocarboxim sulfóxido	Eprinomectina	Fuberidazol	Norflurazona	Tiobencarbe
Cadusafós	EPTC	Furalaxil	Novalurom	Tiodicarbe
Carbaril	Esfenvalerato	Furatiocarbe	Nuarimol	Tiofanato metílico
Carbendazim	Espinetoram	Halofenoazida	Ometoato	Tiofanox

Carbetamida	Espinosade	Heptenofós	Oxadiargil	Tiofanox sulfona
Carbofurano	Espirodiclofeno	Hexaconazol	Oxadixil	Tiofanox sulfóxido
Carbosulfano	Espiromesifeno	Hexitiazoxi	Oxamil	Tolclofós metílico
Carboxina	Espirotetramate	Imazalil	Oxamil oxima	Tolifluanida
Carbutilato	Espiroxamina	Imazapique	Oxicarboxin	Triadimefom
Carfentrazona etílica	Esprocarbe	Imazapir	Paclobutrazol	Triadimenol
Carpropamida	Etefon	Imazaquim	Pencicuum	Triazofós
Cartape	Etidimurom	Imzasulfurom	Penconazol	Triciclazol
Ciazofamida	Etiofencarbe	Imzetapir	Pendimetalina	Triclorfom
Cicloxdima	Etiofencarbe sulfona	Imibenconazol	Permetrina	Tridemorfe
Ciflufenamida	Etiofencarbe sulfóxido	Imidacloprido	Picoxistrobina	Trifenmorfe
Ciflutrina	Etiona	Indoxacarbe	Pimetrozina	Trifluralina
Cihexatina	Etiprole	loxinil	Piperonil butóxido	Trifloxistrobina
Cimoxanil	Etirimol	Ipconazol	Piraclostrobina	Triflumizol
Ciproconazol	Etobenzanida	lprovalicarbe	Pirazofós	Triflumurom
Ciprodinil	Etofenproxi	Isocarbamida	Piridabem	Triflusulfurom metílico
Ciromazina	Etofumesato	Isocarbofós	Piridafentiona	Triforina
Cletodim	Etoprofós	Isofenfós	Pirifenoxi	Triticonazol
Clodimeforme	Etoxazol	Isoprocarbe	Pirimetanil	Vamidotiona
Clofentezina	Etrinofós	Isoprotiolona	Pirimicarbe	Vamidotiona sulfona
Clomazona	Famoxadona	Isoproturom	Pirimicarbe desmetil	Zoxamida



Ministério da Saúde

FIOCRUZ
Fundação Oswaldo Cruz

Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde



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