



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

**Resíduos de Agrotóxicos
em Hortifrutigranjeiros –
18ª Rodada Matriz Cenoura**

Rodada EP AGR 18/24





**Ensaio de Proficiência para Determinação de Resíduos de
Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros 18ª Rodada – Matriz Cenoura**

RELATÓRIO FINAL – REVISÃO 01
(esta revisão substitui e cancela a revisão 00)

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)

10/outubro/2024

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 Cenoura.....	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.....	6
4. Análise dos Resultados.....	6
4.1. Resultados das Medições dos Laboratórios.....	6
4.2. Estabelecimento dos Valores Designados.....	6
4.3. Análise Estatística.....	7
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'	8
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.....	17
7.3.1. Método de Análise do Laboratório de Resíduos de Agrotóxico do INCQS.....	17
7.3.2. Parâmetros da Quantificação.....	17
7.3.3. Método de Extração e <i>Clean-up</i>	18
7.3.4. Materiais de Referência/Padrões Utilizados.....	18
7.4. Cálculo do Índice z	18
7.5. Agrotóxico que Não Teve Valor de Consenso.....	25
7.6. Capacidade Analítica, Viabilidade Analítica e Frequência de Resíduos de Agrotóxicos Analisados.....	25
7.7. Agrotóxicos não Fortificados na Amostra, porém Encontrados pelos Laboratórios.....	35
7.8. Observações Relevantes Informadas pelos Laboratórios.....	35
8. Conclusões e Comentários.....	35
9. Confidencialidade.....	36
10. Modificações em Relação a Versão Anterior.....	36
11. Referências Bibliográficas.....	36
12. Laboratórios Participantes.....	37
Anexo A – Lista de Possíveis Agrotóxicos (Total 330).....	38

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 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, 18ª Rodada – Matriz Cenoura, seguindo as diretrizes da [ABNT NBR 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 purê de cenoura. Este EP também poderá contribuir para:

- Identificar e quantificar os resíduos de agrotóxicos presentes em purê de cenoura 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 cenoura foi escolhida por ser um hortifrutigranjeiro de uso e produção nacional e ainda não ter sido incluída pelo grupo de trabalho do INCQS em nenhum EP da área de multirresíduos de agrotóxicos.

3.2. Preparo do Purê de Cenoura

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

As amostras foram cortadas, trituradas em liquidificador e parte do purê assim produzido, após homogeneização, foi separado e congelado para ser utilizada como amostra não fortificada. O purê restante foi fortificado com os agrotóxicos selecionados ([Tabela 1](#)), homogeneizado e dividido em alíquotas de $60 \text{ g} \pm 5 \text{ g}$, as quais foram transferidas para frascos de vidro âmbar 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.

Agrotóxicos [Concentração] $\mu\text{g kg}^{-1}(\text{ng g}^{-1})$			
Acetamiprido	[204,8]	Metolaclo-ro	[116,2]
Benzoato de emamectina	[75,0]	Pirimetanil	[407,5]
Ciprodinil	[108,6]	Procimidona	[138,9]
Clorpirifós	[33,1]	Tiametoxam	[44,0]
Clorantranilprole	[157,7]	Trifluralina	[42,7]
Flutriafol	[134,1]		

3.4. Faixa de Valores Esperados

As concentrações nominais teóricas finais dos agrotóxicos adicionados ao purê de cenoura estão apresentadas na [Tabela 1](#).

Lembramos que os agrotóxicos foram adicionados a uma matriz de cenoura para a produção dos itens de ensaio. Portanto, uma vez que perdas de analitos geralmente ocorrem neste 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 purê de cenoura 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 o purê de cenoura reservados para este estudo, foram avaliados em oito 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.

¹ Início em 10/06/2024 e término em 30/07/2024.

3.6. Envio dos Itens de Ensaio

Para cada [laboratório inscrito](#) na 18ª Rodada do Ensaio de Proficiência para Determinação de Resíduos de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros – Matriz Cenoura foram enviados dois itens de ensaio contendo, cada um, cerca de 60 ± 5 g de purê de cenoura congelado: 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 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 [SANTE](#)² (2024)** e não cometeram erros grosseiros na expressão do resultado, conforme os procedimentos estatísticos descritos no [item 4.3.5](#) deste relatório.

² Recuperação na faixa de 70-120%

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 purê de cenoura 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 NBR 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	Homogêneo	u_{ss} (%)	Estável	u_e (%)
Acetamiprido	Sim	2,1	Sim	6,7
Benzoato de emamectina	Sim	4,7	Sim	7,1
Ciprodinil	Sim	1,8	Sim	2,8
Clorpirifós	Sim	6,3	Sim	9,2
Clorantranilprole	Sim	3,8	Sim	3,8
Flutriafol	Sim	3,0	Sim	2,8
Metolaclo-ro	Sim	2,2	Não	11,1
Pirimetanil	Sim	2,5	Não	2,7
Procimidona	Sim	6,2	Sim	7,1
Tiametoxam	Sim	2,3	Sim	4,3
Trifluralina	Sim	2,1	Sim	6,8

Observamos que o Metolacolor e o Pirimetanil não se mostraram suficientemente estáveis, com incerteza relativamente baixa, principalmente este último. Deste modo, a COR ponderou que, a princípio, estes agrotóxicos podem ser considerados para a avaliação quantitativa dos laboratórios desde que seja levado em consideração esta 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 cinco laboratórios informaram a quantificação dos agrotóxicos Benzoato de emamectina e Trifluralina, **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)
Acetamiprido	216,5	9,0	21	43,6	43,6	0,55
Ciprodinil	98,1	5,5	13	21,6	21,6	0,57
Clorantnilprole	147,1	9,7	22	31,4	32,9	0,78
Clorpirifós	30,8	2,5	6,0	6,8	7,2	0,90
Flutriafol	130,0	6,5	15	28,3	28,3	0,55
Metolacolor	121,9	14	35	26,8	30,2	1,12
Pirimetanil	363,2	19	43	67,7	68,4	0,70
Procimidona	143,4	19	49	30,7	35,9	1,18
Tiametoxam	43,2	1,7	3,9	9,5	9,5	0,50

(1) Neste EP, exceto para Acetamiprido, Ciprodinil, Flutriafol e Tiametoxam, 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 Clorantnilprole, Clorpirifós, Metolacolor e Procimidona 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 instabilidade do agrotóxico Metolacolor não precisou ser computada. Contudo, para o agrotóxico Pirimetanil, 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 um laboratórios se inscreveram na 18ª Rodada do Programa de Ensaio de Proficiência para a Determinação de Resíduos de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros – Matriz Cenoura.

Dezenove laboratórios inscritos enviaram os resultados no prazo proposto.

Entre os laboratórios participantes, nove (47,4%) possuem acreditação conforme os requisitos da norma [ISO/IEC 17025](#) para a análise de resíduos de agrotóxicos, enquanto três (15,8%) são acreditados, mas não para todos os tipos de agrotóxicos. Três laboratórios (15,8 %) 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. Dois laboratórios do exterior receberam os itens em condições inadequadas de temperatura, informadas a CPEP, contudo não havia tempo hábil para reenvio dos itens 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 ($\mu\text{g kg}^{-1}$), 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															
	Acetamiprido				Benzoato de emamectina				Ciprodinil				Clorantranilprole			
	Resultado	Rec	LD	LQ	Resultado	Rec	LD	LQ	Resultado	Rec	LD	LQ	Resultado	Rec	LD	LQ
AGR 18/003	211,52	90,6	4,0	10,0	ND	-	4,0	10,0	98,68	98,4	4,0	10,0	162,15	98,5	4,0	10,0
AGR 18/007	ND	-	16	50	NT	-	-	-	ND	-	16	50	NT	-	-	-
AGR 18/010	239	110	4,0	10,0	NT	-	-	-	91,1	98,0	4,0	10,0	161	100,0	4,0	10,0
AGR 18/020	230,5	95,4	5	10	NT	-	-	-	78,9	51,0	5	10	149,0	77,4	5	10
AGR 18/029	20,94	-	-	-	NT	-	-	-	ND	-	-	-	38,98	-	-	-
AGR 18/031	214	83,0	5,0	10,0	NT	-	-	-	131	84,0	5,0	10,0	130	91,0	5,0	10,0
AGR 18/033	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 18/037	216,6	100,6	3,0	10,0	66,2	84,3	3,0	10,0	NT	-	-	-	128,9	91,8	3,0	10,0
AGR 18/038	155,91	107,3	1,40	4,67	103,99	85,3	5,53	18,43	72,41	102,1	3,17	10,55	109,1	116,9	3,06	10,19
AGR 18/045	231,44	-	8,26	27,50	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 18/049	170	80,0	0,2	1,0	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 18/050	215	98,0	1,0	3,0	NT	-	-	-	103	94,0	1,70	5,0	154	96,0	1,7	5,0
AGR 18/061	239	114	5	10	59	111	5	10	106	98	5	10	169	115	5	10
AGR 18/069	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 18/072	166,41	-	3,3	10,0	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 18/077	213	92,1	10,0	10,0	172	92,0	10,0	10,0	96	106,3	10,0	10,0	129	96,0	10,0	10,0
AGR 18/084	240,87	107,2	3,33	10,0	81,99	90,7	3,33	10,0	94,06	99,8	3,33	10,0	177,73	117,3	3,33	10,0
AGR 18/095	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 18/097	NT	-	-	-	NT	-	-	-	9,73	119,2	3,5	5,0	NT	-	-	-

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															
	Clorpirifós				Flutriafol				Metolaclo-ro				Pirimetanil			
	Resultado	Rec	LD	LQ	Resultado	Rec	LD	LQ	Resultado	Rec	LD	LQ	Resultado	Rec	LD	LQ
AGR 18/003	34	111,5	4,0	10,0	133,03	99,8	4,0	10,0	81,82	99,0	4,0	10,0	357,5	109,0	4,0	10,0
AGR 18/007	ND	-	16	50	ND	-	16	50	ND	-	16	50	NT	-	-	-
AGR 18/010	29,5	84,0	4,0	10,0	NT	-	-	-	114	110,80	-	-	416	98,8	-	-
AGR 18/020	34,6	101,4	5	10	149,0	101,4	5	10	134,4	118,6	5	10	361,5	90,6	5	10
AGR 18/029	ND	-	-	-	13,27	-	-	-	NT	-	-	-	207,37	-	-	-
AGR 18/031	38	95	5,0	10,0	124	85,0	5,0	10,0	116	85,0	5,0	10,0	320	85,0	5,0	10,0
AGR 18/033	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	408,2	101,3	3,0	10,0
AGR 18/037	22,7	96,6	3,0	10,0	116,5	93,6	3,0	10,0	132,3	100,7	3,0	10,0	360,2	95,8	3,0	10,0
AGR 18/038	ND	83,7	19,69	65,65	102,75	111,1	2,05	20,47	NT	-	-	-	262,47	103,7	6,43	64,28
AGR 18/045	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 18/049	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 18/050	32	88,0	1,7	5,0	134	98,0	1,7	5,0	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 18/061	30	-	5	10,0	137,9	116	5	10,0	109	-	5	10	420	118	5	10
AGR 18/069	34,64	98,0	0,23	0,77	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 18/072	86,88	-	3,3	10,0	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 18/077	29	96,3	10,0	10,0	123	95,8	10,0	10,0	108	99,9	10,0	10,0	337	97,9	10,0	10,0
AGR 18/084	NT	-	-	-	145,87	108,7	3,33	10,0	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 18/095	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-	359,5	93,8	-	-
AGR 18/097	22,69	113,4	3,5	10,0	331,45	223,3	3,50	5,0	170,86	114,6	3,5	5,0	31,2	90,4	3,5	5,0

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											
	Procimidona				Tiametoxam				Trifluralina			
	Resultado	Rec	LD	LQ	Resultado	Rec	LD	LQ	Resultado	Rec	LD	LQ
AGR 18/003	123,28	87,4	4,0	10,0	37,7	106,9	4,0	10,0	ND	-	4,0	10,0
AGR 18/007	NT	-	-	-	ND	-	16	50	ND	-	16	50
AGR 18/010	147	97,0	4,0	10,0	48	118,2	-	-	NT	-	-	-
AGR 18/020	183,2	118,7	5	10	44,7	81,9	5	10	46,1	116,2	5	10
AGR 18/029	ND	-	-	-	ND	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 18/031	NT	-	-	-	58	83,0	5,0	10,0	NT	-	-	-
AGR 18/033	NT	-	-	-	42	99,1	3,0	10,0	NT	-	-	-
AGR 18/037	ND	100,6	3,0	10,0	41,9	97,6	3,0	10,0	33,22	109,6	3,0	10,0
AGR 18/038	NT	-	-	-	29,24	98,9	2,14	21,38	NT	-	-	-
AGR 18/045	NT	-	-	-	50,94	-	1,87	6,30	NT	-	-	-
AGR 18/049	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 18/050	180	101,6	0,33	1,0	41	97,0	3,3	10,0	39	94,2	3,3	10,0
AGR 18/061	112	103	5	10	43	118	5	10	44	106	5	10
AGR 18/069	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 18/072	NT	-	-	-	NT	-	-	-	NT	-	-	-
AGR 18/077	115	105,8	10,0	10,0	44	90,8	10,0	10,0	NT	-	-	-
AGR 18/084	NT	-	-	-	48,35	111,3	3,33	10,0	NT	-	-	-
AGR 18/095	NT	-	-	-	41,7	100,0	1,10	3,51	NT	-	-	-
AGR 18/097	265,25	144,5	3,5	5,0	NT	-	-	-	24,13	89,1	3,50	5,00

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											
	Acetamiprido			Benzoato de emamectina			Ciprodinil			Clorantranilprole		
	Resultado	TC	Detector	Resultado	TC	Detector	Resultado	TC	Detector	Resultado	TC	Detector
AGR 18/003	211,52	UPLC	MS-MS	ND	-	-	98,68	UPLC	MS-MS	162,2	UPLC	MS-MS
AGR 18/007	ND	-	-	NT	-	-	ND	-	-	NT	-	-
AGR 18/010	239	LC	MS-MS	NT	-	-	91,1	-	-	161	LC	MS-MS
AGR 18/020	231	LC	MS-MS	NT	-	-	78,9	LC GC	MS-MS	149	LC	MS-MS
AGR 18/029	20,9	LC	MS-MS	NT	-	-	ND	-	-	39,0	LC	MS-MS
AGR 18/031	214	UPLC	MS-MS	NT	-	-	131	UPLC	MS-MS	130	UPLC	MS-MS
AGR 18/033	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 18/037	216,6	HPLC	MS-MS	66,2	HPLC	MS-MS	NT	-	-	128,9	HPLC	MS-MS
AGR 18/038	155,9	UPLC	MS-MS	104,0	UPLC	MS-MS	72,4	UPLC	MS-MS	109,1	UPLC	MS-MS
AGR 18/045	231,4	UPLC	MS-MS	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 18/049	170	LC	MS-MS	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 18/050	215	UPLC	MS-MS	NT	-	-	103	UPLC	MS-MS	154	UPLC	MS-MS
AGR 18/061	239	HPLC	MS-MS	59	HPLC	MS-MS	106	HPLC + GC	MS-MS	169	HPLC	MS-MS
AGR 18/069	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 18/072	166,41	LC	MS-MS	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 18/077	213	UPLC	MS-MS	172	UPLC	MS-MS	96	UPLC	MS-MS	129	UPLC	MS-MS
AGR 18/084	240,9	UPLC	MS-MS	82,0	UPLC	MS-MS	94,1	UPLC	MS-MS	177,7	UPLC	MS-MS
AGR 18/095	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 18/097	NT	-	-	NT	-	-	9,73	GC	outro	NT	-	-

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

Tabela 5: Continuação.

Código do Laboratório	Agrotóxicos											
	Clorpirifós			Flutriafol			Metolacoloro			Pirimetanil		
	Resultado	TC	Detector	Resultado	TC	Detector	Resultado	TC	Detector	Resultado	TC	Detector
AGR 18/003	34,0	UPLC	MS-MS	133,0	UPLC	MS-MS	81,82	UPLC	MS-MS	357,5	UPLC	MS-MS
AGR 18/007	ND	-	-	ND	-	-	ND	-	-	NT	-	-
AGR 18/010	30	LC	MS-MS	NT	-	-	114	LC	MS-MS	416	LC	MS-MS
AGR 18/020	35	LC GC	MS-MS	149,0	LC GC	MS-MS	134	GC	MS-MS	362	LC GC	MS-MS
AGR 18/029	ND	-	-	13,3	LC	MS-MS	NT	-	-	207,4	LC	MS-MS
AGR 18/031	38	UPLC	MS-MS	124	UPLC	MS-MS	116	UPLC	MS-MS	320	UPLC	MS-MS
AGR 18/033	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	408,2	UPLC	MS-MS
AGR 18/037	22,7	HPLC	MS-MS	116,5	HPLC	MS-MS	132,3	HPLC	MS-MS	360,2	HPLC	MS-MS
AGR 18/038	ND	UPLC	MS-MS	102,8	UPLC	MS-MS	NT	-	-	262,5	UPLC	MS-MS
AGR 18/045	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 18/049	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 18/050	32	GC	MS-MS	134	GC	MS-MS	NT	-	-	NT	-	-
AGR 18/061	30	HPLC + GC	MS-MS	137,9	HPLC	MS-MS	109	GC	MS-MS	420	HPLC + GC	MS-MS
AGR 18/069	34,64	GC	MS-MS	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 18/072	86,88	LC	MS-MS	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 18/077	29	UPLC	MS-MS	123	UPLC	MS-MS	108	UPLC	MS-MS	337	UPLC	MS-MS
AGR 18/084	NT	-	-	145,9	UPLC	MS-MS	NT	-	-	NT	-	-
AGR 18/095	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-	360	HPLC	MS-MS
AGR 18/097	22,69	GC	outro	331,5	GC	outro	170,9	GC	outro	31,20	GC	outro

TC = Técnica Cromatográfica; NT = Não Testado; ND = Não Detectado; LC = Liquid Chromatography; GC = Gas Chromatography; HPLC = High Performance Liquid Chromatography; UPLC = Ultra Performance Liquid Chromatography e MS = Mass Spectrometry

Tabela 5: Continuação.

Código do Laboratório	Agrotóxicos								
	Procimidona			Tiametoxam			Trifluralina		
	Resultado	TC	Detector	Resultado	TC	Detector	Resultado	TC	Detector
AGR 18/003	123,28	UPLC	MS-MS	37,7	UPLC	MS-MS	ND	-	-
AGR 18/007	NT	-	-	ND	-	-	ND	-	-
AGR 18/010	147	GC	MS-MS	48	LC	MS-MS	NT	-	-
AGR 18/020	183	GC	MS-MS	45	LC	MS-MS	46	GC	MS-MS
AGR 18/029	ND	-	-	ND	-	-	NT	-	-
AGR 18/031	NT	-	-	58	UPLC	MS-MS	NT	-	-
AGR 18/033	NT	-	-	42,0	UPLC	MS-MS	NT	-	-
AGR 18/037	ND	-	-	41,9	HPLC	MS-MS	33,22	GC	MS-MS
AGR 18/038	NT	-	-	29,2	UPLC	MS-MS	NT	-	-
AGR 18/045	NT	-	-	50,9	UPLC	MS-MS	NT	-	-
AGR 18/049	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 18/050	180	GC	MS-MS	41	UPLC	MS-MS	39	GC	MS-MS
AGR 18/061	112	GC	MS-MS	43	HPLC	MS-MS	44	GC	MS-MS
AGR 18/069	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 18/072	NT	-	-	NT	-	-	NT	-	-
AGR 18/077	115	GC	MS-MS	44	UPLC	MS-MS	NT	-	-
AGR 18/084	NT	-	-	48	UPLC	MS-MS	NT	-	-
AGR 18/095	NT	-	-	41,7	HPLC	MS-MS	NT	-	-
AGR 18/097	265	GC	outro	NT	-	-	24,13	GC	outro

TC = Técnica Cromatográfica; NT = Não Testado; ND = Não Detectado; LC = Liquid Chromatography; GC = Gas Chromatography; HPLC = High Performance Liquid Chromatography; UPLC = Ultra Performance Liquid Chromatography e 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 Acetamiprido, Benzoato de emamectina, Ciprodinil, Clorantnilprole, Clorpirifós, Flutriafol, Pirimetanil e Tiametoxam além da Cromatografia Gasosa com micro detector por Captura de Elétrons para os agrotóxicos Clorpirifós, Metolacoloro, Procimidona e Trifluralina. A quantificação foi realizada utilizando a Padronização Externa com uma curva de calibração em matriz composta por 5 pontos.

Todos os outros agrotóxicos listados no [Anexo A](#) deste relatório não foram detectados na matriz inicial de cenoura.

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: Identificação e Quantificação dos agrotóxicos

Código do Laboratório	Padrão Interno (PI) Padrão Externo (PE)	Curva de Calibração (CC) ou Ponto Único (PU)	Matriz na Curva de Calibração	Quantidade de Agrotóxicos do Anexo A analisados	Acreditado na ISO 17025
AGR 18/003	PE	CC	Sim	322	Nem todos
AGR 18/007	-	-	-	136	Não
AGR 18/010	PE e PI	CC	Sim	79	Sim
AGR 18/020	PE e PI	CC	Sim	245	Sim
AGR 18/029	PE	PU	Sim	126	Não
AGR 18/031	PE	CC	Sim	189	Sim
AGR 18/033	PE	CC	Sim	19	Sim
AGR 18/037	PE	CC	Sim	271	Nem todos
AGR 18/038	PE	CC	Sim	233	Não
AGR 18/045	PE	CC	Não	7	Não
AGR 18/049	PE	CC	Sim	6	Sim
AGR 18/050	PE	CC	Sim	164	Nem todos
AGR 18/061	PI	CC	Sim	275	Sim
AGR 18/069	PI	CC	Sim	2	Sim
AGR 18/072	PE	CC	Não	37	Não
AGR 18/077	PE	CC	Sim	232	Sim
AGR 18/084	PE	CC	Sim	6	Sim
AGR 18/095	PE	PU	Sim	27	Não
AGR 18/097	PE	CC	Não	88	Não

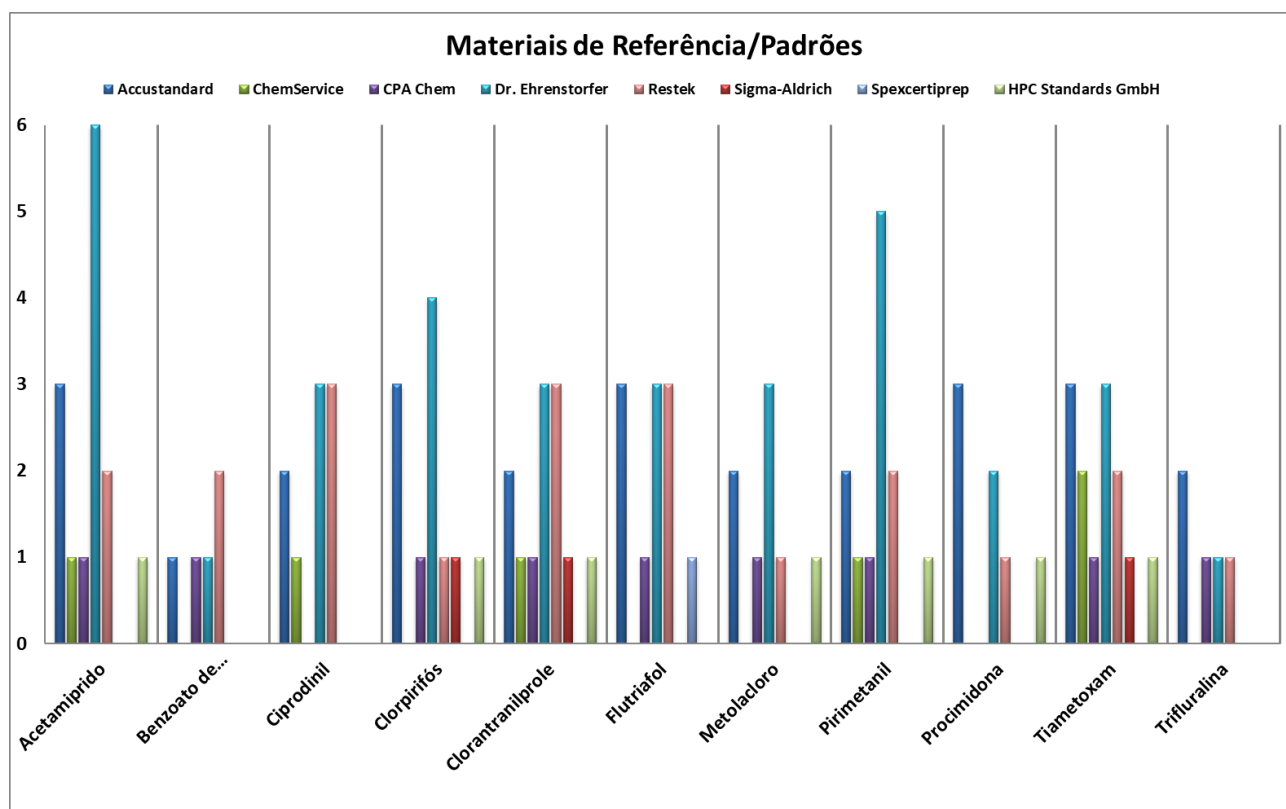
7.3.3. Método de Extração e Clean-up

Todos os participantes utilizaram a metodologia QuEChERS para a extração e, excetuando-se dois laboratórios que não realizaram nenhuma limpeza, 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 ou z' obtidos pelos laboratórios participantes.

Código do Laboratório	Agrotóxicos								
	Acetamiprido (z)	Ciprodinil (z)	Clorantiranilprole (z')	Clorpirifós (z')	Flutriafol (z)	Metolacoloro (z')	Pirimetanil (z')	Procimidona (z')	Tiametoxam (z)
AGR 18/003	-0,1	0,0	0,4	0,4	0,1	-1,3	0,0	-0,5	-0,5
AGR 18/007	ND	ND	NT	ND	ND	ND	NT	NT	ND
AGR 18/010	0,5	-0,3	0,4	-0,1	NT	-0,2	0,7	0,0	0,5
AGR 18/020	0,3	-0,8	0,0	0,5	0,6	0,4	0,0	1,1	0,1
AGR 18/029	-4,4	ND	-3,2	ND	-4,1	NT	-2,2	ND	ND
AGR 18/031	0,0	1,5	-0,5	0,9	-0,2	-0,1	-0,6	NT	1,5
AGR 18/033	NT	NT	NT	NT	NT	NT	0,6	NT	-0,1
AGR 18/037	0,0	NT	-0,5	-1,1	-0,4	0,3	0,0	ND	-0,1
AGR 18/038	-1,3	-1,1	-1,1	ND	-0,9	NT	-1,4	NT	-1,4
AGR 18/045	0,3	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	0,8
AGR 18/049	-1,0	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT	NT
AGR 18/050	0,0	0,2	0,2	0,1	0,1	NT	NT	1,0	-0,2
AGR 18/061	0,5	0,3	0,6	-0,1	0,2	-0,4	0,8	-0,8	0,0
AGR 18/069	NT	NT	NT	0,5	NT	NT	NT	NT	NT
AGR 18/072	-1,1	NT	NT	7,7	NT	NT	NT	NT	NT
AGR 18/077	0,0	0,0	-0,5	-0,2	-0,2	-0,4	-0,3	-0,7	0,0
AGR 18/084	0,5	-0,1	0,9	NT	0,5	NT	NT	NT	0,5
AGR 18/095	NT	NT	NT	NT	NT	NT	0,0	NT	-0,1
AGR 18/097	NT	-4,0	NT	-1,1	7,1	1,6	-4,8	3,3	NT

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

Figura 2: Gráfico de índice z: Acetamiprido

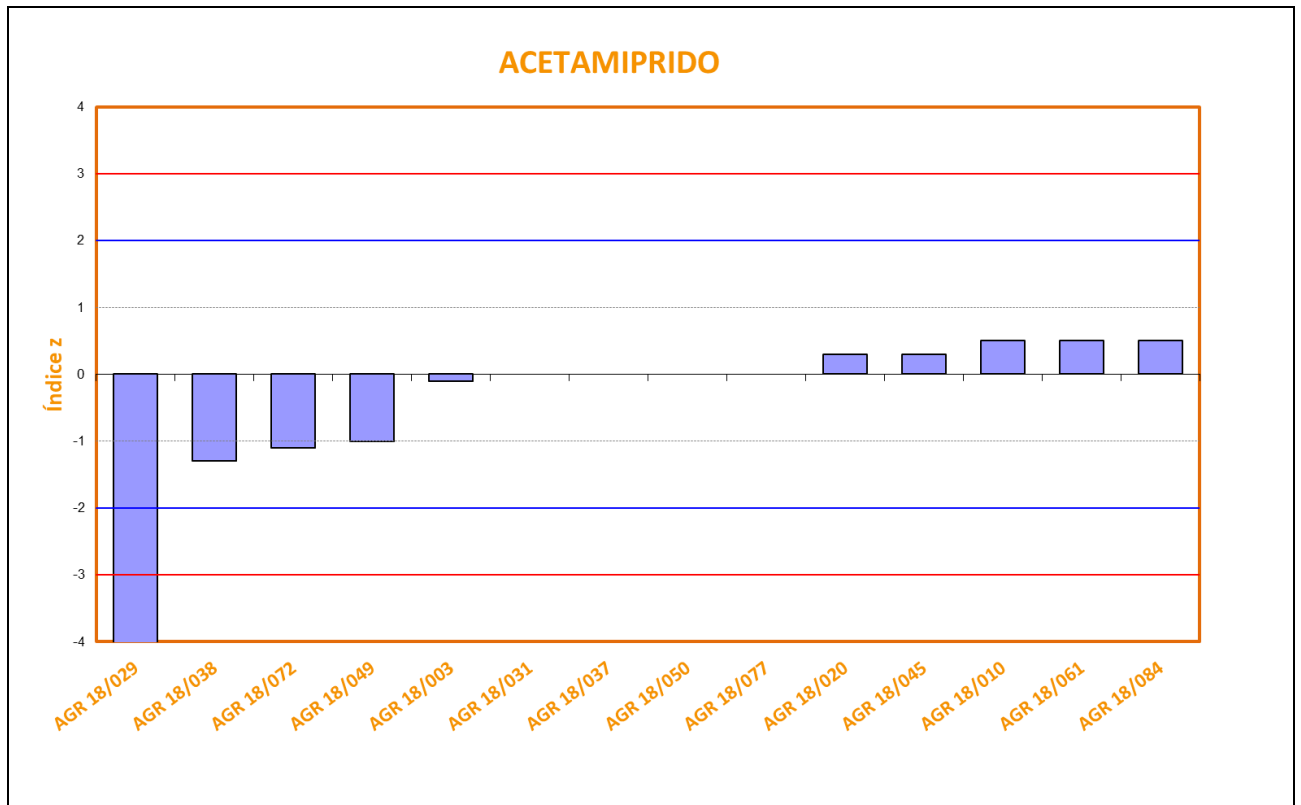


Figura 3: Gráfico de índice z: Cipronidil

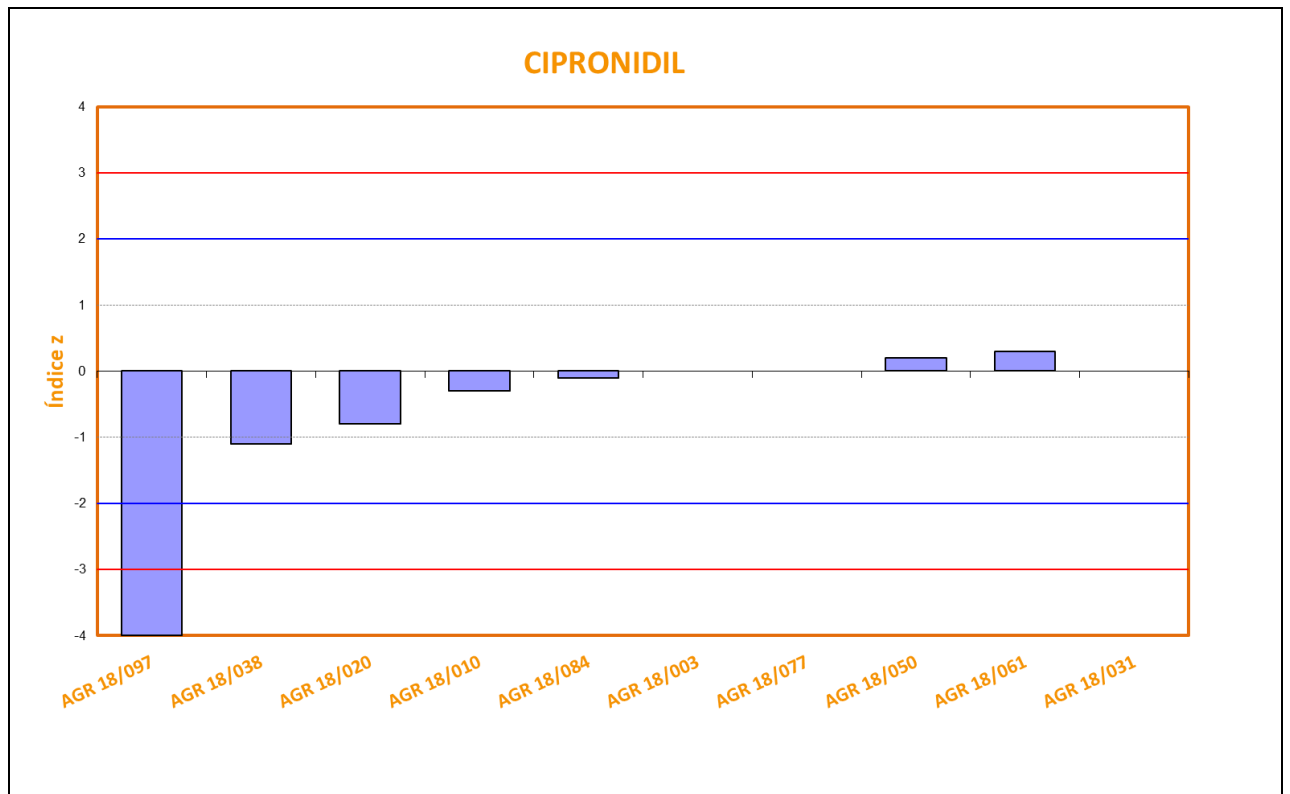


Figura 4: Gráfico de índice z': Clorantranilprole

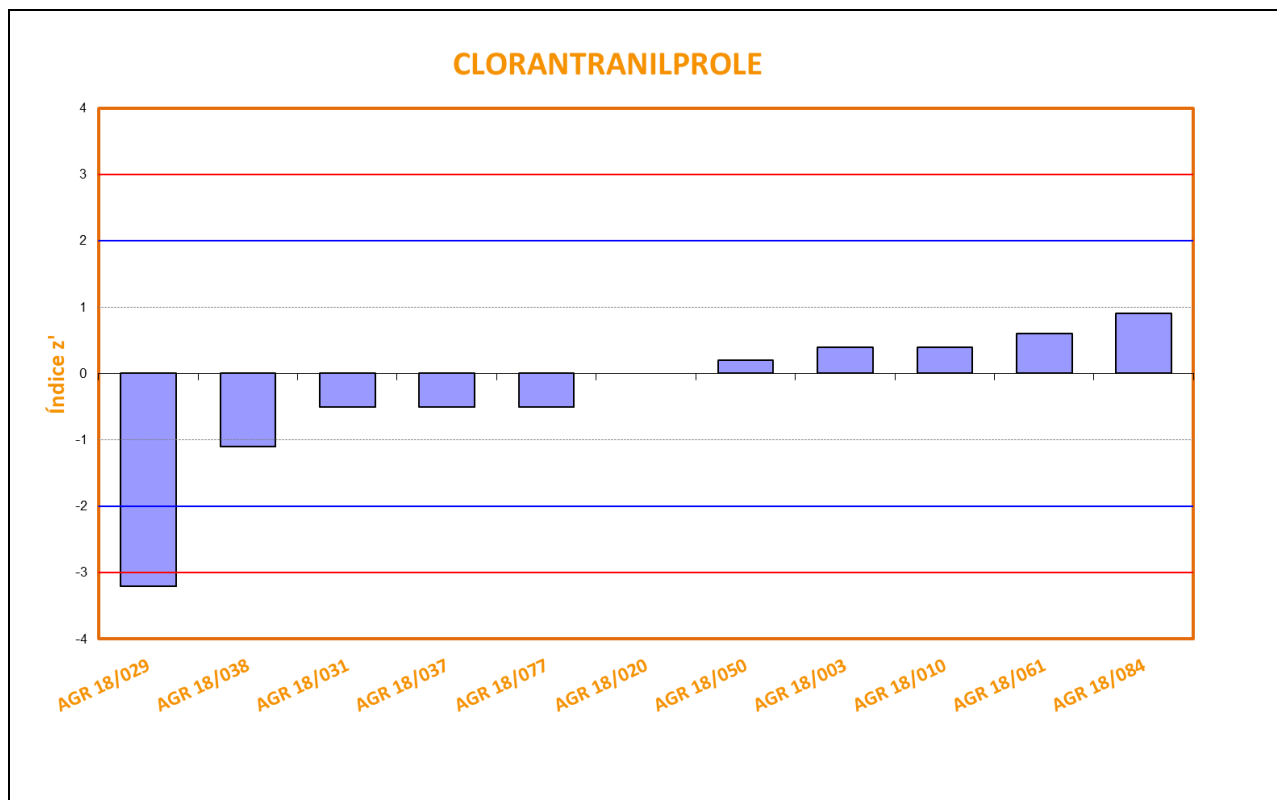


Figura 5: Gráfico de índice z': Clorpirifós

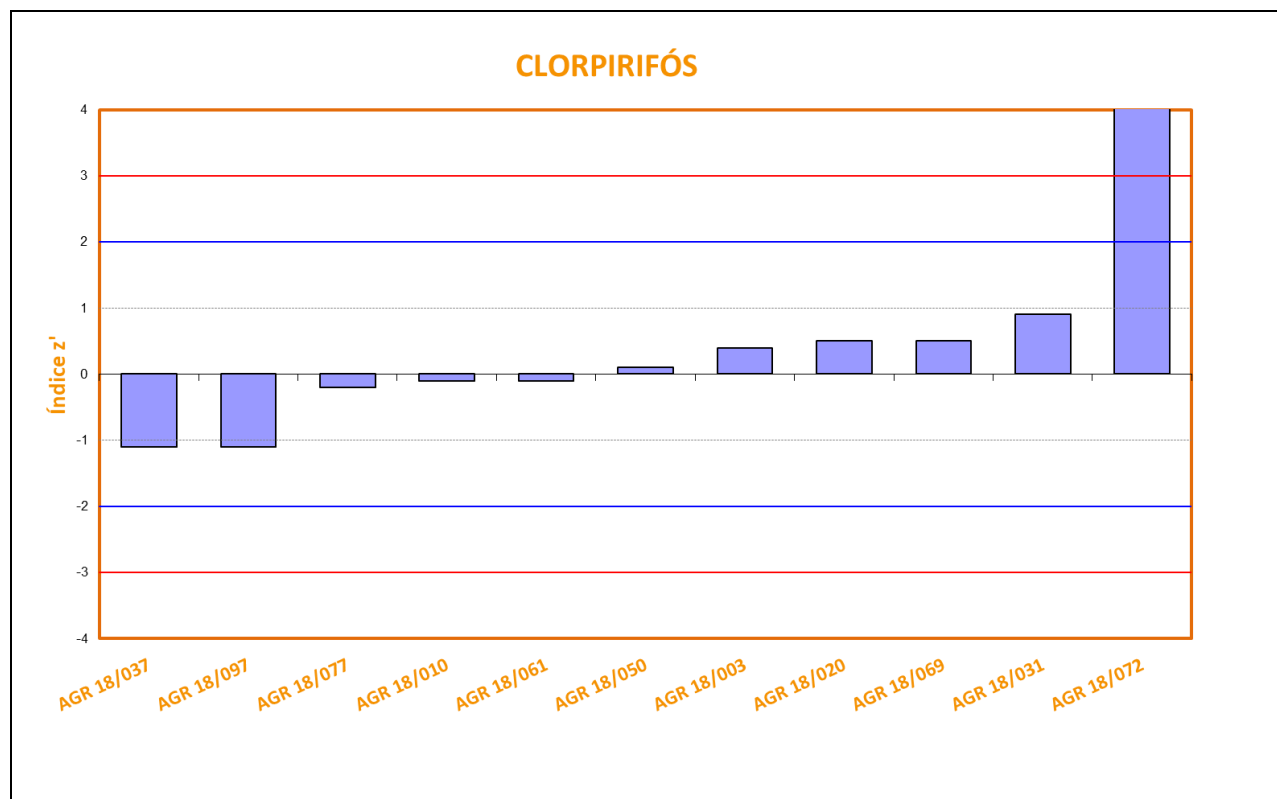


Figura 6: Gráfico de índice z: Flutriafol

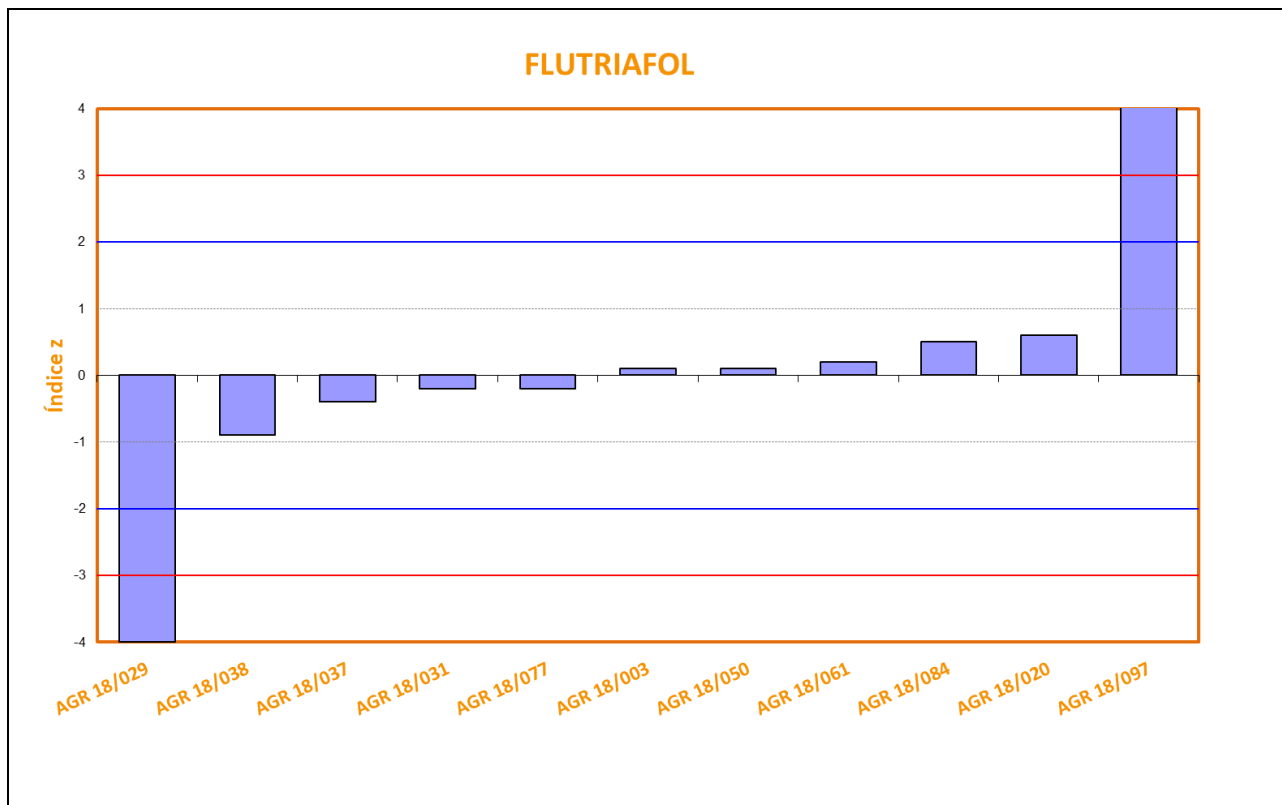


Figura 7: Gráfico de índice z': Metalacoloro

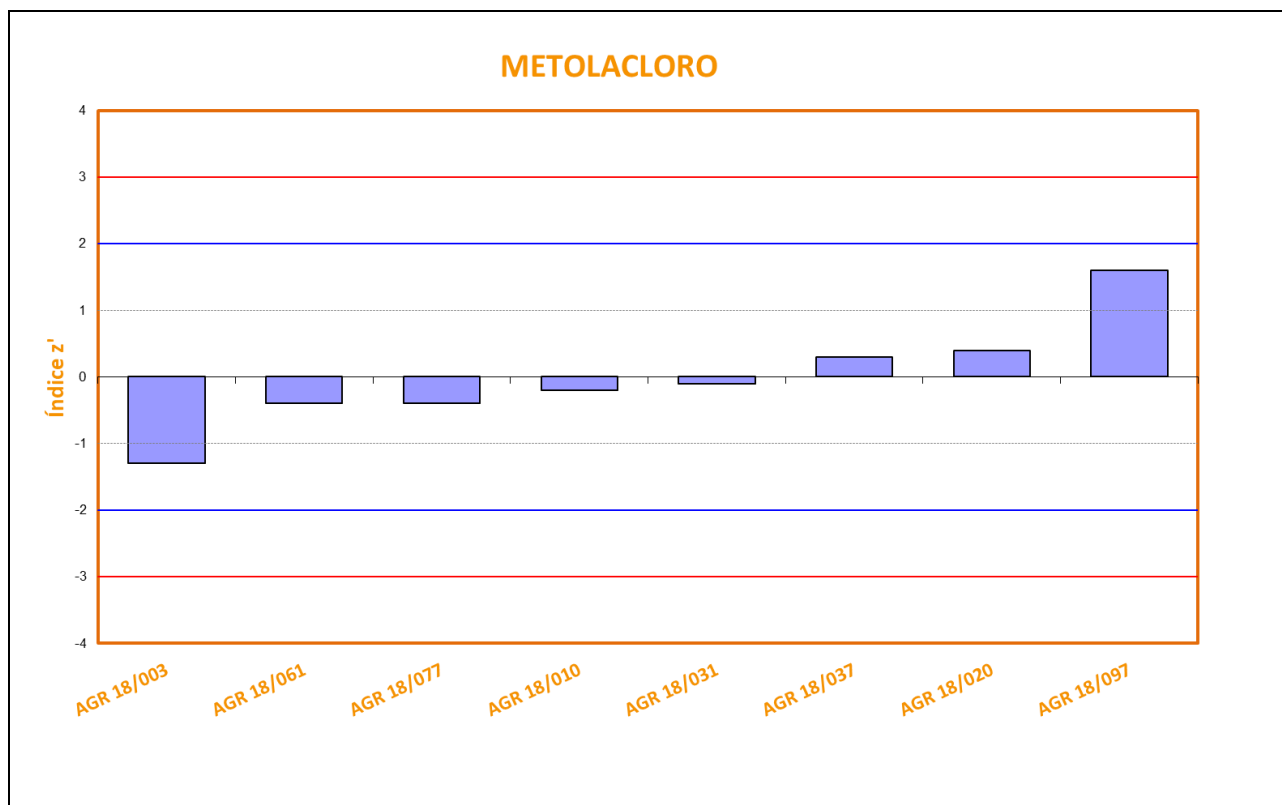


Figura 8: Gráfico de índice z': Pirimetanil

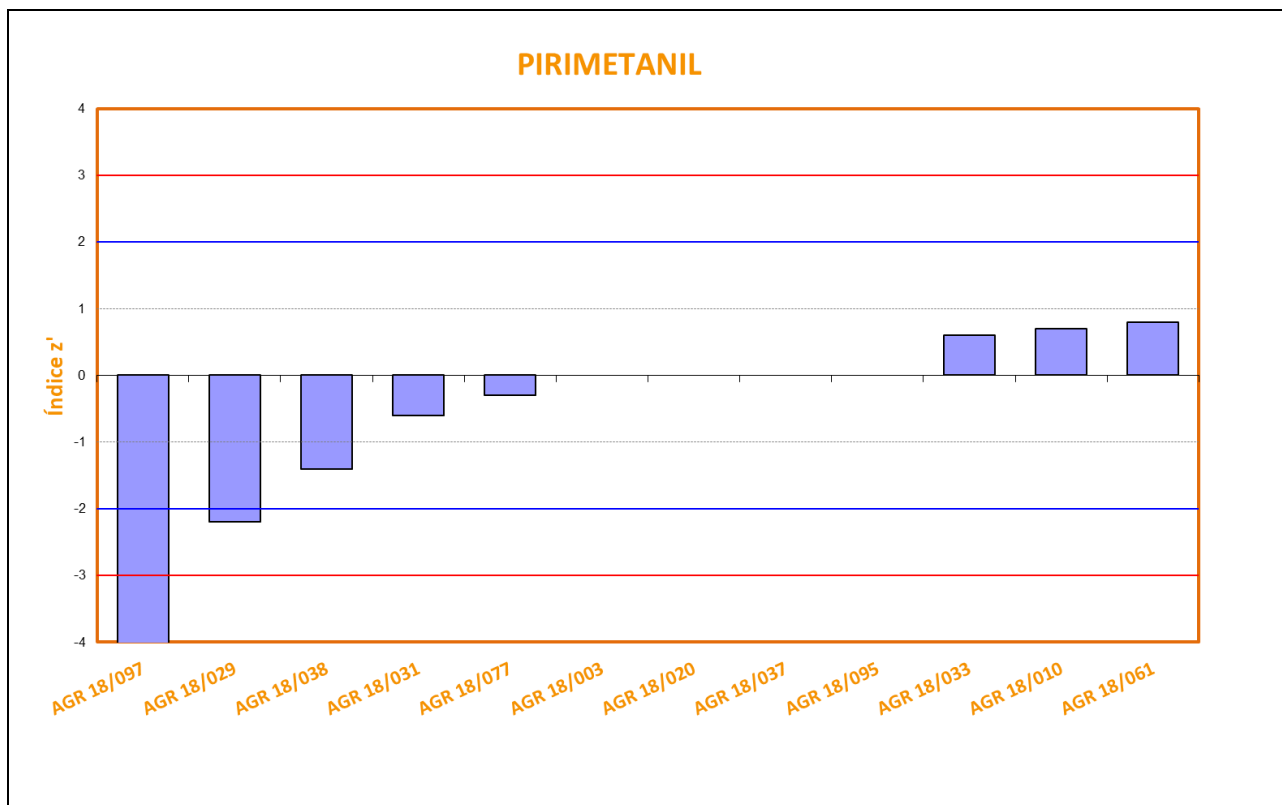


Figura 9: Gráfico de índice z': Procimidona

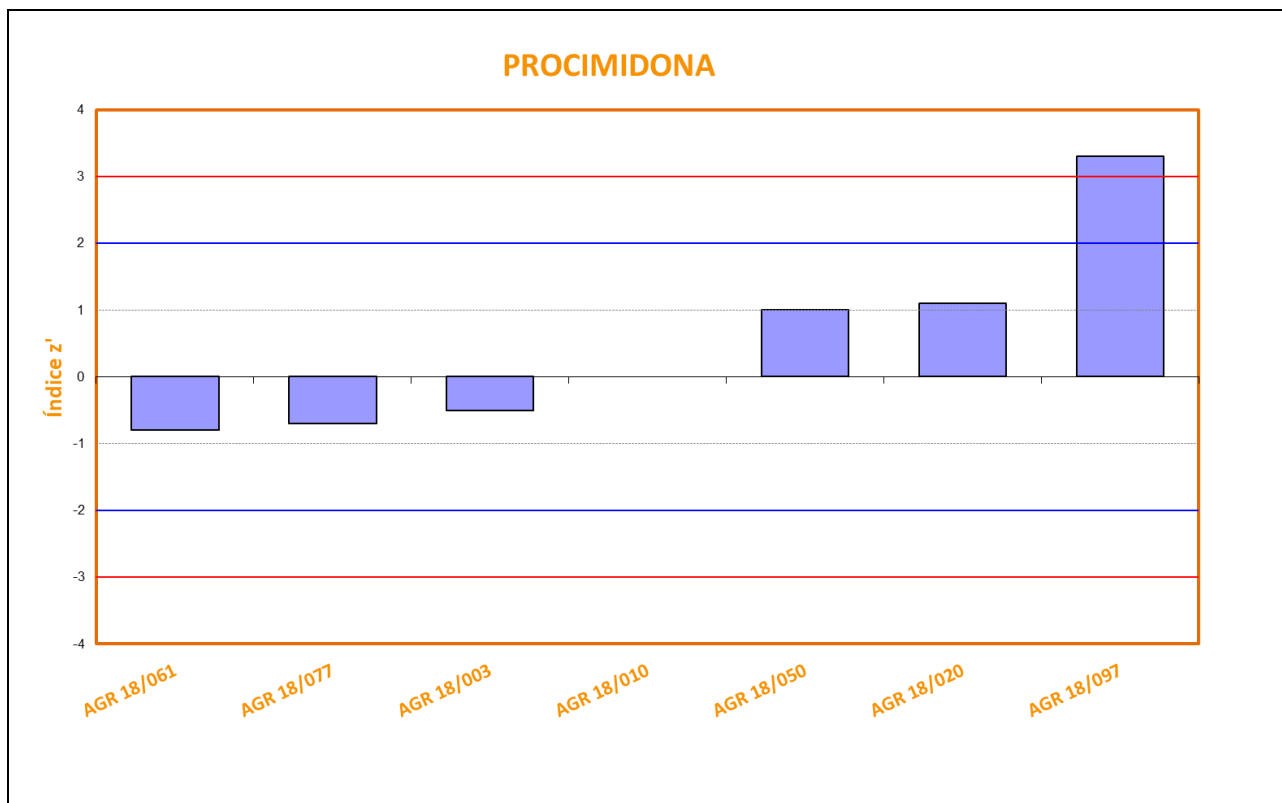
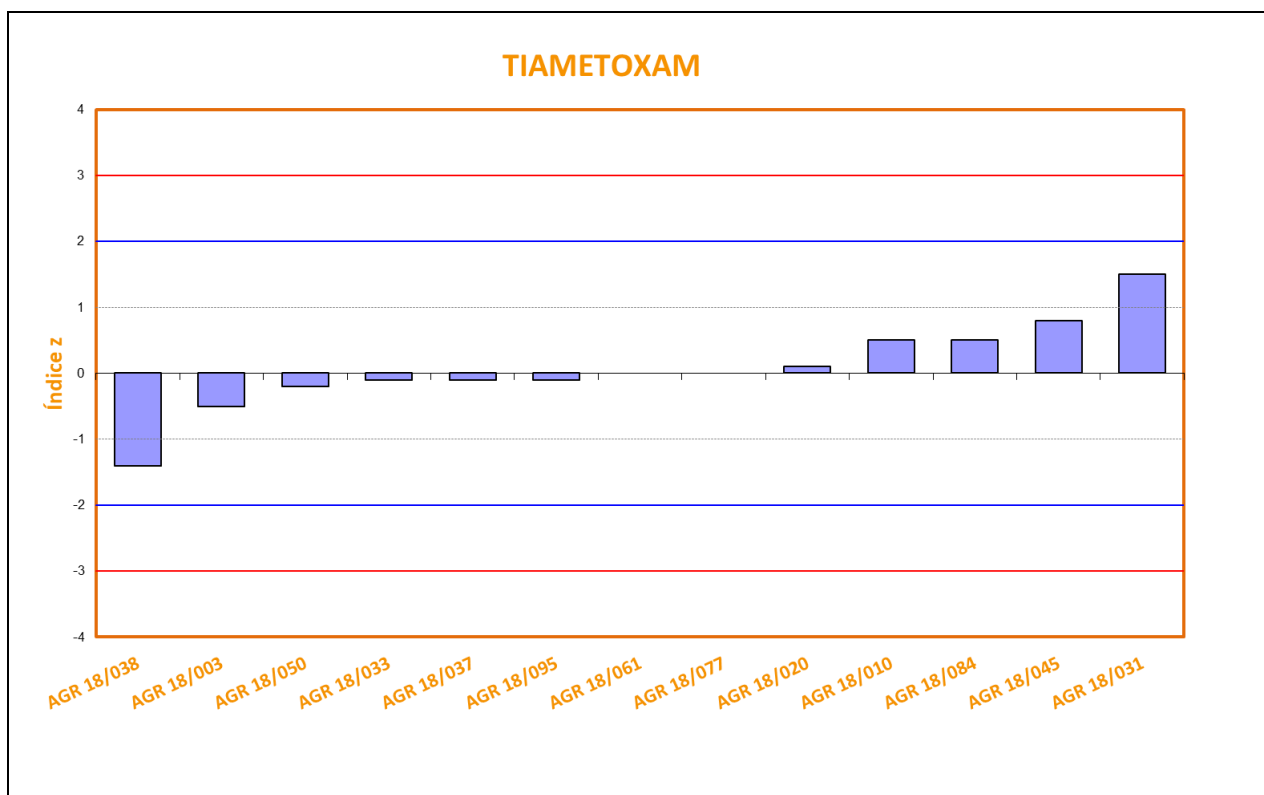
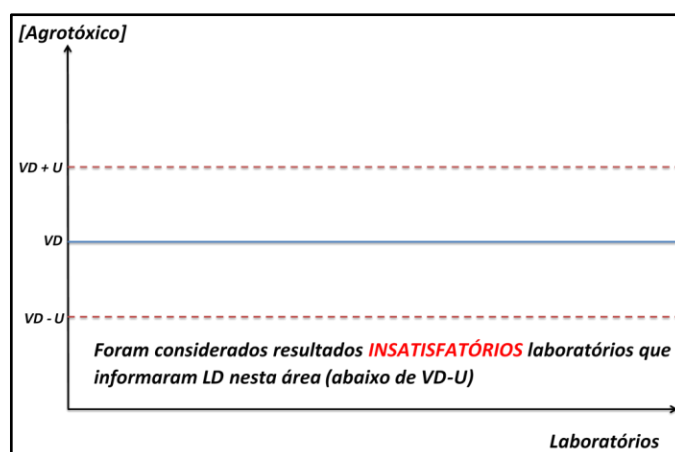


Figura 10: Gráfico de índice z: Tiametoxam



Alguns laboratórios (**AGR 18/007, AGR 18/029, AGR 18/037 e AGR 18/038**) informaram a Não Detecção (ND) de alguns resíduos de agrotóxicos mesmo quando presentes na polpa de cenoura. 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.

Acetamiprido	Ciprodinil	Clorpirifós	Flutriafol	Metolacloro	Procimidona	Tiametoxam
196,0	84,9	24,8	114,6	86,4	94,3	39,3
Em μgkg^{-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 18/007** (Acetamiprido, Ciprodinil, Flutriafol e Metolaclo), **AGR 18/029** (Ciprodinil, Clorpirifós, Procimidona e Tiametoxam) e **AGR 18/037** (Procimidona).

- Laboratórios que informaram para determinado agrotóxico “Não Detectado” e informaram LD abaixo dos valores da Tabela 8, foram considerados resultados **QUESTIONÁVEIS**; Desta forma, foram considerados “**QUESTIONÁVEL**” os seguintes resultados: **AGR 18/007** (Clorpirifós e Tiametoxam) e **AGR 18/038** (Clorpirifós).

Sugere-se aos laboratórios **AGR 18/003** e **AGR 18/007** verificarem seus resultados para os agrotóxicos Benzoato de Emamectina e Trifluralina.

De um total de cento e vinte e nove resultados reportados, 78,9% foram considerados satisfatórios (oitenta e seis resultados), 3,7% foram considerados questionáveis (quatro resultados), e 15,6% insatisfatórios (dezessete resultados), percentual de insatisfatório um pouco maior ao obtido na rodada do ano de 2023³.

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 dos agrotóxicos Benzoato de emamectina e Trifluralina pois não houve o número mínimo de resultados, seis, para aplicação da estatística com segurança e de acordo com os procedimentos normativos adotado pelo provedor.

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.

³ Ver relatório da rodada, AGR 17/23, 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.

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](#).

Tabela 9: Capacidade analítica (CA) dos laboratórios participantes desta rodada do EP

Código do Laboratório	agrotóxicos identificados (a) %	resultados satisfatórios (b) %	CA = 10^{-4} a x b
AGR 18/003	100,0	100,0	1,00
AGR 18/007	66,7	0,0	0,00
AGR 18/010	88,9	87,5	0,78
AGR 18/020	100,0	100,0	1,00
AGR 18/029	88,9	0,0	0,00
AGR 18/031	88,9	100,0	0,89
AGR 18/033	22,2	100,0	0,22
AGR 18/037	88,9	87,5	0,78
AGR 18/038	77,8	85,7	0,67
AGR 18/045	22,2	100,0	0,22
AGR 18/049	11,1	100,0	0,11
AGR 18/050	77,8	100,0	0,78
AGR 18/061	100,0	100,0	1,00
AGR 18/069	11,1	100,0	0,11
AGR 18/072	22,2	50,0	0,11
AGR 18/077	100,0	100,0	1,00
AGR 18/084	55,6	100,0	0,56
AGR 18/095	22,2	50,0	0,11
AGR 18/097	66,7	33,3	0,22

Com base nos dados apresentados na [Tabela 9](#), observa-se que dos dezenove laboratórios participantes, quatro (21,1 %) atingiram índice CA de 1,00, outros cinco (26,3 %) atingiram índices CA igual ou acima de 0,75, dois (10,6 %) atingiram índice CA entre 0,50 e 0,74 e outros oito laboratórios (42,1 %) índices CA inferiores à 0,50.

Destaca-se que 4 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 = $10^{-4} a \times b$
Acetamiprido	78,9	86,7	0,68
Ciprodinil	63,2	75,0	0,47
Clorantranilprole	57,9	90,9	0,53
Clorpirifós	73,7	71,4	0,53
Flutriafol	63,2	75,0	0,47
Metolacoloro	47,4	88,9	0,42
Pirimetanil	63,2	75,0	0,47
Procimidona	47,4	55,6	0,26
Tiametoxam	78,9	86,7	0,68

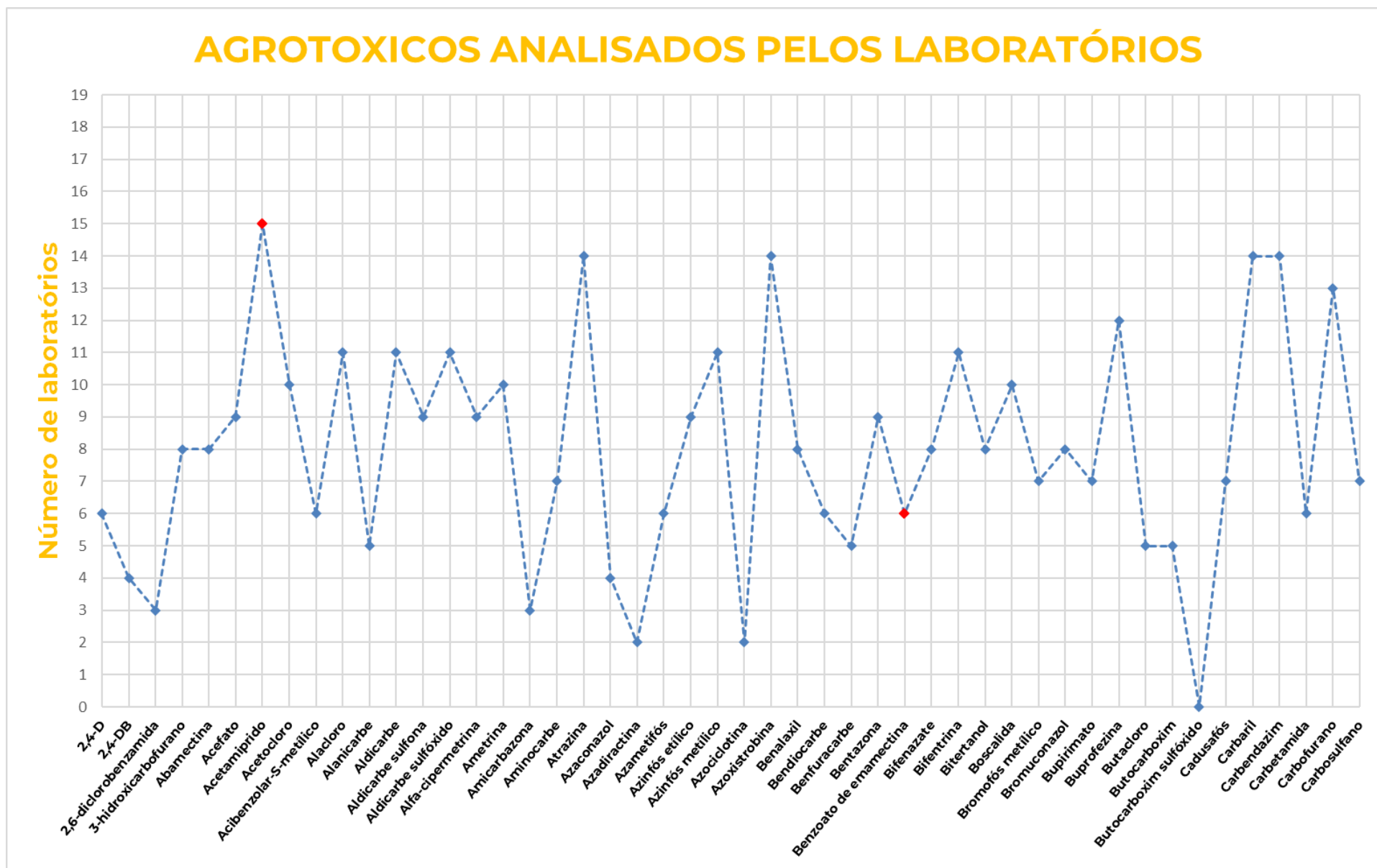
Os valores calculados de viabilidade analítica sugerem maiores esforços no desenvolvimento das metodologias analítica voltadas para a determinação dos resíduos dos agrotóxicos Ciprodinil, Flutriafol, Metolacoloro, Pirimetanil e Procimidona, visto que a VA foi baixa devido ao baixo número de laboratórios que analisam estes agrotóxicos.

Cabe ressaltar que os agrotóxicos Ciprodinil, Flutriafo, Pirimetanil e Proximidona estão em uso permitido pela legislação brasileira (ANVISA⁶) para inúmeros produtos alimentares.

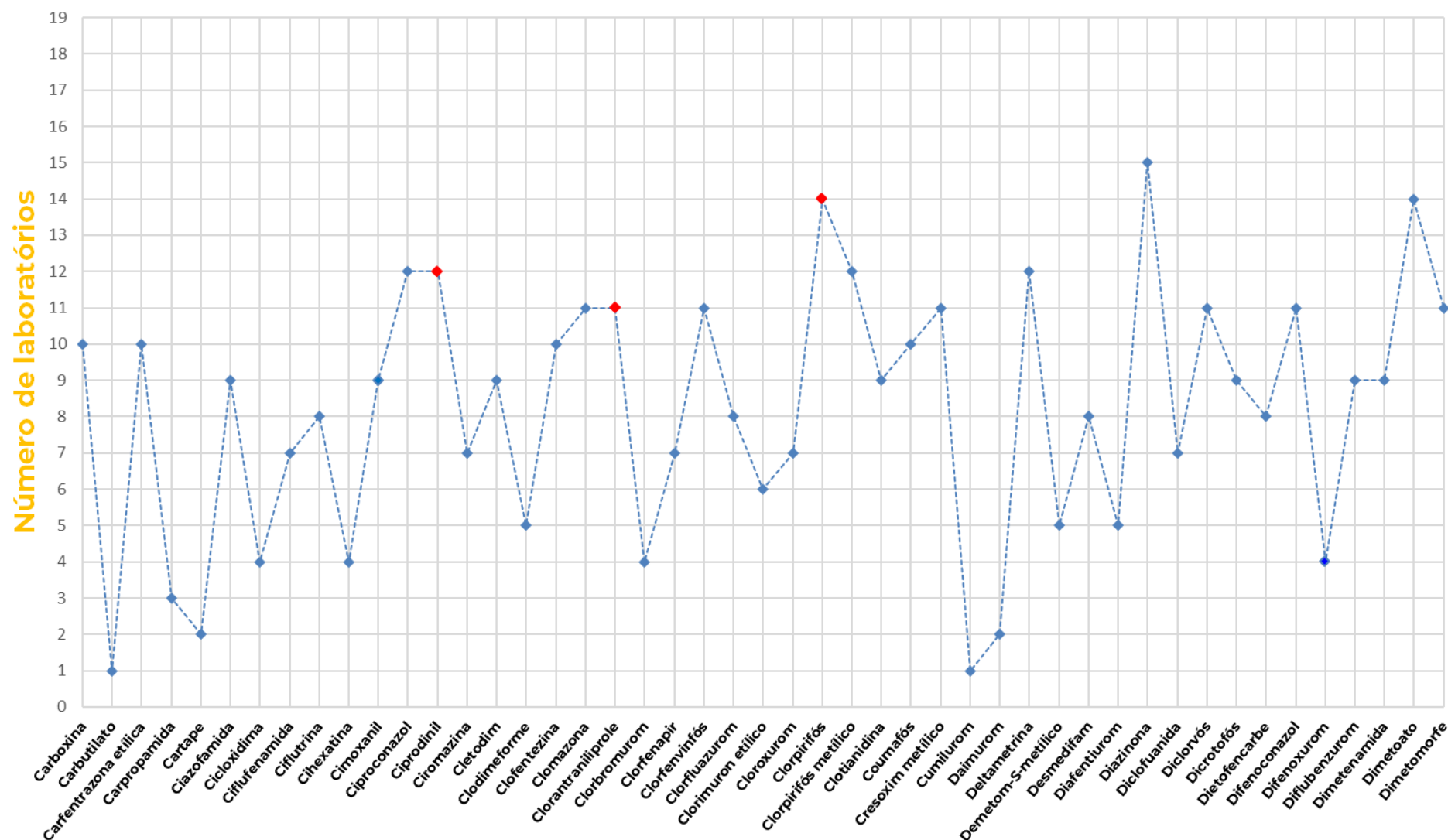
A [Figura 12](#) apresenta a frequência dos resíduos de agrotóxicos analisados em função do número total de laboratórios que enviaram resultados.

⁶ <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas-por-letra>

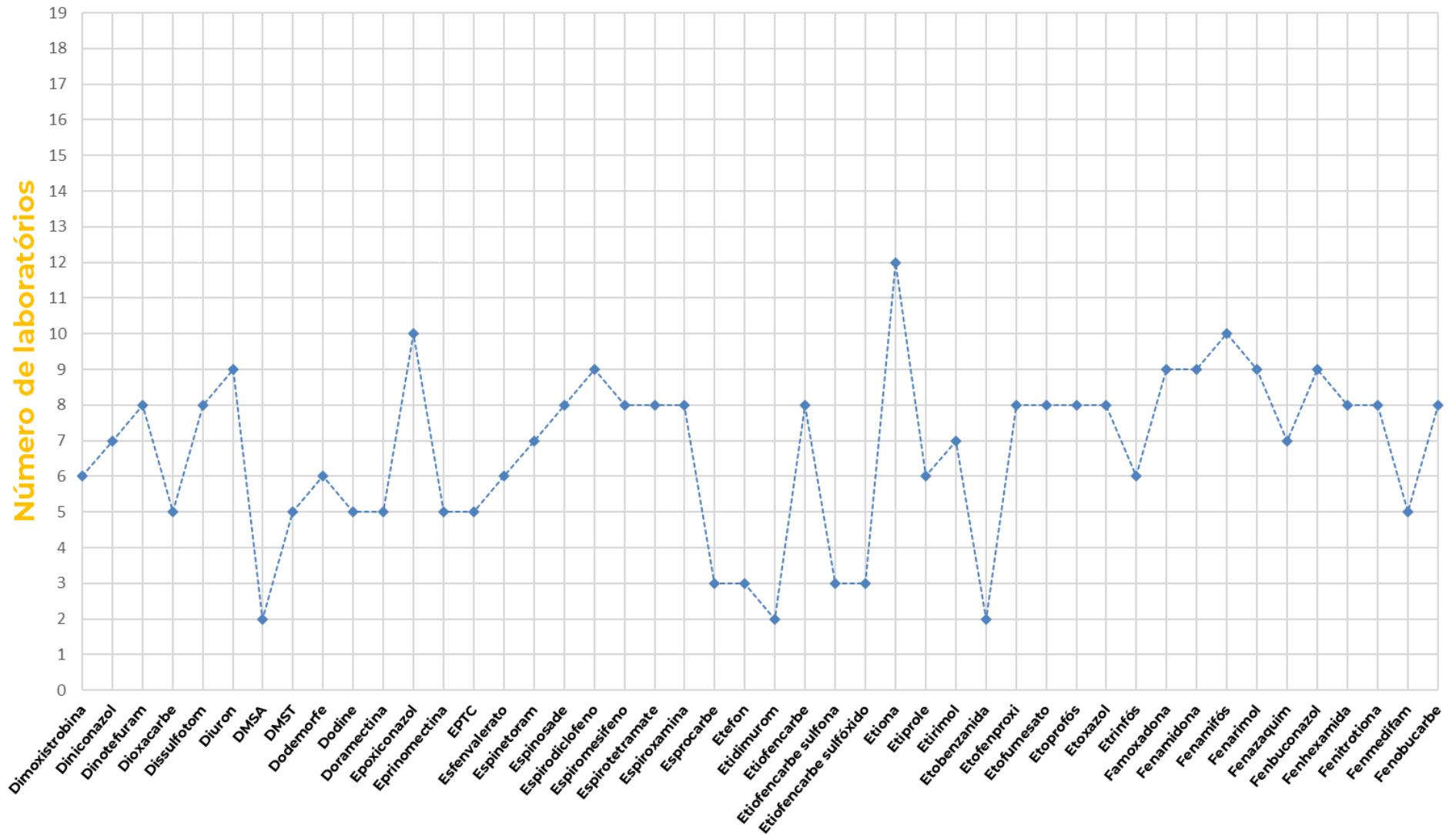
Figura 11: Frequência de análise de resíduos de agrotóxicos pelos laboratórios participantes



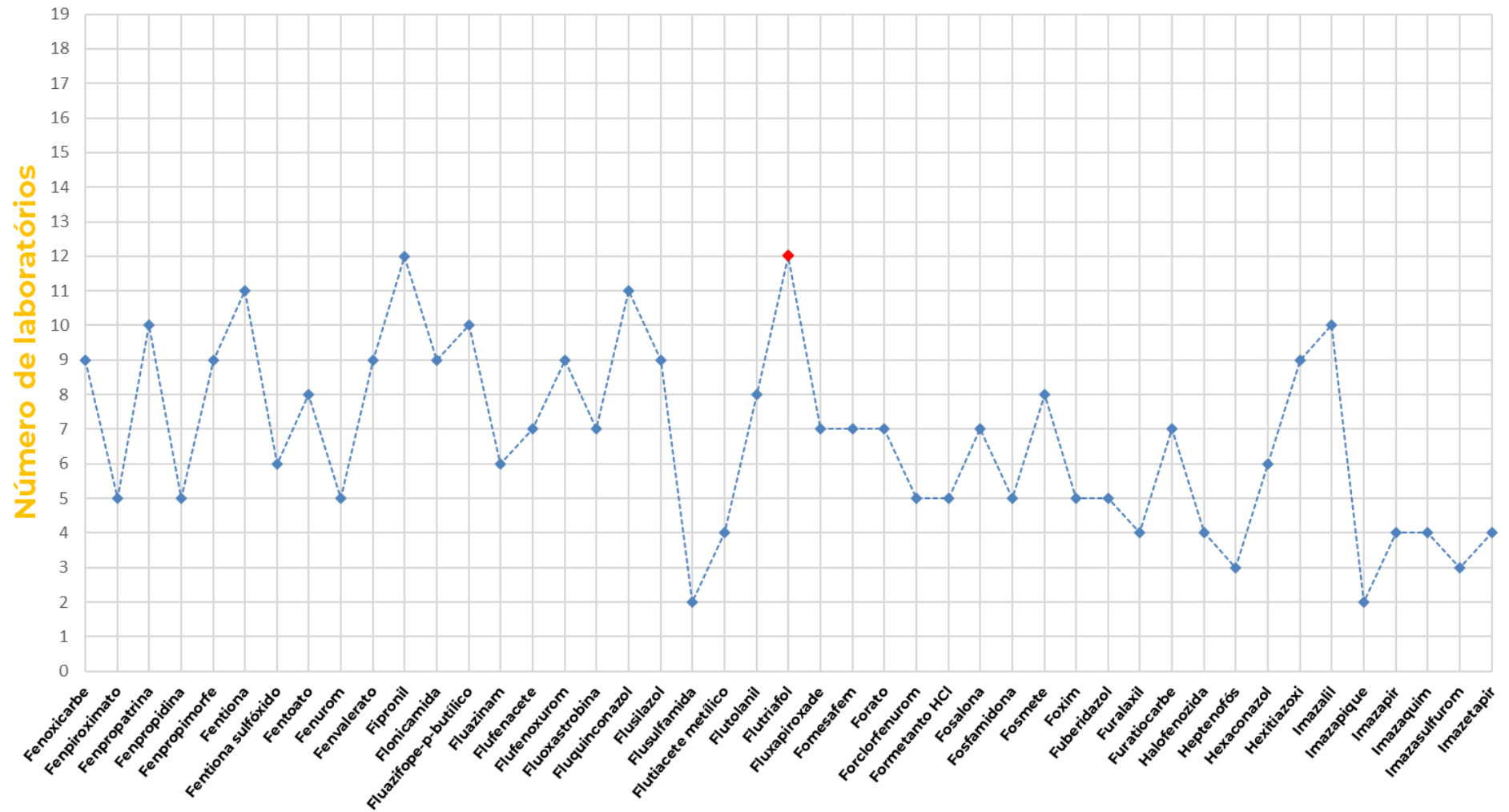
AGROTOXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



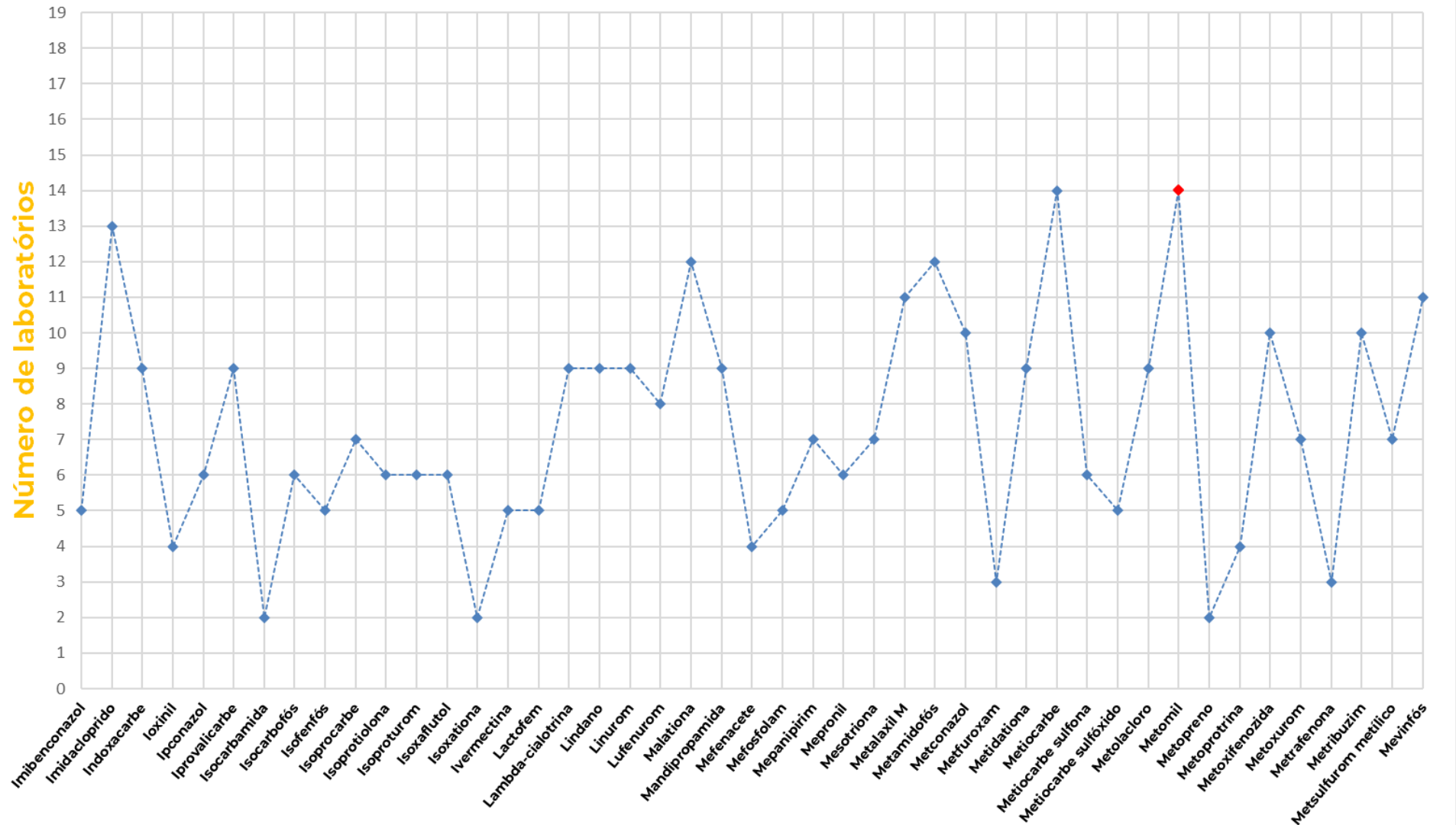
AGROTOXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



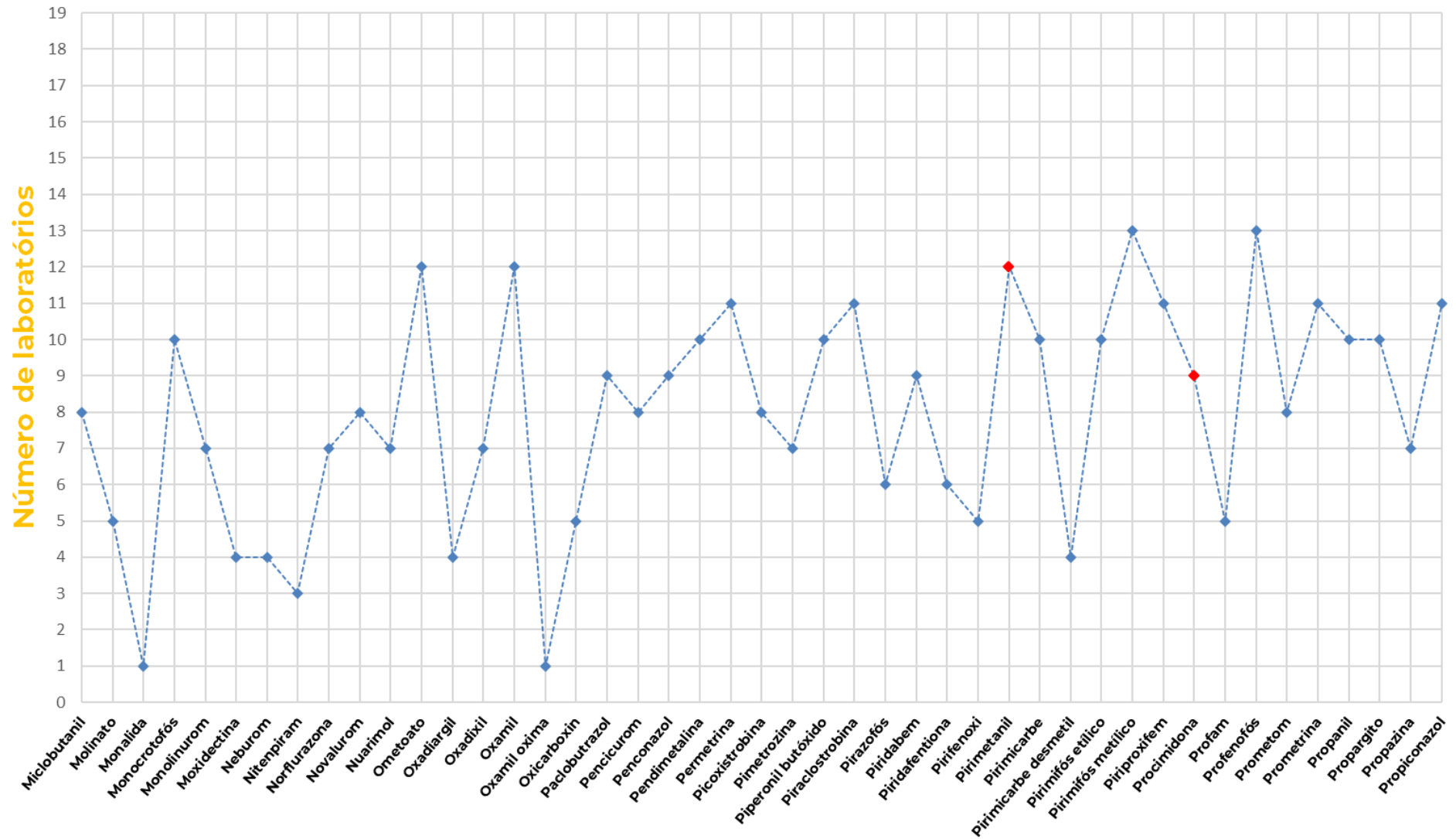
AGROTOXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



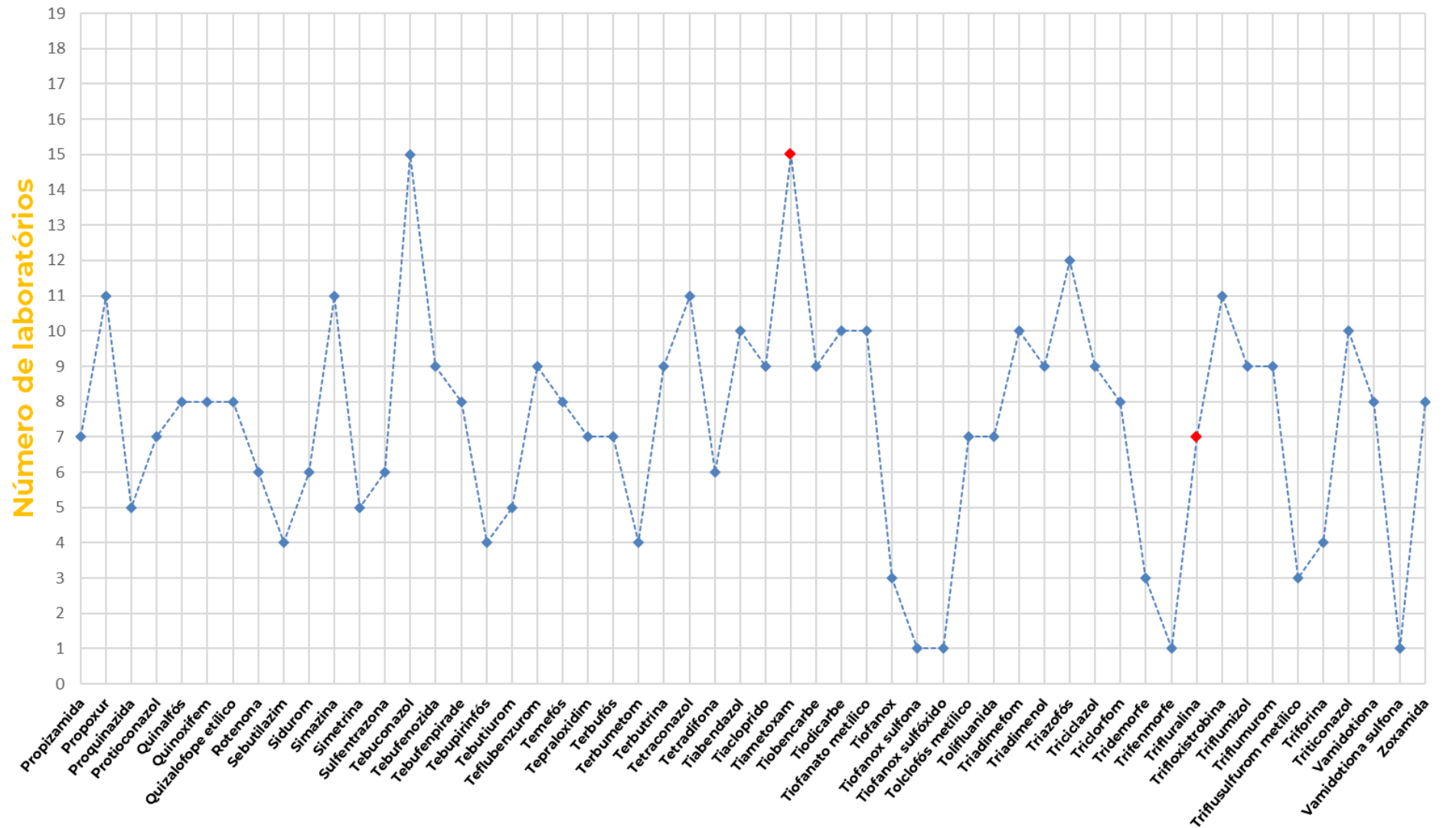
AGROTOXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



AGROTOXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



AGROTOXICOS ANALISADOS PELOS LABORATÓRIOS



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

O laboratório **AGR 18/003** informou a detecção de resíduo de Procimidona na amostra não fortificada e na fortificada;

O laboratório **AGR 18/007** informou a detecção de resíduo dos seguintes agrotóxicos: Abamectina, Ciflutrina, Deltametrina, Lambda-cialotrina, Lufenurom, Teflubenzurom, Imazapir e Triciclazol;

O laboratório **AGR 18/029** informou a detecção de resíduo do seguinte agrotóxico nas amostras fortificadas e não fortificadas: Captan e Piperonil butóxido. Na amostra fortificada detectou a presença de Emamectina;

O Laboratório **AGR 18/033** identificou a presença de Boscalida na amostra fortificada e não fortificada. O laboratório **AGR 18/037** também identificou o mesmo agrotóxico;

S-metolaclo, que não está na lista do ANEXO A, foi identificado pelo laboratório **AGR 18/038**; Difenconazol foi identificado pelo laboratório **AGR 18/050**;

Metiocarbe sulfona foi identificado na amostra não fortificada e na fortificada pelo participante **AGR 18/095**.

7.8. Observações Relevantes Informadas pelos Laboratórios

Não há

8. Conclusões e Comentários

A análise dos dados obtidos neste EP sugere:

- 78,9% dos resultados reportados pelos laboratórios participantes (86 resultados) atingiu o valor de índice $z \leq |2|$, seis laboratórios (31,6 %) reportaram resultados insatisfatórios ou questionáveis para pelo menos um resíduo de agrotóxico, dentre os 9 avaliados;
- Doze (57,1 %) dos vinte e um resultados insatisfatórios ou questionáveis foi devido a não detecção do agrotóxico e, entre estes, destaca-se de forma negativa o Clorpirifós com o maior número de 'não detectado', 3; 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 trazer 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

Inserido a partir da página 02, a frase “*Provedor de Ensaio de Proficiência acreditado pela Cgcre de acordo com a norma ABNT NBR ISO/IEC 17043, sob o número PEP0006*” no cabeçalho das páginas, de acordo com a NIE-Cgcre 009.

Atualizada a capa e a contracapa do relatório para o design mais recente da Fiocruz.

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 a Competência de Provedores de Ensaos de Proficiência, **2024**.

[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, Analytical Quality Control and Method Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed. Document N° SANTE/11312/2021 V2, 01/01/2024, 1-51.

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 18ª Rodada do Ensaio de Proficiência para Determinação de Agrotóxicos em Hortifrutigranjeiros – Matriz Cenoura.

Instituição
Belize Agricultural Health Authority Central Investigation Laboratory – Belize
CEIMIC FOOD
Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR/CSA
IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo
LABB Laboratórios LTDA
Laboratório de Análise de Resíduos e Agrotóxicos – IMA
Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas (LARP)/Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)
Laboratório de Análises e Pesquisas em Alimentos – LAPA – Fundação Universidade de Caxias Do Sul – UCS
Laboratório de Química Orgânica – ITPS
Laboratório de Resíduos de Pesticidas do Instituto Biológico
Laboratorio de Residuos de Plaguicidas y Micotoxinas SENAVE – Paraguai
Laboratório Federal de Defesa Agropecuária em Minas Gerais – LFDA-MG
Laboratorio Nacional Analisis de Residuos LANAR - Honduras
Laboratorio Nacional de Residuos Quimicos Y Biologicos – Instituto de Proteccion Y Sanidad Agropecuaria – Nicaragua
Laboratorio Tecnológico del Uruguay – LATU – Uruguai
LabTox/ITEP
Pesticides & Toxic Chemicals Laboratory – Guyana
Seccion de Contaminantes de Ambiente Y Salud/Direccion del Laboratorio Nacional de Salud – Guatemala
Unidad del Centro de Control de Insumos y Residuos Toxicos – SENASA – Perú

- Total de participantes: 19 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	Clorantianiliprole	Fenamidona	Isoxaflutol	Pirimifós etílico
2,4-DB	Clorbromurom	Fenamifós	Isoxationa	Pirimifós metílico
2,6-diclorobenzamida	clorfenapir	Fenarimol	Ivermectina	Piriproxifem
3-hidroxicarbofurano	Clorfenvinfós	Fenazaquim	Lactofem	Procimidona
Abamectina	Clorfluazurom	Fenbuconazol	Lambda-cialotrina	Profam
Acefato	Clorimuron etílico	Fenhexamida	Lindano	Profenofós
Acetamiprido	Cloroxurom	Fenitrotriona	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	Cumilurom	Fenpropidina	Mepanipirim	Propizamida
Aldicarbe sulfóxido	Daimurom	Fenpropimorfe	Mepronil	Propoxur
Alfa-cipermetrina	Deltametrina	Fentiona	Mesotriona	Proquinazida
Ametrina	Demetom-S-metílico	Fentiona sulfóxido	Metalaxil M	Protiocanazol
Amicarbazona	Desmedifam	Fentoato	Metamidofós	Quinalfós
Aminocarbe	Diafentiurom	Fenurom	Metconazol	Quinoxifem
Atrazina	Diazinona	Fenvalerato	Metfuroxam	Quizalofope etílico
Azaconazol	Diclofuanida	Fipronil	Metidationa	Rotenona
Azadiractina	Diclorvós	Flonicamida	Metiocarbe	Sebutilazim
Azametifós	Dicrotofós	Fluazifope-p-butilico	Metiocarbe sulfona	Sidurom
Azinfós etílico	Dietofencarbe	Fluazinam	Metiocarbe sulfóxido	Simazina
Azinfós metílico	Difenoconazol	Flufenacete	Metolacoloro	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	Tebupirinfós
Bentazona	Dimoxistrobina	Flutiacete metílico	Metrafenona	Tebutiuro
Benzoato de emamectina	Diniconazol	Flutolanil	Metribuzim	Teflubenzurom
Bifenazate	Dinotefuram	Flutriafol	Metsulfurom metílico	Temefós
Bifentrina	Dioxacarbe	Fluxapiraxade	Mevinfós	Tepaloxidim
Bitertanol	Dissulfotom	Fomesafem	Miclobutanil	Terbufós
Boscalida	Diuron	Forato	Molinato	Terbumetom
Bromofós metílico	DMSA	Forclorfenurom	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
2,4-D	Clorantianiliprole	Fenamidona	Isoxaflutol	Pirimifós etílico
2,4-DB	Clorbromurom	Fenamifós	Isoxationa	Pirimifós metílico

Carbaril	Esfenvalerato	Furatiocarbe	Nuarimol	Tiofanato metílico
Carbendazim	Espinetoram	Halofenozida	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	Pencicurom	Triazofós
Cartape	Etidimurom	Imzasulfurom	Penconazol	Triciclazol
Ciazofamida	Etiofencarbe	Imazetapir	Pendimetalina	Triclorfom
Cicloxidima	Etiofencarbe sulfona	Imibenconazol	Permetrina	Tridemorfe
Ciflufenamida	Etiofencarbe sulfóxido	Imidacloprido	Picoxistrobina	Trifenmorfe
Ciflutrina	Etiona	Indoxacarbe	Pimetrozina	Trifluralina
Cihexatina	Etiprole	Ioxinil	Piperonil butóxido	Trifloxistrobina
Cimoxanil	Etirimol	Ipconazol	Piraclostrobina	Triflumizol
Ciproconazol	Etobenzanida	Iprovalicarbe	Pirazofós	Triflumurom
Ciprodinil	Etofenproxi	Isocarbamida	Piridabem	Triflusulfurom metílico
Ciromazina	Etofumesato	Isocarbofós	Piridafentiona	Triforina
Cletodim	Etoprofós	Isofenfós	Pirifenoxi	Triticonazol
Clodimeforme	Etoxazol	Isoprocarbe	Pirimetanil	Vamidotiona



FIOCRUZ - Fundação Oswaldo Cruz
INCQS - Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

Av. Brasil 4365 - Manguinhos - CEP: 21040-900
Rio de Janeiro - RJ - Brasil
www.incqs.fiocruz.br