

# ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM MAMÃO

## RELATÓRIO FINAL – 1ª RODADA

### **ORGANIZAÇÕES PROMOTORAS DO ENSAIO DE PROFICIÊNCIA**



Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro  
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - Dimci  
Endereço: Av. Nossa Senhora das Graças, 50 - Xerém  
Duque de Caxias - RJ - Brasil - CEP: 25250-020



Fundação Oswaldo Cruz - Fiocruz  
Instituto Nacional de Controle da Qualidade em Saúde - INCQS  
Av. Brasil, 4365 - Manguinhos  
Rio de Janeiro - RJ - Brasil - Cx. Postal 926 - CEP: 21040-900

### **COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE ENSAIO DE PROFICIÊNCIA**

Paulo Roberto da Fonseca Santos (Inmetro)  
Damares da Silva Santos (Inmetro)  
Armi Wanderley da Nóbrega (INCQS/Fiocruz)  
Heloisa Cronemberger de Araújo Góes (INCQS/Fiocruz)

### **COMITÊ TÉCNICO**

Aricléa A. Soares (Inmetro)  
Adherlene Viera Gouvêa (INCQS/Fiocruz)  
Carolina M. Andrade (Inmetro)  
Denise de Paula Dias (INCQS/Fiocruz)  
Janaína M. Rodrigues Caixeiro (Inmetro)  
Lucia Helena Pinto Bastos (INCQS/Fiocruz)  
Marcus Henrique C. de la Cruz (Inmetro)  
Maria Helena Wohlers Morelli Cardoso (INCQS/Fiocruz)  
Raquel D. C. C. Bandeira (Inmetro)  
Renata Martins Horta Borges (Inmetro)  
Renato Rubim R. de Almeida (INCQS/Fiocruz)  
Tânia Maria Monteiro (Inmetro)  
Vanderléa de Souza (Inmetro)

Janeiro/2006

## ÍNDICE

1. Introdução.....	03
2. Objetivo .....	04
3. Preparo do Material de Referência .....	04
3.1. Preparação e Prod. de Material de Referência de Agrotóxicos em Polpa de Mamão ....	04
3.2. Preparo do Purê de Mamão .....	05
3.3. Homogeneidade e Estabilidade do Purê de Mamão.....	05
3.4. Valores de Referência para o Ensaio de Proficiência .....	05
4. Análise Estatística.....	05
4.1. Testes Estatísticos Utilizados.....	06
4.1.1 Teste de Grubb.....	06
4.1.2 Análise de Variância (ANOVA).....	06
4.1.3 Comparação entre Médias Através do Teste t de Student .....	06
4.2 Estudos de Homogeneidade e Estabilidade .....	07
4.2.1 Estudo de Homogeneidade.....	07
4.2.2 Estudo de Estabilidade .....	08
4.3 Estudos para Atribuição dos Valores de Referência.....	09
5. Avaliação dos laboratórios participantes do ensaio de proficiência .....	14
5.1 Análise de outliers .....	14
5.2. z-scores .....	15
6. Conclusão.....	18
7. Referências Bibliográficas.....	19
8. Laboratórios Participantes .....	20
ANEXO 1 .....	21
ANEXO 2.....	22
ANEXO 3.....	23

## **1. Introdução**

A participação de laboratórios em ensaios de proficiência é de fundamental importância para que se verifique a qualidade das atividades desenvolvidas. Os resultados obtidos constituem-se da evidência da competência do laboratório, assim como uma ferramenta de melhoria de seu desempenho. Em um contexto geral, o ensaio de proficiência traz como benefícios para os participantes: avaliação do desempenho e monitoração contínua; evidência de obtenção de resultados confiáveis, identificação de problemas relacionados com a sistemática de ensaios; possibilidade de tomada de ações corretivas e/ou preventivas; avaliação da eficiência de controles internos; determinação das características de desempenho e validação de métodos e tecnologias; padronização das atividades frente ao mercado, e reconhecimento de resultados de ensaios, em nível nacional e internacional.

Com a crescente demanda por provas regulares e independentes de competência pelos organismos regulatórios e clientes, o ensaio de proficiência é relevante para todos os laboratórios que testam a qualidade de produtos. Embora o número de provedores de ensaios de proficiência na área de alimentos seja grande, principalmente de provedores internacionais, os custos cobrados para a participação nestes ensaios são, normalmente, muito elevados, o que inviabiliza, em muitos casos, a participação de um laboratório em um número maior de ensaios.

O mercado internacional está monitorando cada vez mais os níveis de resíduos de contaminantes em alimentos. Uma avaliação dos níveis residuais de agrotóxicos em produtos hortifrutigranjeiros é extremamente importante para referenciar os produtores quanto às boas práticas agrícolas e, caso estas não estejam sendo seguidas, permitir a tomada de medidas preventivas e de controle antes que resíduos desses contaminantes químicos afetem o meio ambiente e a saúde da população ou causem graves perdas econômicas. Por ser muito elevado o número de agrotóxicos utilizados nos alimentos, por se encontrarem em concentrações muito baixas (da ordem de mg/kg), e também poderem estar presentes em uma grande variedade de matrizes, cada uma com suas particularidades, a identificação e a quantificação destes compostos nos alimentos é uma análise extremamente complexa. Atualmente, o número de laboratórios capacitados para este fim no Brasil é ainda insuficiente, demonstrando a importância da concentração de esforços em atividades de pesquisa a fim de subsidiarem esses tipos de informações.

Este relatório apresenta os resultados do ensaio de proficiência promovido pela Coordenação de Programas de Ensaio de Proficiência da Diretoria de Metrologia Científica e Industrial (Dimci) do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – Inmetro e pelo Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS) da Fundação Oswaldo Cruz – Fiocruz, para análise de resíduos de agrotóxicos em polpa de mamão. Essa comparação interlaboratorial teve como objetivo fornecer aos laboratórios participantes uma ferramenta para a implementação da qualidade dos ensaios de determinação de resíduos de agrotóxicos em alimentos.

Esta atividade vem somar-se aquelas endossadas através de Termo de Cooperação Técnica assinado pelo Inmetro e a Fiocruz.

## **2. Objetivos**

O objetivo deste ensaio de proficiência foi fornecer a laboratórios de ensaio um meio efetivo de verificar sua competência no ensaio de identificação e quantificação de agrotóxicos em polpa de mamão utilizando suas metodologias de rotina e com isso:

- identificar problemas nos laboratórios e indicar ações corretivas;
- contribuir para o aumento da confiança nos resultados das medições dos laboratórios participantes.

## **3. Preparo do Material de Referência**

### **3.1. Preparação e Produção de Material de Referência de Agrotóxicos em Polpa de Mamão**

As amostras de mamão (*Carica papaya*) foram adquiridas comercialmente, fragmentadas em liquidificador e transferidas para um recipiente de vidro, onde, sob agitação constante e vigorosa, foi feita a adição de quantidades pré-estabelecidas de diazinona, parationa metílica, etiona e carbaril, na forma de solução em metanol, obtendo-se concentrações nominais de **0,1994** mg/kg, **0,0994** mg/kg, **0,3206** mg/kg e **0,0281** mg/kg, respectivamente.

Todas as medidas de segurança indispensáveis para a realização de trabalhos desta natureza foram adotadas.

Os padrões de agrotóxicos empregados neste estudo foram padrões Dr. Ehrenstorfer (RFA) certificados.

Onze laboratórios se inscreveram para a participação do Ensaio de Proficiência Determinação de Agrotóxicos em Mamão – 1ª rodada.

### **3.2. Preparo do Purê de Mamão**

Foram preparados 2 kg de purê de mamão, que foram divididos em alíquotas transferidas para recipientes de vidro com capacidade para 50 mL, imediatamente levadas ao congelador e mantidas congeladas até o momento de serem enviadas aos laboratórios participantes.

Cabe salientar que os frascos foram escolhidos aleatoriamente para envio aos laboratórios participantes e foram colocados em recipiente de isopor contendo gelo seco e enviados por via-aérea.

### **3.3. Homogeneidade e Estabilidade do Purê de Mamão**

Foram separados aleatoriamente 5 frascos para execução do teste de homogeneidade e 7 frascos para o teste de estabilidade (7 semanas). Os testes foram realizados de acordo com a norma ISO Guide 35. Os ensaios destes testes foram realizados no laboratório de resíduos de agrotóxicos do INCQS/Fiocruz.

### **3.4. Valores de Referência para o Ensaio de Proficiência**

O valor de referência atribuído para cada agrotóxico neste ensaio de proficiência foi o valor médio dos resultados obtidos entre o laboratório Food and Consumer Product Safety Authority (VWA / KvW) e o laboratório de resíduos de agrotóxicos do INCQS/Fiocruz.

Nos casos em que o laboratório VWA/KvW utilizou duas técnicas analíticas, para um mesmo agrotóxico, o valor da concentração obtido por cada técnica analítica foi utilizado no cálculo do valor de referência.

Os valores do INCQS/Fiocruz são aqueles obtidos no estudo de homogeneidade.

## **4. Análise Estatística**

A análise estatística utilizada para verificar a existência de “outliers” nos dados reportados pelos laboratórios participantes foi o Teste de Grubbs.

Para se verificar a equivalência dos resultados reportados pelo INCQS/Fiocruz, nos estudos de homogeneidade, assim como a avaliação dos resultados reportados pelo laboratório VWA / KvW (ANEXO 1), foi utilizada a ANOVA (análise de variância). A avaliação dos resultados do estudo de estabilidade foi realizada através da análise de variância em conjunto com a análise de resíduo (regressão linear).

A avaliação da compatibilidade entre os valores médios encontrados pelo INCQS/Fiocruz e aqueles do laboratório VWA/KvW foi realizada através da comparação entre médias utilizando-se o teste t de *Student*.

#### 4.1. Testes Estatísticos Utilizados

##### 4.1.1 Teste de Grubbs

Os resultados reportados pelos laboratórios participantes foram ordenados em ordem crescente e a hipótese de que o menor valor,  $x_1$ , ou se o maior valor,  $x_n$ , são suspeitos como valores “outliers” foi estabelecida.

O valor T foi calculado da seguinte forma:

$$T = \frac{\bar{X} - x_1}{s} \quad \text{ou} \quad T = \frac{x_n - \bar{X}}{s} \quad \text{Equação (1)}$$

O risco desejado de falsa rejeição foi de 5% e os valores comparados com os valores tabelados.

##### 4.1.2 Análise de Variância (ANOVA)

A análise de variância é uma ferramenta estatística que, dentre outros objetivos, é utilizada para estimar as diferentes causas de variação nos resultados analíticos. A ISO Guide 35 recomenda a utilização da análise de variância fator único para estimar a homogeneidade de uma amostragem, assim como para estimar a variância dos valores utilizados na regressão linear do estudo de estabilidade.

##### 4.1.3 Comparação entre Médias Através do Teste t de Student

A comparação entre médias através do teste t de *Student* é utilizada para comparar se dois valores de médias são estatisticamente homogêneos, ou seja, não apresentam uma diferença significativa entre si. O teste t de *Student* foi utilizado para estimar se os valores médios encontrados, para cada agrotóxico, pelo laboratório INCQS/Fiocruz e pelo VWA/KvW são estatisticamente homogêneos, isto é, não apresentam diferença significativa, de forma a se utilizar a média destes valores como o valor de referência, para cada agrotóxico.

Para os agrotóxicos diazinona e etona o laboratório VWA/KvW utilizou duas metodologias de análise. Estas metodologias foram a cromatografia gasosa com espectrometria de massas (CG-EM) e a cromatografia líquida com espectrometria de massas (CL-EM). Para a comparação dos valores obtidos através das duas metodologias o teste t de *Student* também foi utilizado.

## 4.2 Estudos de Homogeneidade e Estabilidade

### 4.2.1 Estudo de Homogeneidade

Os dados obtidos pelo INCQS/Fiocruz para o estudo da homogeneidade da amostra encontram-se no ANEXO 2.

As Tabelas de 1 a 4 apresentam os resultados obtidos para o estudo de homogeneidade segundo a ISO Guide 35 que utiliza a análise de variância (ANOVA) fator único. Considerando que em todos os casos o F calculado é menor que o F crítico, a amostra foi considerada homogênea em relação aos agrotóxicos nela presentes.

Tabela 1: Anova de fator único para o agrotóxico carbaril.

CARBARIL						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Amostras	3,91E-05	4	9,77E-06	1,97	0,24	5,19
Repetitividade	2,48E-05	5	4,95E-06			
Total	6,39E-05	9				

Tabela 2: Anova de fator único para o agrotóxico etiona.

ETIONA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Amostras	4,23E-04	4	1,06E-04	0,63	0,66	5,19
Repetitividade	8,41E-04	5	1,68E-04			
Total	1,26E-03	9				

Tabela 3: Anova de fator único para o agrotóxico diazinona.

DIAZINONA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Amostras	8,70E-05	4	2,17E-05	0,36	0,83	5,19
Repetitividade	3,00E-04	5	6,01E-05			
Total	3,87E-04	9				

Tabela 4: Anova de fator único para o agrotóxico parationa metílica.

PARATIONA METÍLICA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Amostras	2,65E-04	4	6,61E-05	0,94	0,51	5,19
Repetitividade	3,52E-04	5	7,05E-05			
Total	6,17E-04	9				

#### 4.2.2 Estudo de Estabilidade

Para assegurar que as amostras utilizadas no ensaio de proficiência estavam estáveis no período do ensaio, foi realizado um estudo de estabilidade. Este estudo visa identificar se há uma reprodutibilidade nas determinações dos agrotóxicos ao longo do tempo. A avaliação foi realizada utilizando-se a análise de resíduos da regressão linear.

Os dados obtidos pelo INCQS/Fiocruz para o estudo de estabilidade da amostra encontram-se no ANEXO 3.

As Tabelas de 5 a 8 apresentam os resultados obtidos na estimativa da variância dos valores utilizados na regressão linear segundo a ISO Guide 35.

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

Tabela 5: Análise da regressão para o agrotóxico carbaril.

ANOVA - CARBARIL			
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>
Regressão	1	3,59E-06	3,59E-06
Resíduo	5	9,03E-06	1,81E-06
Total	6	1,26E-05	
	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>
Interseção	0,027869	1,14E-03	2,45E+01
Variável X 1	<b>0,000358</b>	2,54E-04	1,41E+00

Tabela 6: Análise da regressão para o agrotóxico etiona.

ANOVA - ETIONA			
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>
Regressão	1	1,67E-03	1,67E-03
Resíduo	5	6,71E-04	1,34E-04
Total	6	2,34E-03	
	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>
Interseção	0,338529	9,79E-03	3,46E+01
Variável X 1	<b>0,007714</b>	2,19E-03	3,53E+00

Tabela 7: Análise da regressão para o agrotóxico diazinona.

ANOVA - DIAZINONA			
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>
Regressão	1	4,97E-05	4,97E-05
Resíduo	5	1,85E-03	3,70E-04
Total	6	1,90E-03	
	<i>Coeficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>
Interseção	0,209329	1,63E-02	1,29E+01
Variável X 1	<b>-0,001332</b>	3,64E-03	-3,66E-01



Tabela 8: Análise da regressão para o agrotóxico parationa metílica.

ANOVA - PARATIONA METÍLICA			
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>
Regressão	1	6,91E-05	6,91E-05
Resíduo	5	1,04E-04	2,09E-05
Total	6	1,73E-04	
	<i>Coefficientes</i>	<i>Erro padrão</i>	<i>Stat t</i>
Interseção	0,119000	3,86E-03	3,08E+01
Variável X 1	<b>-0,001571</b>	8,63E-04	-1,82E+00

### 4.3 Estudos para Atribuição dos Valores de Referência

Foram enviadas 3 amostras para o laboratório VWA/KvW. Cada amostra foi separada em duas sub-amostras e cada sub-amostra foi analisada em duplicata. Os valores de caracterização para cada um dos agrotóxicos foram, então, a média dos 6 (seis) resultados obtidos (um por sub-amostra = média das duplicatas). A equivalência dos resultados, para cada agrotóxico em cada técnica de quantificação, foi avaliada por análise de variância (fator único) e os resultados são apresentados nas Tabelas de 9 a 14, abaixo.

Tabela 9: Anova de fator único para o agrotóxico carbaril por CG-EM.

ANOVA - CARBARIL						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Amostras	1,97E-05	5	3,93E-06	<b>1,69</b>	0,27	4,39
Repetitividade	1,40E-05	6	2,33E-06			
Total	3,37E-05	11				

Tabela 10: Anova de fator único para o agrotóxico etiona por CG-EM.

ANOVA - ETIONA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Amostras	1,16E-04	5	2,32E-05	<b>0,07</b>	0,99	4,39
Repetitividade	1,89E-03	6	3,15E-04			
Total	2,01E-03	11				

Tabela 11: Anova de fator único para o agrotóxico etiona por CL-EM.

ANOVA - ETIONA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Amostras	7,81E-04	5	1,56E-04	<b>3,31</b>	0,09	4,39
Repetitividade	2,83E-04	6	4,72E-05			
Total	1,06E-03	11				

Tabela 12: Anova de fator único para o agrotóxico diazinona por CG-EM.

ANOVA - DIAZINONA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Amostras	3,09E-04	5	6,19E-05	<b>0,84</b>	0,57	4,39
Repetitividade	4,44E-04	6	7,39E-05			
Total	7,53E-04	11				

Tabela 13: Anova de fator único para o agrotóxico diazinona por CL-EM.

ANOVA - DIAZINONA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Amostras	1,30E-04	4	3,24E-05	<b>1,05</b>	0,47	5,19
Repetitividade	1,54E-04	5	3,08E-05			
Total	2,84E-04	9				

Tabela 14: Anova de fator único para o agrotóxico parationa metílica por CG-EM.

ANOVA - PARATIONA METÍLICA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Amostras	5,47E-05	5	1,09E-05	<b>0,21</b>	0,94	4,39
Repetitividade	3,08E-04	6	5,13E-05			
Total	3,63E-04	11				

A análise de variância aplicada às medições do laboratório VWA/KvW para a quantificação dos agrotóxicos carbaril, etiona, diazinona e parationa metílica evidenciaram que os resultados são homogêneos segundo a ISO Guide 35, uma vez que o F calculado é menor que o F crítico.

As Tabelas 15 e 16 apresentam a comparação entre os resultados obtidos pelo laboratório VWA/KvW pelas técnicas de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas e cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas para os agrotóxicos diazinona e etiona.

Tabela 15: Teste t de student para o agrotóxico diazinona (CG-EM) e (CL-EM).

	VWA / KvW CG-MS	VWA / KvW LC-MS
Média	0,1841	0,1868
Variância	0,0001	0,0000
Observações	12	10
Variância agrupada	0,0001	
gl	20	
Stat t	-0,8813	
P(T<=t) uni-caudal	<b>1,94E-01</b>	
t crítico uni-caudal	1,7247	
P(T<=t) bi-caudal	<b>3,89E-01</b>	
t crítico bi-caudal	2,0860	

Tabela 16: Teste t de student para o agrotóxico etiona (CG-EM) e (CL-EM).

	VWA / KvW CG-MS	VWA / KvW LC-MS
Média	0,2765	0,2914
Variância	0,0002	0,0001
Observações	12	12
Variância agrupada	0,0001	
gl	22	
Stat t	-3,0931	
P(T<=t) uni-caudal	<b>2,65E-03</b>	
t crítico uni-caudal	1,7171	
P(T<=t) bi-caudal	<b>5,31E-03</b>	
t crítico bi-caudal	2,0739	

As Tabelas de 17 a 22 apresentam a comparação através do teste t de student dos resultados obtidos pelo INCQS/Fiocruz e o laboratório VWA/KvW.

Tabela 17: Teste t de student para o agrotóxico carbaril.

	VWA / KvW	INCQS
Média	0,0278	0,0295
Variância	0,0000	0,0000
Observações	12	10
Variância agrupada	0,0000	
gl	20	
Stat t	-1,7574	
P(T<=t) uni-caudal	<b>4,71E-02</b>	
t crítico uni-caudal	1,7247	
P(T<=t) bi-caudal	<b>9,41E-02</b>	
t crítico bi-caudal	2,0860	

Tabela 18: Teste t de student para o agrotóxico parationa metílica.

	VWA / KvW	INCQS
Média	0,1163	0,0895
Variância	0,0000	0,0001
Observações	12	10
Variância agrupada	0,0000	
gl	20	
Stat t	8,9642	
P(T<=t) uni-caudal	<b>9,62E-09</b>	
t crítico uni-caudal	1,7247	
P(T<=t) bi-caudal	<b>1,92E-08</b>	
t crítico bi-caudal	2,0860	

Tabela 19: Teste t de student para o agrotóxico diazinona (CG-EM)\*.

	VWA / KvW	INCQS
Média	0,1841	0,1926
Variância	0,0001	0,0000
Observações	12	10
Variância agrupada	0,0001	
gl	20	
Stat t	-2,6406	
P(T<=t) uni-caudal	<b>7,84E-03</b>	
t crítico uni-caudal	1,7247	
P(T<=t) bi-caudal	<b>1,57E-02</b>	
t crítico bi-caudal	2,0860	

\* Técnica de detecção utilizada no laboratório VWA/KvW.

Tabela 20: Teste t de student para o agrotóxico diazinona (CL-EM)\*.

	VWA / KvW	INCQS
Média	0,1868	0,1926
Variância	0,0000	0,0000
Observações	10	10
Variância agrupada	0,0000	
gl	18	
Stat t	-2,1317	
P(T<=t) uni-caudal	<b>2,35E-02</b>	
t crítico uni-caudal	1,7341	
P(T<=t) bi-caudal	<b>4,71E-02</b>	
t crítico bi-caudal	2,1009	

\* Técnica de detecção utilizada no laboratório VWA/KvW.

Tabela 21: Teste t de student para o agrotóxico etiona (CG-EM)\*.

	VWA / KvW	INCQS
Média	0,2765	0,3023
Variância	0,0002	0,0001
Observações	12	10
Variância agrupada	0,0002	
gl	20	
Stat t	-4,7132	
P(T<=t) uni-caudal	<b>6,66E-05</b>	
t crítico uni-caudal	1,7247	
P(T<=t) bi-caudal	<b>1,33E-04</b>	
t crítico bi-caudal	2,0860	

\* Técnica de detecção utilizada no laboratório VWA/KvW.

Tabela 22: Teste t de student para o agrotóxico etiona (CL-EM)\*.

	VWA / KvW	INCQS
Média	0,2914	0,3023
Variância	0,0001	0,0001
Observações	12	10
Variância agrupada	0,0001	
gl	20	
Stat t	-2,3555	
P(T<=t) uni-caudal	<b>1,44E-02</b>	
t crítico uni-caudal	1,7247	
P(T<=t) bi-caudal	<b>2,88E-02</b>	
t crítico bi-caudal	2,0860	

\* Técnica de detecção utilizada no laboratório VWA/KvW.

Uma vez que t calculado foi menor que t crítico, a comparação entre os valores médios encontrados, para as medições realizadas para carbaril, etiona, diazinona e parationa metílica, evidenciou que os resultados são homogêneos, independentemente do método analítico e do laboratório. Desta forma, os valores de referência utilizados neste ensaio de proficiência para as concentrações dos agrotóxicos carbaril, etiona, diazinona e parationa metílica foram obtidos pela média dos valores encontrados pelo INCQS/Fiocruz com aqueles do laboratório VWA / KvW. Os valores de referência estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23: Valor de referência para os agrotóxicos utilizados neste ensaio de proficiência.

Agrotóxico	Valor de referência (mg/kg)
Carbaril	<b>0,029</b>
Parationa metílica	<b>0,103</b>
Diazinona	<b>0,188</b>
Etiona	<b>0,290</b>

## 5. Avaliação dos laboratórios participantes do ensaio de proficiência

Os dados reportados pelos laboratórios participantes do ensaio de proficiência foram tratados de acordo com os procedimentos descritos na ABNT ISO/IEC Guia 43-1. Primeiramente, através do recebimento dos resultados dos laboratórios participantes, os dados foram testados para valores “outliers”, através do teste de *Grubbs* (Equação 1).

Para a qualificação dos resultados dos laboratórios, o Índice Z (z-score) foi calculado, representando uma medida da distância relativa do laboratório em relação aos valores de referência do ensaio de proficiência.

O valor de Z foi calculado da seguinte forma:

$$z_i = \frac{y_i - y_{ref}}{y_{ref} \cdot CV} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde  $y_{ref}$  representa o valor de referência,  $y_i$  o resultado do laboratório  $i$ . O coeficiente de variação aplicado neste ensaio de proficiência é igual a 25% (EU-PT). Caso o laboratório necessite de um critério mais restrito, o laboratório pode facilmente recalculá-lo através da equação 3.

$$z_i^* = \frac{CV}{CV_{req}} \cdot z_i \quad \text{Equação (3)}$$

onde  $CV_{req}$  consiste no coeficiente de variação requerido e  $z_i^*$  é o z-score recalculado.

A interpretação do z-score é apresentada a seguir:

$ z  \leq 2$	Resultado Satisfatório
$2 <  z  < 3$	Resultado Questionável
$ z  \geq 3$	Resultado Insatisfatório

Cabe salientar que o z-score é apenas um indicativo do desempenho do laboratório, cabendo a cada laboratório participante fazer a sua interpretação e implementar as ações corretivas, caso necessário.

### 5.1 Análise de outliers.

A Tabela 24 apresenta os resultados do teste de *Grubbs*, bem como os valores de concentração dos agrotóxicos, em mg/kg, dos laboratórios participantes. Os resultados

considerados “outliers” estão representados em vermelho. Entre parênteses, os valores de T (parâmetro do teste de Grubbs) calculados.

Tabela 24: Teste de Grubbs para a detecção de valores “outliers”.

Código dos Labs.	CARBARIL	ETIONA	DIAZINONA	PARATIONA METÍLICA
PEP4.1/01	-	0,24	0,26 (1,196)	0,13
PEP4.1/02	0,03 (0,577)	0,27	0,16	0,13
PEP4.1/03	-	-	-	-
PEP4.1/04	-	<b>1,44 (2,426)</b>	-	-
PEP4.1/06	-	0,19	0,13	0,07 (0,388)
PEP4.1/07	<b>0,01 (1,154)</b>	-	-	-
PEP4.1/08	0,03 (0,577)	0,31	0,23	0,09
PEP4.1/09	-	0,21	0,1	0,09
PEP4.1/10	-	0,02 (0,786)	0,01 (1,712)	<b>9,92 (2,268)</b>
PEP4.1/11	-	0,26	0,21	0,14
T tabelado	1,153	2,032	1,938	1,938

Independentemente de alguns resultados serem considerados “outliers”, o cálculo do z-score será realizado para todos os resultados reportados.

## 5.2. z-scores

A Tabela 25 apresenta os valores de z-score obtidos através dos cálculos relativos à norma ABNT ISO/IEC Guia 43-1, assim como as concentrações (entre parênteses), em mg/kg, para cada agrotóxico.

Tabela 25: Valores de z-score para os diferentes agrotóxicos e laboratórios.\*

Código dos Labs.	CARBARIL	ETIONA	DIAZINONA	PARATIONA METÍLICA
PEP4.1/01	NT	-0,690 (0,24)	1,532 (0,26)	1,049 (0,13)
PEP4.1/02	0,138 (0,03)	-0,276 (0,27)	-0,596 (0,16)	1,049 (0,13)
PEP4.1/03	ND	NT	ND	ND
PEP4.1/04	NT	<b>15,862 (1,44)</b>	ND	ND
PEP4.1/06	NT	-1,379 (0,19)	-1,234 (0,13)	-1,282 (0,07)
PEP4.1/07	<b>-2,621 (0,01)</b>	NT	NT	NT
PEP4.1/08	0,138 (0,03)	0,276 (0,31)	0,894 (0,23)	-0,505 (0,09)
PEP4.1/09	ND	-1,103 (0,21)	-1,872 (0,1)	-0,505 (0,09)
PEP4.1/10	NT	<b>-3,724 (0,02)</b>	<b>-3,787 (0,01)</b>	<b>381,243 (9,92)</b>
PEP4.1/11	ND	-0,414 (0,26)	0,468 (0,21)	1,437 (0,14)
Valor de referência	(0,029)	(0,290)	(0,188)	(0,103)

NT = não testado, ND = não detectado.

Verde = resultado questionável, vermelho = resultado insatisfatório

As Figuras 1, 2, 3 e 4 apresentam os resultados de z-score obtidos pelos laboratórios participantes para os agrotóxicos carbaril, etiona, diazinona e parationa metílica.

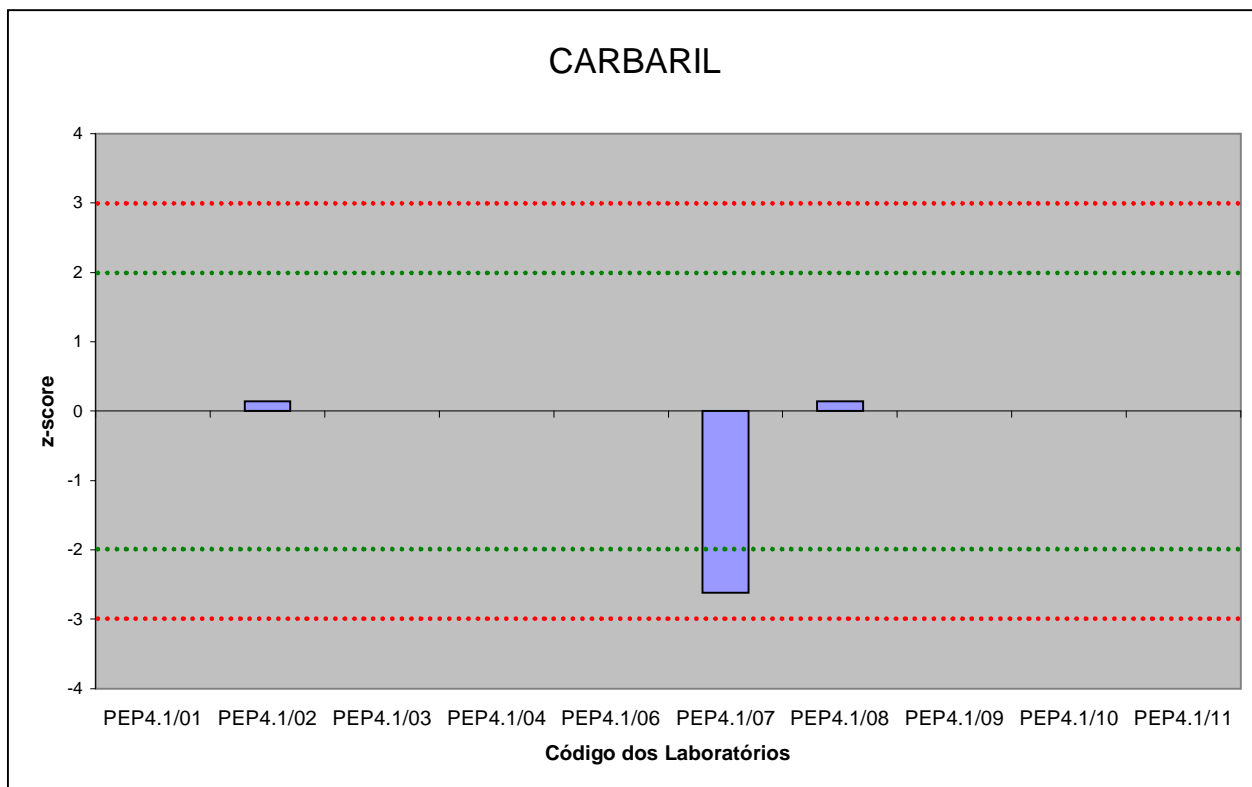


Figura 1 – z-score para o carbaril.

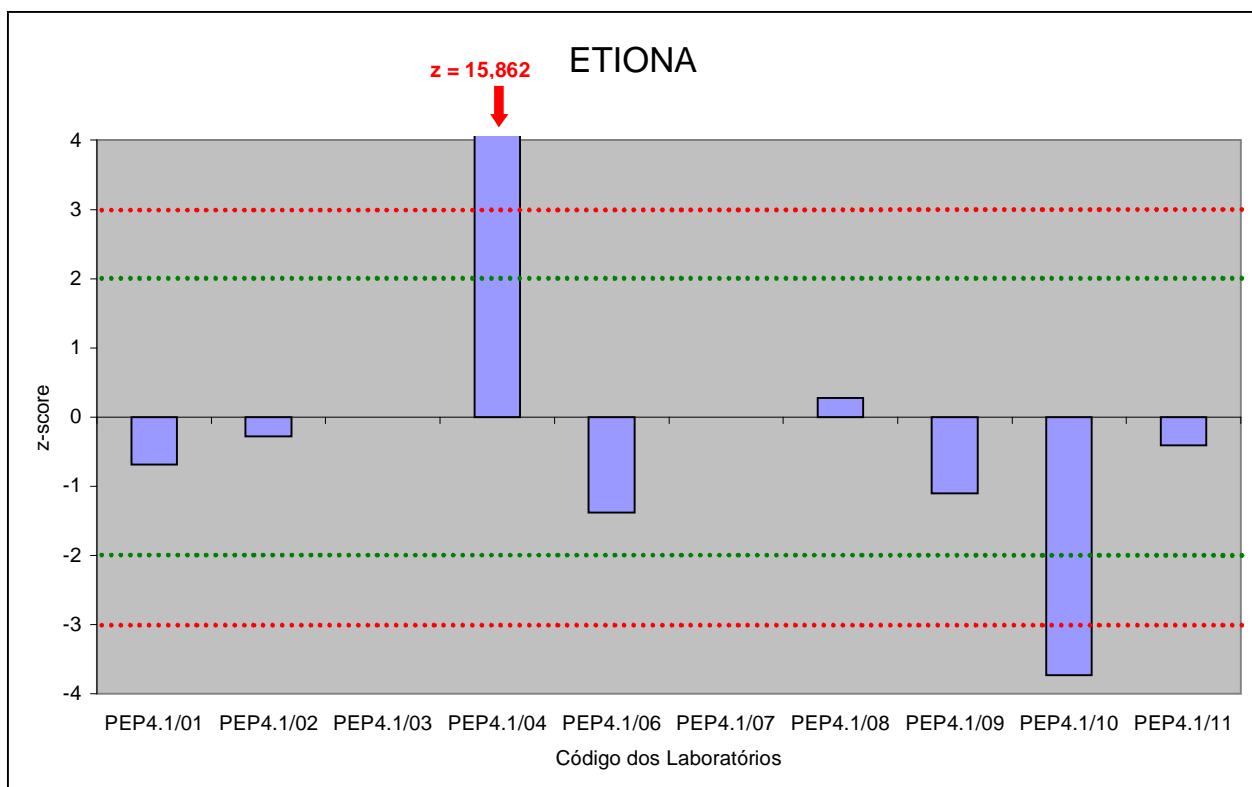


Figura 2 – z-score para a etiona.



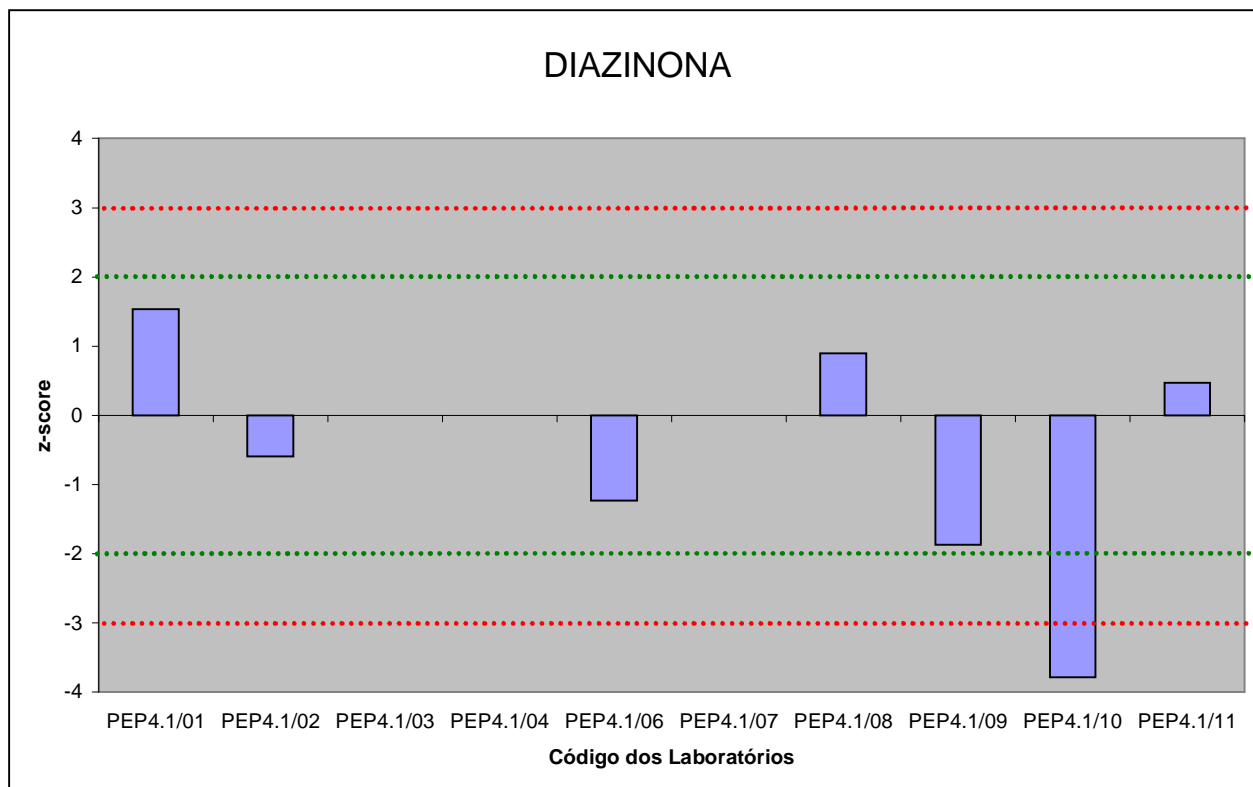


Figura 3 – z-score para a diazinona.

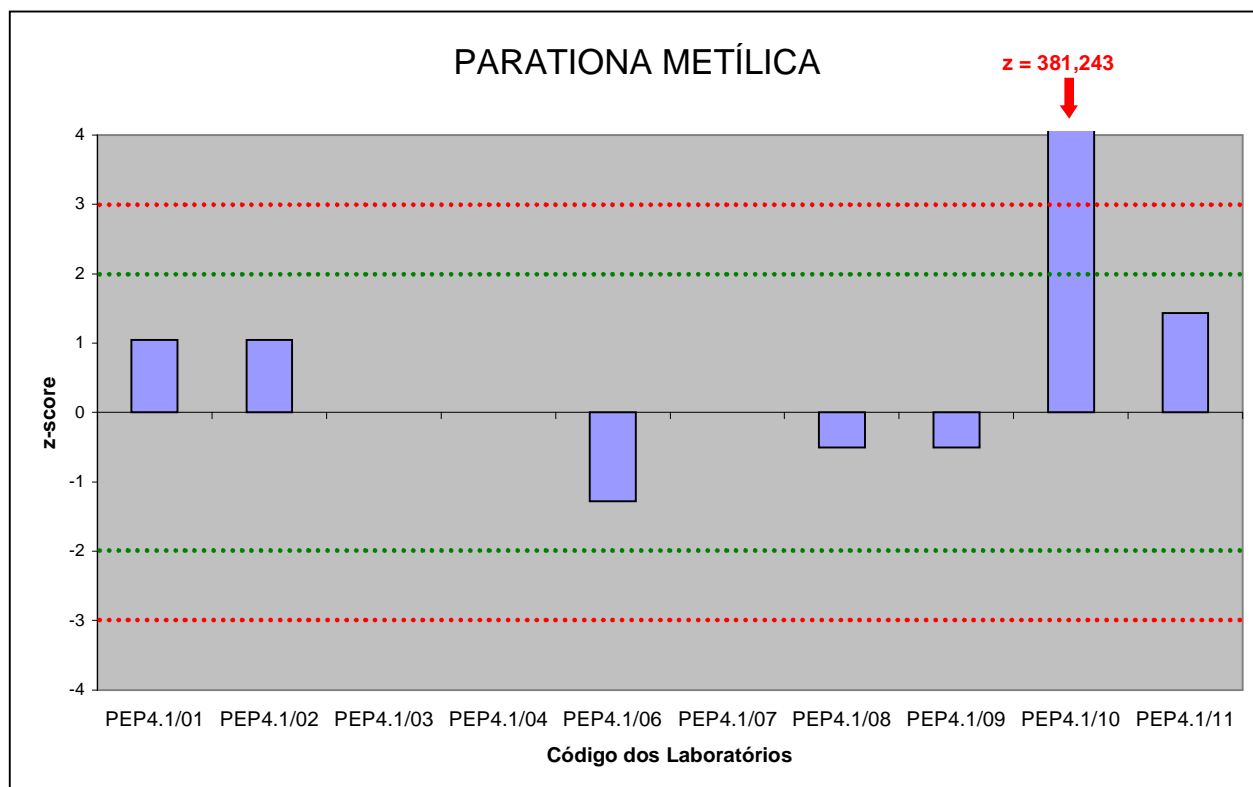


Figura 4 – z-score para a parationa metilica.

Um resumo dos resultados obtidos por cada laboratório participante deste ensaio de proficiência pode ser observado na Tabela 26.

Tabela 26: Resumo dos resultados obtidos pelos laboratórios participantes do Ensaio de Proficiência Determinação de Agrotóxicos em Mamão – 1ª rodada.

Código dos Labs.	Falsos Positivos	Falsos Negativos	Total de Agrotóxicos Analisados **	z-score Satisfatório	z-score Questionável	z-score Insatisfatório*
PEP 4.1/01	0	0	3	3 (100%)	0	0
PEP 4.1/02	0	0	4	4 (100%)	0	0
PEP 4.1/03	0	3	3	0	0	3 (100%)
PEP 4.1/04	0	2	3	0	0	3 (100%)
PEP 4.1/06	0	0	3	3 (100%)	0	0
PEP 4.1/07	0	0	1	0	1 (100%)	0
PEP 4.1/08	0	0	4	4 (100%)	0	0
PEP 4.1/09	1	1	4	3 (75%)	0	1 (25%)
PEP 4.1/10	2	0	3	0	0	3 (100%)
PEP 4.1/11	0	1	4	3 (75%)	0	1 (25%)

\* Considerando os Falsos Negativos como Resultados Insatisfatórios

\*\* Dentre os presentes na amostra

Na Tabela 26, número indicado na coluna “Total de Agrotóxicos Analisados” é correspondente ao quantitativo dos agrotóxicos carbaril, diazinona, etiona e parationa metílica que foi analisado pelo laboratório, considerando não só aqueles que foram quantificados, mas também aqueles que foram pesquisados mas não detectados (falsos negativos). Desta forma, tendo como exemplo o laboratório PEP 4.1/04, o total de agrotóxicos analisados por este laboratório foi três, uma vez que, conforme a Tabela 25, o laboratório quantificou um agrotóxico (etiona), pesquisou, mas não detectou dois agrotóxicos (diazinona e parationa metílica) e não testou o agrotóxico carbaril. O percentual de z-score satisfatório, questionável e insatisfatório foi calculado tendo como base o total de agrotóxicos analisados.

## 6. Conclusão

A organização do ensaio de proficiência para determinação de resíduos de agrotóxicos em polpa de mamão se constituiu num primeiro trabalho da parceria estabelecida pelo Inmetro e INCQS/Fiocruz com o objetivo de contribuir para a melhoria da qualidade das medições realizadas em alimentos no país.

Os resultados apresentados pelos laboratórios participantes neste Ensaio de Proficiência, evidenciam a necessidade do aumento da confiabilidade das medições para agrotóxicos, por

parte da maioria dos laboratórios participantes (apenas 2 laboratórios quantificaram todos os agrotóxicos de maneira satisfatória), principalmente no que se refere à determinação qualitativa. Os resultados emitidos por dois laboratórios foram insatisfatórios quanto às determinações quantitativas dos agrotóxicos presentes na amostra. Apenas um laboratório apresentou um resultado questionável.

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

Os resultados aqui reportados também evidenciam a carência da disponibilidade e utilização de materiais de referência certificados para este tipo de análise o que, com certeza, implicaria numa maior confiabilidade e exatidão das medições.

## **7. Referências Bibliográficas**

- ABNT ISO/IEC Guia 43-1:1999: Ensaio de Proficiência por Comparações Interlaboratoriais – Parte 1. Desenvolvimento e Operação de programas de Ensaios de Proficiência;
- ISO Guide 35 (Draft), “Certification of reference materials – General and statistical principles” (2003);
- Miller, JC e Miller, JN., Statistics for Analytical Chemistry, 3rd edition, Ellis Horwood PTR-Prentice Hall, 1994;
- Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia (VIM), 3a edição (2003).

## 8. Laboratórios Participantes

Instituição	E-mail
BIOENSAIOS Análises e Consultoria Ambiental S/C Ltda	bioensaios@bioensaios.com.br
Comercial Analab Chile S.A Analab Chile S.A	vmanzano@analab.cl
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” Laboratório de Resíduos de Pesticidas e Análises Cromatográficas	lrptrevi@esalq.usp.br
Fundação Ezequiel Dias IOM / Serviço de Química Laboratório de Resíduos de Pesticidas	hfranklin@funed.mg.gov.br tania@funed.mg.gov.br
Hidrocepe Serviços de Qualidade Ltda	hidrocepe@hidrocepe.com.br
Instituto de Investigaciones Agropecuarias - INIA Centro Regional de Investigación La Platina Laboratório de Resíduos de Pesticidas	smoyano@inia.cl
Instituto de Química de São Carlos - USP Laboratório de Cromatografia – CROMA	flancas@iqsc.sc.usp.br flancas@iqsc.usp.br
Instituto de Tecnologia de Pernambuco - ITEP LabTox – Análise de Resíduos de Agrotóxicos e de Bebidas Alcoólicas	adelia@itep.br
Instituto Nacional de Tecnologia Industrial – INTI Frutas y Hortalizas	cpuglisi@inti.gov.ar
Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) Departamento de Química Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas – LARP	rzanella@base.ufsm.br pizzutti@quimica.ufsm.br

→ Total de participantes: 10 laboratórios

## ANEXO 1

Laboratório - Food and Consumer Product Safety Authority (VWA / KvW)							
Amostra	Injeção	Parationa Metílica	Diazinona		Etiona		Carbaril
		CG-EM	CG-EM	CL-EM/EM	CG-EM	CL-EM/EM	CG-EM
Frasco 1	a1	0,106	0,174	#	0,260	0,290	0,029
	a2	0,125	0,182	#	0,287	0,287	0,030
	média	0,116	0,178	#	0,274	0,289	0,030
	b1	0,117	0,170	0,183	0,266	0,280	0,028
	b2	0,120	0,182	0,190	0,287	0,288	0,031
	média	0,119	0,176	0,187	0,277	0,284	0,030
	média geral	0,117	0,177	0,187	0,275	0,286	0,030
Frasco 2	a1	0,118	0,194	0,195	0,290	0,302	0,027
	a2	0,114	0,181	0,187	0,262	0,310	0,027
	média	0,116	0,188	0,191	0,276	0,306	0,027
	b1	0,106	0,177	0,178	0,260	0,285	0,028
	b2	0,120	0,196	0,191	0,292	0,282	0,028
	média	0,113	0,187	0,185	0,276	0,284	0,028
	média geral	0,115	0,187	0,188	0,276	0,295	0,028
Frasco 3	a1	0,121	0,192	0,190	0,288	0,291	0,025
	a2	0,118	0,185	0,191	0,260	0,305	0,028
	média	0,120	0,189	0,191	0,274	0,298	0,027
	b1	0,118	0,193	0,179	0,285	0,281	0,028
	b2	0,113	0,183	0,184	0,281	0,296	0,025
	média	0,116	0,188	0,182	0,283	0,289	0,027
	média geral	0,118	0,188	0,186	0,279	0,293	0,027
<b>Média Geral</b>		0,116	0,184	0,187	0,277	0,291	0,028
<b>Desvio Padrão</b>		0,0037	0,0057	0,0048	0,0102	0,0093	0,0012
<b>CV (%)</b>		3,2	3,1	2,6	3,7	3,2	4,3

# Valores outliers

## ANEXO 2

<b>Teste de homogeneidade</b>				
	<b>Nível de Contaminação (mg/kg)</b>			
<b>Substância encontrada</b>	<b>Amostra 1</b>	<b>Amostra 1A</b>	<b>Média</b>	<b>Média da recuperação (%)</b>
Diazinona	0,2034	0,1797	0,1916	96
Parationa-metílica	0,0929	0,0730	0,0830	84
Etiona	0,3019	0,2785	0,2902	91
Carabril	0,0308	0,0344	0,0326	116
<b>Substância encontrada</b>	<b>Amostra 2</b>	<b>Amostra 2A</b>	<b>Média</b>	<b>Média da recuperação (%)</b>
Diazinona	0,1933	0,1877	0,1905	96
Parationa-metílica	0,0925	0,0859	0,0892	90
Etiona	0,3211	0,2948	0,3080	96
carbaril	0,0283	0,0326	0,0305	116
<b>Substância encontrada</b>	<b>Amostra 3</b>	<b>Amostra 3A</b>	<b>Média</b>	<b>Média da recuperação (%)</b>
Diazinona	0,1883	0,1908	0,1896	95
Parationa-metílica	0,0804	0,0890	0,0847	85
Etiona	0,2972	0,3160	0,3066	96
carbaril	0,0307	0,0279	0,0293	104
<b>Substância encontrada</b>	<b>Amostra 4</b>	<b>Amostra 4A</b>	<b>Média</b>	<b>Média da recuperação (%)</b>
Diazinona	0,1942	0,1931	0,1937	97
Parationa-metílica	0,0970	0,0926	0,0948	95
Etiona	0,2972	0,3046	0,3009	94
carbaril	0,0283	0,0251	0,0267	95
<b>Substância encontrada</b>	<b>Amostra 5</b>	<b>Amostra 5A</b>	<b>Média</b>	<b>Média da recuperação (%)</b>
Diazinona	0,1977	0,1980	0,1979	99
Parationa-metílica	0,1023	0,0891	0,0957	96
Etiona	0,3088	0,3029	0,3059	95
carbaril	0,0285	0,0284	0,0284	101

## ANEXO 3

<b>Teste de estabilidade</b>			
<b>Análise (semana)</b>	<b>Substância Organofosforada</b>	<b>Nível de Contaminação (mg/kg)</b>	<b>recuperação (%)</b>
1	Diazinona	0,1861	93
	Parationa-metílica	0,1166	117
	Etiona	0,3365	105
	Carbaril	0,02828	101
2	Diazinona	0,2175	109
	Parationa-metílica	0,1141	115
	Etiona	0,3456	108
	Carbaril	0,02718	97
3	Diazinona	0,2287	115
	Parationa-metílica	0,1116	112
	Etiona	0,3786	118
	Carbaril	0,02886	103
4	Diazinona	0,2148	108
	Parationa-metílica	0,1177	118
	Etiona	0,376	117
	Carbaril	0,03145	112
5	Diazinona	0,186	93
	Parationa-metílica	0,1138	115
	Etiona	0,3839	120
	Carbaril	0,03056	109
6	Diazinona	0,186	93
	Parationa-metílica	0,1138	115
	Etiona	0,3839	120
	Carbaril	0,02881	102
7	Diazinona	0,2089	105
	Parationa-metílica	0,1014	102
	Etiona	0,3812	119
	Carbaril	0,02997	106