

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA PARA DETERMINAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ALIMENTOS 3ª RODADA – MATRIZ MANGA



Nóbrega A.^{a)}, Damares S.^{c)}, Góes H. ^{a)}, Santos P. ^{c)}, Souza V. ^{b)}, Gouvêa A. ^{a)}, São José A.^{a)}, Borges C. ^{b)}, Violante F. ^{b)}, Bastos L. ^{a)}, Rodrigues J. ^{b)}, Cardoso M. ^{a)}, Bandeira R. ^{b)}, Cunha V. ^{b)}

- a) INCQS (Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde – Fiocruz (Fundação Oswaldo Cruz)
 b) INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) – DIMCI (Diretoria de Metrologia, Científica e Industrial) – DQUIM (Divisão de Metrologia Química)
 c) INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial) – PEP (Programa de Ensaio de Proficiência) – DIMCI (Diretoria de Metrologia, Científica e Industrial)

1 – Introdução

O ensaio de proficiência (EP) para determinação de resíduos de agrotóxicos em polpa de manga se constituiu num terceiro trabalho da parceria estabelecida pelo INMETRO e INCQS/Fiocruz. Os agrotóxicos adicionados foram: deltametrina, etiona, fenitrotiona, malationa e permetrina. Vinte e quatro laboratórios se inscreveram na 3ª Rodada do Programa de Ensaio de Proficiência e vinte (83,3%) enviaram os resultados, sendo dezesseis (66,7%) laboratórios nacionais e quatro (16,7%) sul-americanos.

2 – Objetivo

O objetivo deste EP foi propiciar aos laboratórios participantes uma ferramenta efetiva para verificar sua competência na análise de agrotóxicos em alimentos.

3 – Metodologia

Preparação da Amostra: As mangas foram adquiridas em mercado local e através da determinação analítica, foi verificada a ausência de resíduos dos agrotóxicos em estudo e considerada adequada à fortificação com os agrotóxicos. A manga foi descascada, cortada e triturada em liquidificador. Parte da polpa isenta dos agrotóxicos em estudo foi separada em frascos de vidro, congelada e identificada como branco de matriz. A outra parte foi fortificada com os agrotóxicos, homogeneizada (**Figura 1**), separada em frascos de vidro (**Figura 2**) e congelada.



Figura 1 – Homogeneização da Manga



Figura 2 – Identificação das amostras

Avaliação da Homogeneidade, da Estabilidade e obtenção do valor designado: Para a homogeneidade, 10 amostras representativas do lote da polpa de manga fortificada com as soluções de agrotóxicos foram divididas em duas partes e analisadas de forma independente. Para a estabilidade, as amostras foram analisadas em três diferentes períodos, compreendidos entre o recebimento do item de ensaio pelos participantes e o período final de entrega dos resultados. A avaliação dos resultados da homogeneidade, da estabilidade e a obtenção do valor designado foram feitos de acordo com ISO GUIDE 35 e a ISO 13528:2005. Os valores designados foram obtidos pela média robusta dos resultados dos laboratórios participantes e do INCQS. Na Tabela 1 encontram-se os valores designados, com suas respectivas frações mássicas (w) em mg/kg e desvio padrão (s*) também em m/kg.

Tabela 1 – Valores designados obtidos pela média robusta

Agrotóxico	Valor Designado (mg/kg)	Desvio Padrão (s*) (mg/kg)
Deltametrina	0,219	0,073
Etiona	0,106	0,023
Fenitrotiona	0,100	0,026
Malationa	0,045	0,019
Permetrina	0,239	0,047

A ANOVA foi utilizada para a avaliação da homogeneidade das polpas de manga, sendo estas consideradas homogêneas. A análise de resíduos foi empregada para avaliar a estabilidade, sendo consideradas estáveis pelo período estudado.

Avaliação dos resultados dos laboratórios: Aos participantes foram enviadas 3 amostras (1, 2 e 3) contendo 50 g da polpa de manga congelada, sendo que duas delas (1 e 2) continham a polpa fortificada e uma delas (3), a polpa isenta de agrotóxicos (branco de matriz). A avaliação dos resultados foi realizada de acordo com a ABNT ISO/IEC GUIA 43-1.

4 – Resultados

A reprodutibilidade dos dados enviados pelos laboratórios participantes foi avaliada a partir do cálculo do coeficiente de variação (CV%) da média dos valores reportados para as amostras 1 e 2. Para a qualificação dos resultados, o índice z foi calculado. Com base nos resultados reportados foi realizada uma avaliação da viabilidade analítica dos laboratórios que encontra-se na Tabela 2. A capacidade analítica de cada laboratório participante também foi determinada. No Gráfico 1 estão os resultados de dispersão dos laboratórios participantes para os agrotóxicos etiona e fenitrotiona. No Gráfico 2 estão as elipses de confiança para os agrotóxicos deltametrina e permetrina. A elipse de confiança (modelo de Youden) prevê a distribuição de um par de amostras e pode ser utilizado para verificar a compatibilidade entre laboratórios.

Tabela 2 – Viabilidade de determinação dos agrotóxicos fortificados na amostra

Agrotóxico	Laboratórios que analisaram o agrotóxico (%) (a)	Resultados satisfatórios (%) (b)	Viabilidade Analítica (VA) (VA = 10 ⁻⁴ a x b)
Deltametrina	75	93	0,70
Etiona	90	72	0,65
Fenitrotiona	75	73	0,55
Malationa	85	59	0,50
Permetrina	80	69	0,55
Todos os agrotóxicos	60	58	0,35

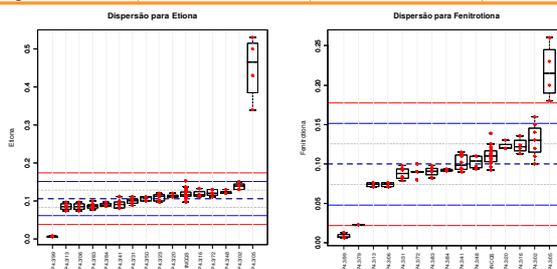


Gráfico 1 – Dispersão dos resultados dos laboratórios participantes para os agrotóxicos etiona e fenitrotiona.

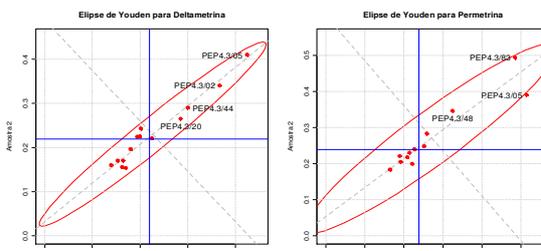


Gráfico 2 – Elipse de confiança para os agrotóxicos deltametrina e permetrina.

5 – Discussão e Conclusão

De acordo com os resultados obtidos, avaliando-se o índice z, 71 % dos resultados reportados foram considerados satisfatórios, 2,4 % questionáveis e 26,5 % insatisfatórios (considerando os resultados não detectados). Sete laboratórios não detectaram pelo menos um dos agrotóxicos que estavam presentes nas amostras. Em relação à capacidade analítica 55 % atingiram os índices entre 0,8 e 1,0; 10 % entre 0,6 e 0,8; e 25 % inferiores a 0,6. Em relação à viabilidade analítica, observou-se a seguinte ordem crescente de dificuldade na determinação dos agrotóxicos:

Deltametrina < Etiona < Fenitrotiona < Permetrina < Malationa

Os gráficos de elipse de confiança evidenciam ocorrência de erro sistemático maior do que os erro aleatório. A contínua participação em ensaios de proficiência desta natureza e o estabelecimento de ações corretivas são ferramentas de grande contribuição para o aprimoramento das medições realizadas pelos laboratórios.

6 – Referências

- [1] ABNT ISO GUIA/IEC 43-1:1999: Ensaio de proficiência por comparações interlaboratoriais – Parte 1. Desenvolvimento e operação de programas de ensaios de proficiência.
 [2] ISO 13528:2005: Statistical Methods for use in Proficiency Testing by Interlaboratory.
 [3] ISO Guide 35:2006: Certification of Reference Materials – General and Statistical principles.

