

ENSAIO DE PROFICIÊNCIA DA DETERMINAÇÃO DE FERRO E ZINCO EM FEIJÃO COMUM E CAUPI

PROFICIENCY TEST IN THE DETERMINATION OF IRON AND ZINC CONTENT IN COMMON BEAN AND COWPEA

José Luiz Viana de Carvalho¹, Juliana de Oliveira Santos², Epaminondas Silva Simas³, Adriana Paula da Silva Minguita⁴, Tiago Tezotto⁵, Marcelo Rinaldi da Silva⁶, Luis José Duarte Franco⁷, Iva Matsushige⁸, Cristiane de Carvalho Guimarães⁹, Renata Celi Lopes Toledo¹⁰, Eduardo Lorencetti Fornazier¹¹, Maria Patricia Palacios de Palomo¹², Monica Guamuch¹³

¹Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Embrapa Agroindústria de Alimentos, Av das Américas, 29501, Guaratiba, 23020-470, Rio de Janeiro - RJ, jose.viana@embrapa.br

²Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Embrapa Meio Ambiente, Rod SP-340, km 127,5, s/n, Tanquinho Velho, 13820-000, Jaguariúna - SP, juliana.oliveira@embrapa.br

³Graduando em Química, Embrapa Agroindústria de Alimentos, Av das Américas, 29501, Guaratiba, 23020-470, Rio de Janeiro - RJ, epaminondas.simas@embrapa.br

⁴Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Embrapa Agroindústria de Alimentos, Av das Américas, 29501, Guaratiba, 23020-470, Rio de Janeiro - RJ adriana.minguita@embrapa.br

⁵Doutor em Fitotecnia, Universidade de São Paulo - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Laboratório Multiusuário em Produção Vegetal, Av. Pádua Dias, 11 CP 9, 13418-900, Piracicaba - SP, tiagotezotto@gmail.com

⁶Tecnólogo em Gestã Ambiental, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Rua Monção, 226, 15.385-000, Ilha Solteira - SP, mrsilva@adm.feis.unesp.br

⁷Biólogo, Embrapa Meio-Norte, Avenida Duque de Caxias, 5650, Buenos Aires, 64006-220, Teresina - PI, luis.franco@embrapa.br

⁸Mestre em Química, Embrapa Arroz e Feijão, Rod GO-462, km 12, s/n, Zona Rural, 75375-000, Santo Antônio de Goiás - GO, iva.matsushige@embrapa.br
cristiane.guimaraes@embrapa.br

⁹Mestre em Química Analítica, Embrapa Milho e Sorgo, Rod MG-424, Km 45, 35701-970, Sete Lagoas - MG, cristiane.guimaraes@embrapa.br

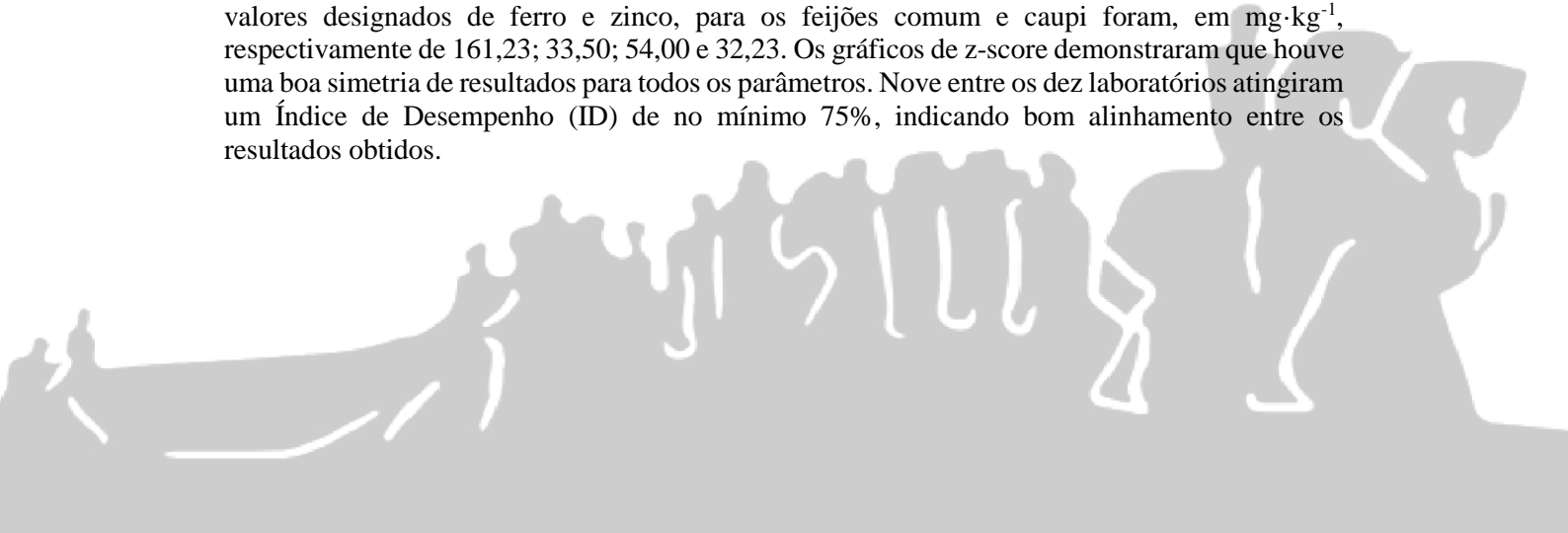
¹⁰Mestre em Bioquímica Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Avenida PH Rolfs, s/n, Campus UFV, 36570-000, Viçosa - MG

¹¹Engenheiro de Alimentos, Universidade Federal do Espírito Santos, Rua Alto Universitário s/n, Guararema, 29500-000, Alegre - ES.

¹²Professora, Universidad del Valle de Guatemala

¹³Pequisadora, Institute of Nutrition of Central America and Panama, curtbowen@semillanueva.org

RESUMO - O projeto de biofortificação de cultivos visa ao aumento dos teores de ferro, zinco e pro-vitamina A em alimentos básicos da dieta humana. A quantificação desses nutrientes deve feita com qualidade analítica para dar confiabilidade aos resultados. Neste trabalho, foi realizada uma comparação interlaboratorial entre dez laboratórios participantes do projeto BioFORT, sendo avaliados os teores de ferro e zinco em feijão comum e feijão caupi previamente moídos. Os valores designados de ferro e zinco, para os feijões comum e caupi foram, em mg·kg⁻¹, respectivamente de 161,23; 33,50; 54,00 e 32,23. Os gráficos de z-score demonstraram que houve uma boa simetria de resultados para todos os parâmetros. Nove entre os dez laboratórios atingiram um Índice de Desempenho (ID) de no mínimo 75%, indicando bom alinhamento entre os resultados obtidos.



Palavras-chave: interlaboratorial, minerais, biofortificação.

ABSTRACT - The crop biofortification project aims to increase the levels of iron, zinc and pro-vitamin A in food staples used in human's diet. The quantification of these nutrients should be done with analytical quality so as to give reliability to the results. In this work, an interlaboratory comparison was made among ten BioFORT project participating laboratories in which the levels of iron and zinc in previously ground common bean and cowpea was evaluated. Iron and zinc assigned values for common beans and cowpea were, in $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 161,23; 33,50; 54,00 and 32,23, respectively. Z-score charts showed that there was a good result symmetry for all parameters. Nine out of the ten laboratories reached a Performance Index of at least 75%, indicating good alignment between the results obtained.

Keywords: interlaboratory, minerals, biofortification.

INTRODUÇÃO

A rede BioFORT é responsável pela biofortificação de cultivos no Brasil e busca diminuir a desnutrição e garantir maior segurança alimentar pelo aumento dos teores de ferro, zinco e pro-vitamina A em alimentos considerados básicos e comuns na dieta da população mais carente.

Para que haja confiabilidade nos teores de nutrientes quantificados nas amostras do projeto, é importante a qualidade analítica dos resultados, que pode ser avaliada por ensaio de proficiência (EP) entre outros. Essa comparação interlaboratorial também auxilia na identificação de problemas relacionados com a sistemática de ensaios, possibilidade de tomada de ações corretivas e/ou preventivas, além da padronização das atividades e reconhecimento de resultados de ensaios.

O presente trabalho tem como objetivo apresentar os resultados do interlaboratorial de ferro e zinco em amostras de feijão comum e feijão caupi. Este interlaboratorial foi uma demanda do 1º Workshop de Análise de Minerais, realizado entre 17 e 19 de novembro de 2014, na Embrapa Agroindústria de Alimentos, Rio de Janeiro - RJ. Os laboratórios convidados a participar são integrantes da Rede BioFORT e HarvestPlus LAC.

MÉTODO

Nesta primeira comparação interlaboratorial, para verificar apenas o alinhamento das técnicas utilizadas pelos diferentes laboratórios, optou-se pela distribuição da amostra já moída, a fim de minimizar diferenças no resultado ocasionadas pelos pré-tratamentos da amostra (lavagem, secagem e moagem).

Foram utilizados dois tipos de feijão: comum e caupi. As amostras foram preparadas no Laboratório de Moagem Experimental da Embrapa Agroindústria de Alimentos (CTAA). Os feijões foram moídos em moinho de martelo Perten 3100, com peneira de 0,8 mm. Posteriormente, foram embalados em porções de 150 g em sacos plásticos fechados a vácuo.

Em dezembro de 2014, o CTAA enviou a cada participante duas amostras: uma de feijão comum e outra de feijão caupi. Os resultados foram encaminhados por e-mail para a coordenação do trabalho.

Os dados foram avaliados por estatística robusta, que sofre pouca influência de valores atípicos (*outliers*) e, por isso, dispensa a utilização de procedimentos para a identificação e remoção desses valores (SILVA, 2008).

O desempenho de cada laboratório foi avaliado pelo z-escore (Equação 1), que é dos conceitos recomendados pelo Protocolo Internacional Harmonizado para Ensaio de Proficiência para Laboratórios de Química Analítica (THOMPSON *et al.*, 2006). O valor designado (\bar{X}) foi dado pela mediana e o valor da dispersão (σ), pelo valor da amplitude interquartilica normalizada (*iqn*).

A *iqn* é o resultado da diferença entre o 3º e o 1º quartil do conjunto de dados multiplicada por 0,7413 (Equação 2). A constante 0,7413 é proveniente da distribuição normal padrão que tem média de zero e desvio igual a 1. O intervalo de *iqn* de tal distribuição é de [-0,6745;+0,6745]. Para converter o *iqn* para a estimativa do desvio padrão deve-se dividir 1 por 1,3490, obtendo-se o valor da constante de 0,7413 (SILVA, 2008).

A partir do valor z-escore, cada resultado foi considerado satisfatório, questionável ou insatisfatório, conforme a relação: $|Z| \leq 2$, resultado satisfatório; $2 < |Z| < 3$, resultado questionável, e $|Z| \geq 3$, o resultado insatisfatório.

$$z = \frac{x_i - \bar{x}}{\sigma} \quad (\text{Equação 1})$$

$$iqn = (q3 - q1).0,7413 \quad (\text{Equação 2})$$

O Índice de Desempenho (ID (%)) foi determinado pela porcentagem de resultados satisfatórios do total de resultados enviados pelo laboratório.

Tabela 1. Valores calculados e designados

	Fe comum	Fe caupi	Zn comum	Zn Caupi
Med	161,23	54,00	33,50	32,23
N	98	97	84	83
q1	143,23	46,11	28,82	29,02
q3	168,81	59,89	37,37	34,90
iq	25,58	13,78	8,56	5,88
iqn	18,96	10,22	6,34	4,36
\bar{x}	161,23	54,00	33,50	32,23
σ	18,96	10,22	6,34	4,36

Med = mediana; N = número de determinações realizadas; q1 = primeiro quartil; q3 = terceiro quartil; iq = intervalo interquartil; iqn = intervalo interquartil normalizado; \bar{x} = valor designado (mediana), e σ = valor alvo para o desvio padrão.

Neste relatório, também está apresentado os gráficos de z-escore que mostram a distribuição geral dos resultados obtidos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O 1º Ensaio de Proficiência de Mineraiis teve a participação de dez laboratórios de análises químicas para o elemento ferro e oito para o zinco. Os valores designados de ferro e zinco, em $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, foram de 161,23 e 33,50, para o feijão comum, e de 54,00 e 32,23, para o feijão caupi (Tabela 1).

Os gráficos de z-score demonstram que houve uma boa simetria de resultados para todos os parâmetros, em relação à quantidade de z-escore positivo e negativo, já que o valor da mediana (z-escore = 0) concentrou-se no meio do eixo x. Pelo Índice de Desempenho (Tabela 2), observa-se que os resultados estão bem alinhados para praticamente todos os laboratórios, independente da técnica de determinação que cada um está empregando. Àqueles que não atenderam bem, foi sugerido que revejam seus procedimentos.

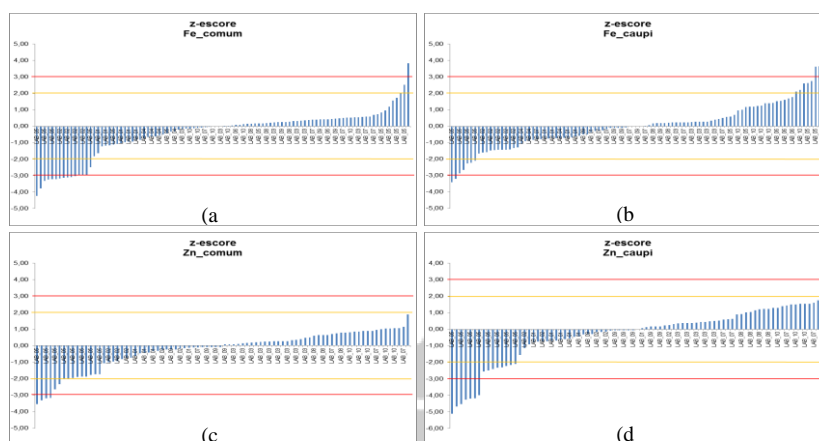


Figura 1. Gráficos z-escore: (a) ferro do feijão comum; (b) ferro do caupi; (c) zinco do feijão comum. e (d) zinco do caupi.

Tabela 2. Índice de Desempenho por laboratório

LAB	NE	N*	ID (%)	LAB	NE	N*	ID (%)
LAB_01	40	0	100	LAB_06	16	1	93,8
LAB_02	40	10	75,0	LAB_07	40	1	97,5
LAB_03	40	0	100	LAB_08	22	0	100
LAB_04	12	0	100	LAB_09	40	0	100
LAB_05	64	40	37,5	LAB_10	40	3	92,5

NE = número de observações enviadas pelo LAB; N* = número de observações com resultado questionável ou insatisfatório, e ID(%) = índice de desempenho do LAB

CONCLUSÕES

De uma forma geral, as técnicas estão respondendo bem às determinações de ferro e zinco para as matrizes feijão comum e feijão caupi, quando os laboratórios já recebem a amostra pronta para análise.

Como próximo passo, é necessário avaliar inclusive a etapa de pré-tratamento, o que pode ser feito pelo envio de amostra na forma de grão para uma nova rodada da comparação interlaboratorial.

AGRADECIMENTOS

Ao Fundo de Pesquisa Embrapa-Monsanto pelo suporte financeiro ao projeto BioFORT e ao HarvestPlus pelo suporte a esta atividade.

REFERÊNCIAS

ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, Robust Statistics – How not to reject outliers Part 1. Basic Concepts. *Analyst*, 1989, 114, 1693-1697. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1989/an/an9891401693#!divAbstract>>. Acesso em: 30 abr. 2015.

SILVA, M. R. da. **Programa de Comparação Interlaboratorial: uma Ferramenta de Garantia de Qualidade Analítica para Laboratórios.** Trabalho de Conclusão em Engenharia de Produção. Universidade Pontifícia do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008. Disponível em: <<http://revistaseletronicas.pucrs.br/ojs/index.php/graduacao/article/download/6008/4326>>. Acesso em: 30 abr. 2015.

SOUZA, G. B. **Desenvolvimento e operação de programas de ensaio de proficiência.** In: XV Encontro Nacional sobre Metodologias e Gestão de Laboratórios da EMBRAPA, 15., 2006, Embrapa Clima Temperado, Pelotas-RS. Disponível em: <http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/15MET/desenvensaio_part2.pdf>. Acesso em: 09 mai. 2015.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories. *Pure and Applied Chemistry*, v. 78, n. 1, p. 145-196, 2006. Disponível em: <<http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/2006/pdf/7801x0145.pdf>>. Acesso em: 30 abr. 2015

