

## NOTAS CIENTÍFICAS

### COMPARAÇÃO INTERLABORATORIAL DE RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS EM DUAS SUBAMOSTRAS DE *BRACHIARIA DECUMBENS*<sup>1</sup>

EDISON BENO POTT<sup>2</sup>

**RESUMO** - Análises químicas de duas subamostras de *Brachiaria decumbens* em laboratórios do País (doze) e do exterior (um) revelaram a existência de diferenças significativas ( $P < 0,05$ ) entre os resultados de N, P, S, K, Ca, Mg, Na, Cu, Fe, Mn e Zn. Os resultados de S e Na, analisados em apenas seis laboratórios, foram extremamente variáveis.

#### INTERLABORATORY COMPARISON OF CHEMICAL ANALYTICAL RESULTS OF TWO *BRACHIARIA DECUMBENS* SUBSAMPLES

**ABSTRACT** - Chemical analyses of two subsamples of *Brachiaria decumbens* carried out in Brazilian (twelve) and foreign (one) laboratories, revealed significant ( $P < 0.05$ ) differences among the results of N, P, S, K, Ca, Mg, Na, Cu, Fe, Mn and Zn. The results of S and Na, analysed in only six labs, were extremely variable.

Análises de minerais em tecidos vegetais são realizadas com diversos objetivos, sendo um deles para estimativa dos teores de nutrientes em alimentos para animais domésticos. Na rotina de análise laboratorial é muito importante a inclusão de amostras-padrão, para aferição de aparelhos, avaliação de pessoal e teste de técnicas ou adaptação de técnicas laboratoriais. Um dos grandes problemas neste sentido é a obtenção dessas amostras-padrão. Internacionalmente conhecidos e aceitos são os padrões do National Bureau of Standards, do U.S. Department of Commerce, que, entretanto, são de difícil obtenção, face a dificuldades burocráticas para sua importação.

O objetivo do presente trabalho é relatar os resultados de análises, realizadas em treze laboratórios, de uma amostra de *Brachiaria decumbens*, a ser utilizada como padrão no Laboratório de Nutrição Animal do Centro de Pesquisa Agropecuária do Pantanal.

Aproximadamente 10 kg de massa verde de *Brachiaria decumbens*, em plena floração, foram cortados numa área experimental na Fazenda Nhumirim, na sub-região da Nhecolândia. O material foi armazenado em sacos de pano e conduzido ao laboratório, em Corumbá, onde foi submetido à secagem, a 65°C, durante três dias. Em seguida, foi submetido à moagem, em moinho de aço inoxidável, tipo Wiley, através de peneira de 4 mm de malha. O material moído foi homogeneizado, por agitação e revolvimento demorados em saco de plástico, após o que foi novamente moído, através de peneira de 1 mm de malha e, em seguida, novamente homogeneizado, da mesma forma que anteriormente. Finalmente, o material foi armazenado em oito frascos de polietileno de um litro de capacidade.

Dos dois primeiros frascos, identificados como Cbá 1 e Cbá 2, foram retiradas subamostras de cerca de 15 g, embaladas em saquinhos de plástico e remetidas em janeiro/85 para 27 laboratórios, sendo 26 no País (Centros e Unidades de Pesquisa da EMBRAPA, Empresas e Institutos Estaduais de Pesquisa e Universidades)

<sup>1</sup> Aceito para publicação em 12 de setembro de 1986.

<sup>2</sup> Méd. - Vet., M.Sc., EMBRAPA/Centro de Pesquisa Agropecuária do Pantanal, Caixa Postal 109, CEP 79300 Corumbá, MS.

e um do exterior (CIAT, Colômbia), acompanhadas de um questionário, em que se pedia a descrição do preparo das amostras e das técnicas e equipamentos utilizados nas análises.

Até outubro/85 dispunham-se apenas dos resultados de treze laboratórios. Estes resultados foram submetidos à análise de variância, comparando-se: 1) a média dos resultados de Cbá 1 vs. Cbá 2 de todos os laboratórios e 2) os valores médios de Cbá 1 e Cbá 2 entre laboratórios, com utilização do teste de Duncan ( $P < 0,05$ ), quando era o caso.

Na Tabela 1, são esquematizadas as principais informações fornecidas por onze dos treze laboratórios participantes: sete Centros de Pesquisa da EMBRAPA, três Empresas Estaduais de Pesquisa, dois Institutos Agrônômicos, uma Universidade e o CIAT. Houve grande variação na forma de solubilização das amostras, sendo a mais freqüente a digestão nitro-perclórica. Na análise de P e de Ca, Mg, Cu, Fe, Mn e Zn, todos os onze laboratórios utilizaram colorimetria e espectrofotometria de absorção atômica, respectivamente. Na análise de Na e K foram usados tanto fotometria de chama como absorção atômica. Apenas num laboratório o N foi determinado por colorimetria e, nos demais, pelo método de Kjeldahl.

Na Tabela 2 são dados os teores de nitrogênio e de minerais das subamostras de *Brachiaria decumbens* Cbá 1 e Cbá 2. Apenas seis laboratórios (incluindo o do CPAP) enviaram os resultados de cada subamostra em duplicata, como solicitado; por isso, na Tabela 2 são dadas apenas as médias dos resultados em duplicata.

Em nenhum caso houve diferenças significativas entre os resultados médios da subamostra Cbá 1 e da subamostra Cbá 2, como indicam os valores de F ao pé da Tabela, o que evidencia que a homogeneização das amostras foi satisfatória. Entretanto, houve diferenças significativas entre laboratórios para os teores médios de nitrogênio e de todos os minerais (média das subamostras Cbá 1 e Cbá 2). Os teores médios de N variaram de 1,22% a 1,46%, com cerca de 20% de diferença do valor maior para o menor. Os resultados de P oscilaram de 0,18% a 0,26%, apresentando diferença de 44% entre estes valores. A concentração de S variou de 0,07% a 2,5%, uma diferença de 3.500%. Houve variação de 2,09% a 2,92% de K, sendo a diferença de 40% do valor maior para o menor. O teor de Ca ocorreu de 0,18% a 0,29%, desconsiderando o extremo inferior (0,02%), em que a existência de erro é evidente, resultando em diferença de 61%. A concentração de Mg apresentou variação de 0,14% a 0,21%, também descartando o valor extremo inferior (0,01%), com diferença de 50%. Os resultados de Na variaram de 28 ppm a 186 ppm, diferença superior a 600%. Os teores médios de Cu variaram de 2 ppm a 8 ppm, com diferença de 400% entre os valores extremos. A concentração de Fe apresentou amplitude de 51 ppm a 224 ppm, com diferença de 439%. Os resultados de Zn variaram de 12 ppm a 26 ppm, com diferença de 117%. A variação dos teores de Mn foi de 224 ppm a 339 ppm, com diferença de cerca de 50%.

Os coeficientes de variação (CV), obtidos da comparação dos resultados médios de cada laboratório, oscilaram de 2,2% (N) a 16,9% (Ca). Em relação aos CV relatados por Watson (1981), para amostras de folhas de capim-dos-pomares (Orchard grass) analisadas em oito laboratórios dos Estados Unidos da América, os de N (5,2%), P (10,8%), K (8,7%), Mg (8,9%), Fe (16,7%) e Zn (14,1%) foram menores; os de Cu (11,7%) e Mn (3,4%) foram semelhantes; e o de Ca (9,4%) foi mais alto.

Conclui-se que: 1) a amostra pode ser utilizada como padrão, para análise de nitrogênio e minerais, dentro das limitações a que se destina; 2) são extremamente variáveis os resultados de minerais obtidos nos treze laboratórios, principalmente de enxofre, sódio, ferro e cobre; 3) a análise realizada por titulação (nitrogênio) apresentou o menor índice de variação interlaboratorial.

É altamente recomendável a padronização de técnicas de análise de minerais em plantas no País, pelo menos no Sistema Cooperativo de Pesquisa Agropecuária. Ficam evidentes as dificuldades para comparação de resultados em vista das diferenças relatadas neste trabalho.

TABELA 1. Ácido(s) usado(s) na solubilização e metodologia utilizada na leitura das amostras.

Lab.	P		Ca, Mg, Cu, Fe, Mn, Zn		Na e K		S	N
	Solub.	Leitura	Solub.	Leitura	Solub.	Leitura		
1	HCl	Colorimetria	HCl	Abs. atômica	HCl	Fot. chama	—	Kjeldahl
2	W & O <sup>a</sup>	Colorimetria	Sem inf.	Abs. atômica	Sem inf.	Fot. chama	Método gravimétrico	Kjeldahl
3	N-P <sup>b</sup>	Colorimetria	N-P	Abs. atômica	N-P	Abs. atômica	—	Kjeldahl
4	N-P	Colorimetria	N-P	Abs. atômica	N-P	Abs. atômica	—	Kjeldahl
5	N-P	Colorimetria	N-P	Abs. atômica	N-P	Fot. chama	—	Kjeldahl
6	c	Colorimetria	c	Abs. atômica	c	Abs. atômica	—	Kjeldahl
7	HCl	Colorimetria	HCl	Abs. atômica	HCl	Abs. atômica	d	Kjeldahl
8	HNO <sub>3</sub> + e	Colorimetria	HNO <sub>3</sub> + e	Abs. atômica	HNO <sub>3</sub> + e	Fot. chama	—	Kjeldahl
9	N-P	Colorimetria	N-P	Abs. atômica	N-P	Fot. chama	Mét. galvanométrico	Kjeldahl
10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Colorimetria	HCl (s/dig)	Abs. atômica	HCl (s/dig)	Fot. chama	—	Dig. sulf. -Colorimetria
11	Sem informação	—	Sem informação	—	Sem informação	—	Sem informação	Sem informação
12	N-P	Colorimetria	N-P	Abs. atômica	N-P	Fot. chama	N-P	Kjeldahl
13	Sem informação	—	Sem informação	—	Sem informação	—	Sem informação	Sem informação

<sup>a</sup> Watanabe & Olsen (1965).

<sup>b</sup> Digestão nitro-perclórica.

<sup>c</sup> Lab. número 6: P, K, Ca e Mg = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; Fe, Mn, Zn e Cu = HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HClO<sub>4</sub>.

<sup>d</sup> HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub> + BaCl<sub>2</sub> + SrCl<sub>2</sub> - absorção atômica.

<sup>e</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub>.

TABELA 2. Resultados de análises químicas de duas subamostras de *Brachiaria decumbens* em treze laboratórios<sup>a</sup>.

Lab.	Subamostra	N (%)	P (%)	S (%)	K (%)	Ca (%)	Mg (%)	Na(ppm)	Cu(ppm)	Fe(ppm)	Zn(ppm)	Mn(ppm)
1	Cbá 1	1,32	0,18	—	2,16	0,20	0,15	—	4,8	75	15	250
	Cbá 2	1,26	0,20	—	2,41	0,20	0,16	—	5,3	78	16	271
	Média	1,29c	0,19g	—	2,28de	0,20bc	0,16de	—	5,0bc	76d	16fg	260cd
2	Cbá 1	1,23	0,23	0,49	2,66	0,21	0,17	58	2,0	96	16	270
	Cbá 2	1,33	0,23	0,33	2,58	0,22	0,17	77	2,0	102	16	284
	Média	1,28cd	0,23cd	0,41b	2,62bc	0,22abc	0,17bc	68bc	2,0g	99b	16f	277bc
3	Cbá 1	1,26	0,20	—	3,10	0,20	0,15	180	3,0	58	20	260
	Cbá 2	1,27	0,20	—	2,74	0,20	0,15	130	4,0	48	21	230
	Média	1,26cd	0,20fg	—	2,92a	0,20bc	0,15a	155a	3,5def	53e	20c	245de
4	Cbá 1	1,45	0,25	—	2,51	0,29	0,21	60	5,0	80	12	245
	Cbá 2	1,46	0,24	—	2,35	0,29	0,21	50	6,0	60	11	250
	Média	1,46a	0,24b	—	2,43cd	0,29a	0,21a	55c	5,5b	70d	12h	248de
5	Cbá 1	1,28	0,22	—	2,72	0,20	0,18	100	3,8	81	18	275
	Cbá 2	1,31	0,21	—	2,69	0,19	0,18	100	3,8	76	17	262
	Média	1,30c	0,22c	—	2,70ab	0,20bc	0,18bc	100b	3,8de	78cd	18e	268bc
6	Cbá 1	1,38	0,26	—	2,63	0,22	0,20	—	4,0	88	24	322
	Cbá 2	1,41	0,26	—	2,68	0,22	0,20	—	3,0	98	24	330
	Média	1,40ab	0,26a	—	2,66bc	0,22abc	0,20a	—	3,5def	93bc	24b	326a
7	Cbá 1	1,42	0,17	0,06	2,02	0,18	0,14	184	4,5	56	16	226
	Cbá 2	1,38	0,18	0,08	2,18	0,17	0,14	188	4,0	58	16	222
	Média	1,40ab	0,18h	0,07c	2,09e	0,18c	0,14e	186a	4,2cd	56e	16f	224f
8	Cbá 1	1,38	0,22	—	2,60	0,02	0,01	—	2,8	70	15	340
	Cbá 2	1,36	0,22	—	2,50	0,02	0,01	—	2,9	72	16	338
	Média	1,37b	0,22dc	—	2,55bc	0,02d	0,01f	—	2,8efg	71d	16fg	339a
9	Cbá 1	1,39	0,20	2,52	2,51	0,24	0,18	—	8,0	50	16	258
	Cbá 2	1,39	0,20	2,51	2,51	0,23	0,18	—	8,0	52	16	258
	Média	1,39ab	0,20fg	2,52a	2,51bcd	0,24abc	0,18bc	—	8,0a	51e	16f	258cde
10	Cbá 1	1,20	0,24	—	2,65	0,17	0,18	—	6,0	—	19	280
	Cbá 2	1,26	0,23	—	2,65	0,18	0,18	—	6,0	—	19	280
	Média	1,23cd	0,24bc	—	2,65bc	0,18c	0,18bc	—	6,0b	—	19d	280b

TABELA 2. Continuação.

Lab.	Subamostra	N (%)	P (%)	K (%)	S (%)	Ca (%)	Mg (%)	Na(ppm)	Cu(ppm)	Fe(ppm)	Zn(ppm)	Mn(ppm)
11	Cbá 1	1,22	0,23	0,08	2,77	0,18	0,18	—	2,8	78	25	242
	Cbá 2	1,22	0,23	0,08	2,72	0,35	0,21	—	3,9	71	26	237
	Média	1,22d	0,23cd	0,08c	2,74ab	0,26ab	0,20ab	—	3,4def	74d	26a	240cf
12	Cbá 1	1,35	0,27	0,08	2,76	0,19	0,22	—	4,5	225	16	234
	Cbá 2	1,37	0,26	0,08	2,75	0,18	0,20	—	3,5	224	16	242
	Média	1,36b	0,26a	0,08c	2,76ab	0,18bc	0,21a	—	4,0cd	224a	16f	238cf
13	Cbá 1	1,26	0,21	0,11	2,58	0,22	0,17	28	2,6	91	14	278
	Cbá 2	1,26	0,21	0,11	2,66	0,22	0,17	29	2,6	75	15	276
	Média	1,26cd	0,21cf	0,11c	2,62bc	0,22abc	0,17cd	28c	2,6fg	83cd	14g	277bc
Médias s n	Cbá 1	1,32	0,22	0,58	2,42	0,19	0,16	102	4,2	87	17	268
	Cbá 2	0,08	0,03	0,98	0,64	0,06	0,05	66	1,6	46	4	33
		13	13	6	13	13	13	6	13	12	13	13
Médias s n F <sup>b</sup>	Cbá 2	1,33	0,22	0,53	2,40	0,21	0,17	96	4,2	84	18	268
		0,07	0,02	0,97	0,60	0,07	0,05	58	1,7	47	4	35
		13	13	6	13	13	13	6	13	12	13	13
F <sup>c</sup>	—	0,13	0,01	1,97.10 <sup>-3</sup>	0,01	0,19	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02	0,00
F <sup>c</sup>	—	13,43	40,96	872,84	9,09	7,12	98,64	29,98	23,58	103,70	111,12	30,58
CV (%) <sup>c</sup>	—	2,2	2,7	8,6	3,9	16,9	4,4	16,0	11,3	7,5	3,0	3,2
Mediana	—	1,30	0,22	0,10	2,62	0,2	0,18	84	3,8	75	16	260

<sup>a</sup> Nas colunas das médias de cada elemento, letras diferentes indicam diferença significativa ( $P < 0,05$ ) determinada pelo teste de Duncan.

<sup>b</sup> Valor de F resultante da comparação entre os resultados médios de Cbá 1 e de Cbá 2.

<sup>c</sup> Valor de F e coeficiente de variação resultantes das comparações das médias de Cbá 1 e Cbá 2 entre laboratórios.

## REFERÊNCIAS

WATSON, M.E. Interlaboratory comparison in the determination of nutrient concentrations of plant tissue. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 12(6):601-17, 1981.

### Observação:

Por falha nossa apareceu na PAB nº 9 de 1986, na primeira das NOTAS CIENTÍFICAS intitulada: "Efeitos de níveis de nitrogênio e populações de plantas sobre o teor de proteína do "milho verde"" (páginas 999-1001), de autoria do Dr. Paulo Sérgio Lima e Silva, um erro cuja correção nos permitimos fazer nesta edição.

Do artigo publicado deve-se eliminar o primeiro parágrafo do texto e colocar depois do segundo, o seguinte: "O objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos de níveis de nitrogênio e populações de plantas sobre o teor de proteína do "milho verde" da população de polinização-livre CMS-12-C-I".

Apresentamos desculpas ao autor do trabalho.