

CONTRIBUTO DA DIRETIVA-QUADRO DA ÁGUA 2000/60/CE PARA A MELHORIA DO CONTROLO DE QUALIDADE DA ÁGUA DE CONSUMO HUMANO

Cristina PIMENTEL

Técnica Superior, Mestre em Tecnologia dos Alimentos. Instituto Superior de Engenharia da Universidade do Algarve.
ISE/UALG - Campus da Penha 8005-039 Faro. cpimentel@ualg.pt

Eduardo ESTEVES

Professor Adjunto, Doutor em Ecologia das Populações. Centro de Ciências do Mar CCMar-CIMAR Laboratório Associado.
ISE/UALG - Campus da Penha 8005-039 Faro. eeestes@ualg.pt

Manuela MOREIRA DA SILVA

Professora Adjunta, Doutora em Ciências e Tecnologia do Ambiente. Centro de Ciências e Tecnologias da Água – CTA/UALG.
ISE/UALG - Campus da Penha 8005-039 Faro. msanti@ualg.pt

RESUMO

No sentido de se analisar a evolução da qualidade da água para consumo humano imposta pelas orientações nacionais e comunitárias, em vigor nos últimos anos, procedeu-se a um estudo do desempenho dos laboratórios que realizam o seu controlo analítico. Para tal, recorreu-se à análise dos resultados de parâmetros físico-químicos dos ensaios interlaboratoriais fornecidos pela Associação Portuguesa de Laboratórios Acreditados (RELACRE), entre Maio de 2001 e Novembro de 2009, e avaliou-se a evolução temporal dos desempenhos dos laboratórios participantes, tendo por base os valores de *Z-score* em função da concentração do analito e o *Erro normalizado* aplicado à estimativa das incertezas.

O Laboratório de Engenharia Sanitária da Universidade do Algarve (LES/UALG), primeiro laboratório de ensaios de águas acreditado nesta região, foi analisado como um caso de estudo.

Os resultados obtidos indicam que a implementação da Diretiva-Quadro e de todas as outras orientações dela decorrentes, influenciou positivamente o desempenho dos laboratórios relativamente a nitratos, nitritos, amónia, alumínio, ferro, manganês e pH. Relativamente à avaliação da estimativa das incertezas através do *Erro normalizado*, também se verificou que estas melhoraram significativamente no período estudado. Para oxidabilidade, cor e turvação essa influência é menos evidente. No caso do Laboratório de Engenharia Sanitária da UALG, e no que diz respeito aos parâmetros dentro do âmbito da sua acreditação, verificou-se uma melhoria clara do seu desempenho durante o período estudado.

PALAVRAS-CHAVE

Água de Consumo Humano, Controlo de Qualidade

1. INTRODUÇÃO

1.1. Gestão Sustentável da Água no Século XXI

O crescimento demográfico, o desenvolvimento económico, a urbanização e as alterações climáticas têm vindo a intensificar as pressões que o Homem exerce sobre a utilização da água no planeta, da qual apenas 2,5 % é doce. O ritmo de crescimento demográfico e a subida do nível de vida das populações têm originado grandes transformações, que deverão acentuar-se no futuro. Quanto mais o desenvolvimento humano exige dos recursos hídricos, mais difícil se torna a conservação da qualidade ecológica dos ecossistemas aquáticos, e mais complexa é a conciliação entre os valores naturais e as atividades humanas (Ferreira, 2007). Nas próximas quatro décadas e ao ritmo atual, serão necessários mais 3000 L/hab/dia, o que representa 20 vezes mais do que a captação média de água necessária para satisfazer as necessidades domésticas nos países desenvolvidos e 60 vezes mais do que as necessidades básicas de água, fixadas internacionalmente em 50 L/hab/dia (Cunha, 2007). As sociedades atuais deverão desenvolver esforços e estratégias tecnológicas que promovam o uso eficiente da água. Assim, para além da redução dos consumos de água, assegurar-se-á a redução da poluição dos recursos hídricos e dos consumos energéticos (Almeida *et al.*, 2006).

Na Comunidade Europeia, a Diretiva 2000/60/CE de 23 de Outubro (DQA), estabelece um quadro da ação comunitária no domínio da política da água, assumindo-se a necessidade da definição de uma política comunitária integrada neste domínio. No âmbito da qualidade da água destinada ao consumo humano, remete-se para a Diretiva 98/83/CE de 3 Novembro. Relativamente à legislação anterior, passam a enumerar-se um conjunto de normas essenciais da água destinada ao consumo humano que têm por base a sua importância para a saúde. A água utilizada na indústria alimentar passa a ser abrangida por esta Diretiva, exceto quando se estabelecer que a qualidade dessa água não afeta a salubridade do produto final. Ficam excluídas do âmbito desta Diretiva as águas minerais naturais e as águas que são produtos medicinais, existindo legislação específica para estas. São fixados valores paramétricos específicos para as substâncias relevantes, a um nível suficientemente restrito. Estes valores foram selecionados para assegurar que a água destinada ao consumo humano pode ser consumida com segurança durante toda a vida do consumidor, garantindo um elevado nível de proteção da saúde. Os estados membros ficam com liberdade para estabelecer valores para parâmetros adicionais, quando considerarem que tal é necessário para a proteção da saúde humana nos respetivos territórios. Outro aspeto relevante é o facto de, os valores paramétricos terem que ser cumpridos no local onde a água destinada ao consumo humano é obtida pelo utilizador, isto é, na torneira do consumidor. Em termos de controlo analítico, passa a ser exigido que os métodos utilizados

para a análise de água para consumo humano garantam que os resultados obtidos são fiáveis e comparáveis. Todos os materiais que entrem em contacto com a água durante o seu tratamento ou distribuição, devem estar sujeitos a normas que orientem a sua utilização, de forma a evitar possíveis efeitos prejudiciais para a saúde humana. Atendendo a que os consumidores devem estar devidamente informados da qualidade da água destinada ao consumo humano, esta Diretiva concede-lhes o direito de obter todas as informações nesse âmbito.

Em Portugal, a transposição para o direito nacional das diretivas comunitárias no domínio da água tem vindo a ser feita gradualmente. Durante o período deste estudo, foi-se alterando a legislação aplicável, sendo que atualmente vigora o Decreto-Lei n.º 306/2007 de 27 Agosto. Uma das alterações mais relevantes foi a criação de uma autoridade, o Instituto Regulador de Águas e Resíduos – IRAR (atualmente designado como Entidade Reguladora dos Serviços de Águas e Resíduos – ERSAR), responsável pela coordenação da implementação da legislação em vigor. A ERSAR concentra um conjunto essencial de atribuições, anteriormente dispersas por várias entidades públicas, contribuindo decisivamente para a eficiência da administração na fiscalização. Outro aspeto relevante foi estabelecer que os laboratórios de ensaios responsáveis pelo controlo da água para consumo humano devem ser acreditados ou considerados aptos pela ERSAR e que, a partir de Janeiro de 2010, as determinações analíticas para controlo da qualidade da água para consumo humano só podem ser realizadas por laboratórios acreditados.

1.2. Acreditação de Laboratórios de Ensaios de Águas

As grandes transformações económicas e sociais dos últimos anos têm contribuído, entre outros aspetos, para a globalização de mercados. A realização de ensaios em laboratórios é um dos principais suportes de trocas comerciais assim como na prestação de serviços, na preservação ambiental e na segurança alimentar. Neste contexto, os laboratórios acreditados são uma peça indispensável para o cumprimento dos elevados padrões normativos exigidos pelos intervenientes (*stakeholders*), constituindo suporte incontornável das condições de competitividade de qualquer economia, nomeadamente da portuguesa. Os laboratórios acreditados têm de cumprir um conjunto de requisitos técnicos e de natureza organizacional, que dão garantias quanto à qualidade dos seus resultados e medições, efetuados no âmbito da acreditação.

Em termos laboratoriais os erros são inerentes aos métodos de análise sendo, por isso, necessários mecanismos de controlo interno, que avaliam a sua precisão e mecanismos de controlo externo que avaliem a sua exatidão. No controlo de qualidade interno de um laboratório de ensaios de águas,

incluem-se todas as ações cuja implementação depende apenas da vontade e dos meios do laboratório e não de fatores externos. Este controlo pode ser efetuado recorrendo a diversas ferramentas, nomeadamente: materiais de referência internos; análise de brancos; análise de réplicas; amostras cegas; ensaios de adição e recuperação de padrão (RELACRE, 1996a). O controlo de qualidade externo inclui o uso de materiais de referência certificados (MRC) e a participação em ensaios interlaboratoriais (EI) apropriados, nomeadamente os de aptidão, permitindo ao laboratório evidenciar a comparabilidade dos seus resultados, com outros laboratórios e com um valor considerado de referência

1.3 Ensaios Interlaboratoriais e Avaliação do Desempenho dos Laboratórios

Existem cinco tipos diferentes de EI, cada um deles requerendo o seu próprio modelo de análise estatística: ensaios de aptidão ou competência; colaborativos; comparativos; de consenso ou conformidade; e de certificação (RELACRE, 1996b). Neste trabalho são utilizados EI de aptidão ou competência, que fazem parte dos requisitos de validação de métodos definidos na NP EN ISO/IEC 17025 (2005). Os EI destinam-se a avaliar o desempenho dos laboratórios participantes podendo, desta forma, ser usados como uma ferramenta de qualificação dos analistas envolvidos. A participação em EI permite aos laboratórios evoluírem tecnicamente, uma vez que nestes ensaios as amostras a analisar são diferentes de distribuição para distribuição, e o valor de referência (V_{Ref}) é desconhecido, ao contrário do que acontece com os MRC. Os EI representam um importante encargo financeiro para os laboratórios, pelo que a sua seleção tem que ser criteriosa. Esta seleção deve atender ao(s) tipo(s) de matriz(es) que se pretende(m) ensaiar e aos respetivos parâmetros, físicos, químicos, microbiológicos e organoléticos. Existem vários fornecedores de EI podendo a sua seleção ser feita através do *European Proficiency Testing Information System* (EPTIS, 2009) - base de dados, com cerca de 300 entidades, que providenciam aproximadamente 1200 tipos de distribuições. Nesta base de dados incluem-se, para águas, duas entidades fornecedoras portuguesas, o Instituto Nacional Dr. Ricardo Jorge (INSA) e RELACRE.

A avaliação do desempenho dos laboratórios participantes nos EI, é efetuada através do *Z-score*, obtido pelo quociente da diferença entre o valor enviado pelo laboratório participante e o valor estabelecido no EI e a unidade de desvio-padrão (RELACRE, 1996a; Quevauviller, 2002). Com base no *Z-score* estabeleceu-se como critério para a classificação do desempenho do laboratório participante a seguinte escala (RELACRE, 1996a; Miller & Miller, 2000): valor de *Z-score* inferior a 2 considera-se como *Satisfatório*; *Questionável* quando o valor se encontra entre 2 e 3; *Insatisfatório*

quando é superior a 3 (e inferior a 4); e *Grave* quando é superior a 4. A partir de um desempenho não-satisfatório (*Insatisfatório* ou *Grave*) devem procurar-se as causas, corrigi-las e então reavaliar a situação para confirmar a sua eliminação efetiva. A reavaliação deve incluir a avaliação dos dados de controlo de qualidade interno: amostras de controlo; manuseamento das amostras; equipamento; condições ambientais e contaminações; padrões de calibração e materiais de referência; cálculos; diluições; transcrições e erros informáticos. Deve-se também detetar se outros resultados foram afetados e, nesse caso, devem tomar-se medidas corretivas, incluindo a repetição dos ensaios, quando tal é possível (RELACRE, 1996a).

1.4. Estimativa e Avaliação da Estimativa de Incertezas

Sempre que se efetuam medições, o valor obtido é apenas uma aproximação do valor verdadeiro e muitos são os fatores que contribuem para o desvio relativamente a esse valor verdadeiro, tais como falhas do equipamento na quantificação e/ou nos métodos analíticos bem como influências dos analistas envolvidos (Crosby, 1997). Uma vez que os erros estão presentes em todas as medições, a estimativa da incerteza indica qual a dimensão desse erro, reportando-o a um intervalo de valores centrados no resultado obtido. Neste intervalo, encontra-se o valor verdadeiro e portanto o cálculo dos limites deste intervalo é a essência da estimativa das incertezas (Crosby, 1997). De acordo com a NP EN ISO/IEC 17025 (2005), nos relatórios de ensaio, a informação sobre a incerteza é necessária quando for relevante para a validade ou utilização dos resultados do ensaio, quando as instruções do cliente assim o determinarem ou quando a incerteza afete o cumprimento do limite de uma especificação. No caso dos laboratórios de ensaios de águas não se apresentam as incertezas estimadas nos boletins de ensaio, apesar de serem obrigatoriamente estimadas para controlo interno do laboratório.

Existem várias abordagens para se estimar a incerteza de um resultado analítico, como exemplos passo-a-passo, com base na informação interlaboratorial, e com base em dados de validação e/ou controlo de qualidade do método analítico (IPAC, 2007). Posteriormente, a avaliação da estimativa das incertezas, pode ser efetuada de três formas, através de duplicados, de MRC e do *erro normalizado* (Castro, 2007; RELACRE, 2000). O *En* foi a forma de avaliação utilizada neste estudo, é determinado pelo quociente da diferença entre o valor enviado pelo laboratório participante e o valor estabelecido no EI, e a raiz quadrada da soma das incertezas expandidas estimadas pelo laboratório participante e pelo EI. O critério de avaliação da estimativa das incertezas, *En*, é considerado *Satisfatório* quando o seu

valor se encontra entre -1 e +1, e *Insatisfatório* quando é inferior a -1 ou superior a +1 (RELACRE, 1996a).

1.5. Laboratório de Engenharia Sanitária (LES/UALG)

O Laboratório de Engenharia Sanitária (LES/UALG), integrado no Departamento de Engenharia Civil do Instituto Superior de Engenharia da Universidade do Algarve e que serve de caso de estudo no âmbito deste trabalho, foi fundado em 6 de Julho de 1999, para prestação de serviços e investigação aplicada nos domínios do ambiente e da saúde pública, particularmente da engenharia sanitária. Em Julho de 2002, realizou-se a auditoria de concessão da Acreditação, pelo Instituto Português da Qualidade (competência que atualmente pertence ao Instituto Português da Acreditação), tendo então sido atribuído o estatuto de Laboratório Acreditado (L0306). Foi o primeiro laboratório acreditado de ensaios de água no Algarve. Atendendo à grande variedade de matrizes analisadas e enquadradas nas suas competências, o LES participa em diversos EI, nomeadamente de águas naturais (RELACRE), de águas salgadas (IELAB), de microbiologia de águas de consumo humano e de piscinas (IELAB e Instituto Nacional Dr. Ricardo Jorge), de microbiologia de águas salgadas (IELAB), de águas residuais (RELACRE), de colheita, preservação e transporte (RELACRE) e de amostragem (RELACRE).

1.6. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi analisar o impacto que a implementação da DQA teve na evolução temporal do desempenho dos laboratórios de ensaios de águas de consumo humano em Portugal. Baseou-se nos resultados da avaliação de desempenho dos laboratórios participantes em ensaios de aptidão de águas (EAA) realizados no âmbito da RELACRE, designadamente no *Z-score* em função da concentração de analito e na avaliação da estimativa da incerteza, através do *Erro normalizado*. Complementarmente, apresenta-se e analisa-se o caso particular do Laboratório de Engenharia Sanitária (LES/UALG), no contexto desses EAA.

2. METODOLOGIA

2.1. Recolha de Dados Relativos aos Ensaio Interlaboratoriais

Recolheram-se e analisaram-se os resultados dos EAA, fornecidos em formato de relatórios pela (RELACRE) e relativos aos programas de comparação interlaboratorial de águas naturais e de consumo humano, entre Maio de 2001 e Novembro de 2009 (RELACRE, 2001-2009). Em cada

distribuição, a RELACRE distribui uma amostra similar pelos diversos laboratórios participantes e a um laboratório preparador (Laboratório Nacional de Energia e Geologia – LNEG anteriormente designado por Instituto Geológico Mineiro – IGM). Ao laboratório preparador compete efetuar a colheita das amostras, preparar as soluções de reforço, efetuar estudos de repetibilidade, homogeneização e caracterização das amostras, de forma a determinar os valores de referência (V_{Ref}^a) e do valor-alvo (VA) de cada EAA. Designa-se por V_{Ref}^a aquele que será usado como valor convencionalmente verdadeiro, e a partir do qual serão calculados os erros dos resultados dos laboratórios participantes. Designa-se por valor-alvo (VA) aquele que se espera obter ao adicionar uma quantidade conhecida de solução de reforço, tendo em conta eventuais diluições ou reconstituições (RELACRE, 2011). Neste estudo, foram selecionados os parâmetros físico-químicos definidos no Decreto-Lei 306/2007 de 27 de Agosto para o controlo de Rotina 2, designadamente, nitratos, nitritos, amónia, alumínio, ferro, manganês, oxidabilidade, cor, pH, condutividade e turvação. Nitratos, nitritos, amónia, alumínio, ferro, manganês e oxidabilidade são quantificados após reconstituição da amostra com adição das soluções de reforço enquanto a cor, pH, condutividade e turvação são quantificados diretamente na matriz distribuída. Os resultados de cada laboratório participante são enviados numa folha de cálculo *Microsoft® Office Excel®* preparada para o efeito. Os resultados inferiores ao Limite de Quantificação (LQ) devem ser identificados. Cada laboratório participante pode enviar o valor da incerteza associado a esse resultado, atendendo a que a incerteza deve ter sido calculada de modo a que, seja possível efectuar-se a avaliação da sua estimativa, através do *Erro normalizado (En)*. A RELACRE efetua a avaliação dos resultados enviados pelos laboratórios participantes através do cálculo do *Z-score* e do *En*, no caso os laboratórios que reportem a estimativa das incertezas.

2.2. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios Participantes nos EAA

2.2.1. Avaliação do desempenho com Base no *Z-score*

Os resultados dos EI podem ser avaliados com base no *Z-score*, uma estatística robusta, definida como: $Z\text{-score} = (X_{lab} - X_v)/s$, em que X_{lab} é o valor obtido pelo laboratório participante, X_v é o valor aceite como verdadeiro ou estabelecido no ensaio interlaboratorial e s é a unidade de desvio, neste caso o desvio-padrão da média dos laboratórios no ensaio interlaboratorial (RELACRE, 1996a; Quevauviller, 2002).

De acordo com o programa de execução dos EAA (RELACRE, 2011), o valor aceite como verdadeiro pode ser calculado de três modos diferentes: (A) o resultado apresentado pelo laboratório preparador é aceite como V_{Ref}^a ; (B) caso não estejam reunidas as condições para aplicar o modo A, é usada como

VRef^a a média robusta obtida pelo algoritmo de *Winsorização* – ISO 5725-5 (ISO, 1998) dos resultados dos participantes; e (C) em situações excepcionais (por exemplo parâmetro ausente ou distribuição multimodal) será adoptado, descrito e justificado o método mais adequado a essa situação. Em consequência, a unidade de desvio admissível é calculada de acordo através de um dos seguintes modos: (A) $S_{ref^a} = EMA/3$ em que, *EMA* é o erro máximo admissível; (B): $s = SH$ em que *SH* é o desvio-padrão dos ensaios de homogeneidade; e (C) $s = SR$ em que *SR* é o desvio-padrão robusto, método usado para estimar o desvio-padrão na presença de valores aberrantes. No cálculo do *Z-score* utiliza-se, sempre que possível, o modo A para a obtenção do VRef^a e para a unidade de desvio admissível, excepto se, com o modo B se obtiverem valores superiores, ou se através do modo C se determinarem valores inferiores (RELACRE, 2011). De acordo com RELACRE (1996a) e Miller & Miller (2000) o desempenho dum laboratório participante pode ser classificado como *Satisfatório* ($|Z\text{-score}| < 2$), *Questionável* ($2 < |Z\text{-score}| < 3$), *Insatisfatório* ($3 < |Z\text{-score}| < 4$) e *Grave* ($|Z\text{-score}| > 4$). Neste trabalho, determinaram-se as proporções de laboratórios (*p*) com desempenho *Insatisfatório* e *Grave*, $p = n_i/N_i$ e respetivos erros-padrão (*se*) através de $se = \sqrt{p \cdot (1 - p)/p}$ (Esteves, 2011).

2.2.2. Avaliação do *Z-score* em Função da Concentração de Analito

Para estudar a influência da concentração dos analitos nas amostras distribuídas em cada EAA no desempenho dos laboratórios participantes, os resultados para cada parâmetro estudado foram divididos em dois grupo, inferior ao Limite de Quantificação mínimo (LQ_{mín}) e superior ao LQ_{mín} (em que o LQ_{mín} é calculado como 30 % do valor paramétrico exigido pela Diretiva 98/83/CE. Utilizou-se o teste de qui-quadrado (χ^2) (Miller & Miller, 2000) para analisar as tabelas de contingência obtidas incluem os dois grupos e três classes, isto é, número de laboratórios com *Z-score Satisfatório*, *Insatisfatório* e *Grave*.

2.3. Avaliação do Desempenho dos Laboratórios com Base na sua Estimativa das Incertezas

Utilizou-se o teste de Grubbs (ISO, 1994a) para decidir sobre a eliminação de valores aberrantes de *erro normalizado* (*En*) que constam nos relatórios de EAA. O erro normalizado (*En*) obtém-se através de $En = (X_{lab} - X_v)/\sqrt{(U_{lab}^2 + U_{ref^a}^2)}$ em que X_{lab} é o valor obtido pelo laboratório, X_v é o valor aceite como verdadeiro, U_{lab}^2 é a incerteza expandida indicada pelo laboratório participante e $U_{VRef^a}^2$ é a incerteza expandida a ser estimada pelo responsável técnico, tendo em conta os resultados do laboratório preparador e da homogeneidade das amostras. Na perspectiva de *En*, o desempenho

classifica-se como *Satisfatório* quando o valor obtido se encontra entre -1 e +1 e *Insatisfatório* quando o valor é inferior a -1 ou superior a +1 (RELACRE, 1996a).

3. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

3.1. Desempenho dos Laboratórios Participantes nos EAA

Analisou-se na informação recolhida sobre a evolução temporal das médias anuais de laboratórios com desempenhos *Satisfatórios* (Quadro 1). O desempenho dos laboratórios tem sofrido uma melhoria clara ao longo do tempo, sendo que, as percentagens de desempenhos *Satisfatórios* foram mais elevadas nos dois últimos anos (2008 e 2009), com a excepção para os parâmetros pH e turvação.

Quadro 1. Percentagem média anual de laboratórios com desempenho satisfatório nos ensaios EAA (assinalam-se a negrito os valores máximos).

Parâmetro	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	Média
Nitratos	80	86	77	82	90	91	92	89	94	86,8
Nitritos	81	88	83	68	89	83	92	94	90	85,3
Amónia	72	71	71	73	76	87	86	85	91	79,1
Alumínio	43	60	49	67	70	54	66	77	81	63,0
Ferro	81	84	73	87	91	80	88	91	94	85,4
Manganês	85	73	81	72	68	83	88	82	89	80,1
Oxidabilidade	-	-	-	-	60	84	88	86	92	82,0
Cor	60	91	74	93	97	73	90	100	97	86,1
pH	81	76	83	93	89	94	97	95	93	89,0
Condutividade	87	85	90	88	90	87	89	90	87	88,1
Turvação	-	84	54	79	98	30	42	75	60	65,3

Comparando os desempenhos dos laboratórios participantes, de modo a perceber os momentos mais críticos e mais favoráveis nestes EAA, pode verificar-se que as concentrações de analitos inferiores aos LQmín, estão associadas ao número mais elevado de laboratórios com desempenho *Insatisfatório*,

designadamente no caso de nitratos, nitritos, amónia, manganês, oxidabilidade, condutividade e turvação. Por outro lado, alumínio, ferro, cor e pH não parecem revelar a mesma tendência, associada quer às metodologias analíticas quer às interferências de matriz.

No período estudado, a proporção de laboratórios com desempenhos considerados *Insatisfatórios* e *Graves* (Figura 1) diminuiu claramente, para as formas azotadas (nitratos, nitritos e amónia), metais (alumínio, ferro e manganês) e pH (Figura 1 a). Para oxidabilidade, cor, condutividade e turvação, não há um padrão claro de evolução temporal (Figura 1.b).

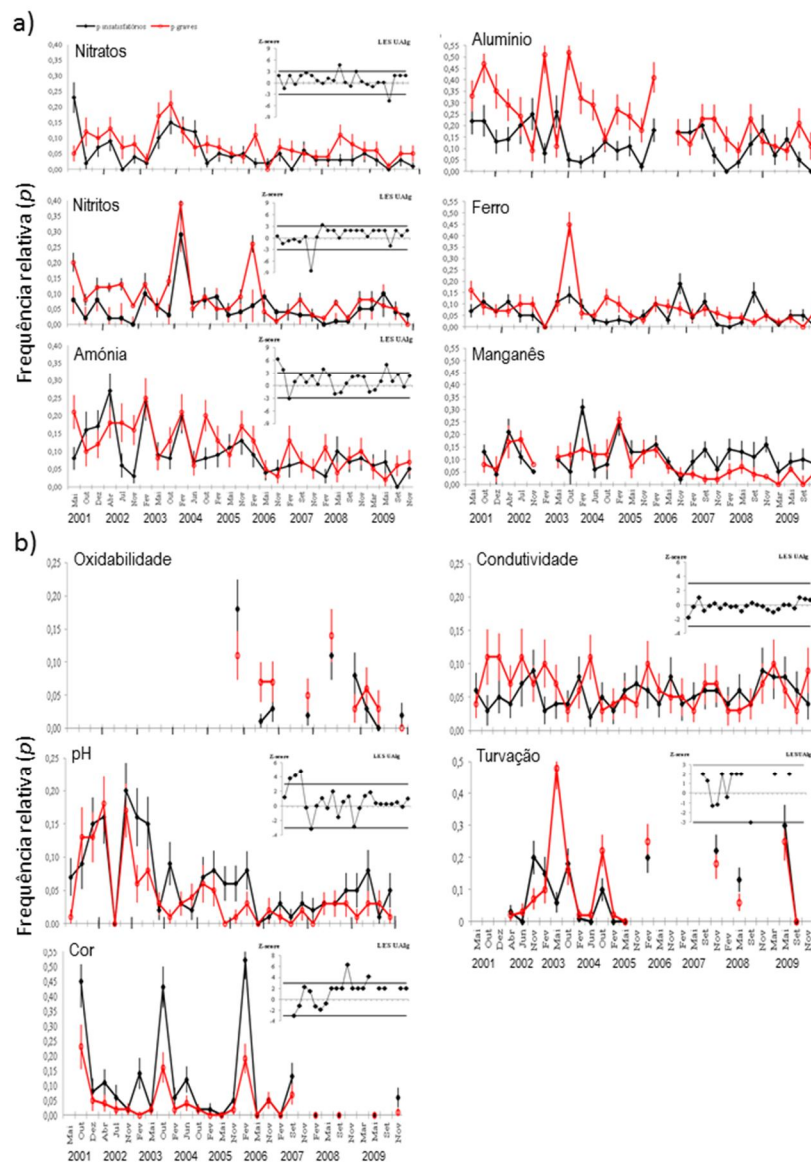


Figura 1 Evolução temporal da frequência relativa (proporção) de laboratórios com classificação de *Insatisfatório* e *Grave*, com base nos resultados de Z-score para os parâmetros estudados. Em pormenor, incluem-se os resultados de Z-score do LES/UALG nas distribuições estudadas).

No Quadro 2 encontram-se resumidos os resultados do teste χ^2 constatando-se que para nitratos, amónia, ferro, manganês, oxidabilidade, turvação e cor, a concentração na amostra distribuída influencia significativamente ($p < 0,05$) o desempenho dos laboratórios. Quando a concentração dos parâmetros estudados é superior ao LQmín, é maior o número de laboratórios com desempenho *Satisfatório*.

Quadro 2. Resultados do teste de qui-quadrado (χ^2 e p-value) do n.º de laboratórios por classe de desempenho em termos de Z-score (*Satisfatório* - S, *Insatisfatório* - I e *Grave* - G) e relativamente ao Limite de Quantificação (LQ).

Parâmetro	LQ	N(S)	N(I)	N(G)	χ^2	p
Nitratos (mg/L NO ₃ ²⁻)	<15	1232	91	119	6,51	0,039
	≥15	471	20	34		
Nitritos (mg/L NO ₂ ⁻)	<0,15	1610	106	168	2,96	0,227
	≥0,15	131	5	18		
Amónia (mg/L NH ₄ ⁺)	<0,15	240	39	45	7,43	0,024
	≥0,15	1302	138	172		
Alumínio (µg/L Al)	<60	281	49	99	0,48	0,787
	≥60	470	91	180		
Ferro (µg/L Fe)	<60	349	29	17	11,22	0,004
	≥60	1367	94	150		
Manganês (µg/L Mn)	<15	53	28	20	72,49	<0,001
	≥15	365	35	13		
Oxidabilidade (mg/L O ₂)	<1,7	88	21	18	47,14	<0,001
	≥1,7	375	12	20		
Turvação (NTU)	<1	652	167	91	1038,96	<0,001
	≥1	51	51	27		
Cor (mg/L PtCo)	<6	961	74	31	124,47	<0,001
	>6	62	39	16		

Para nitritos e alumínio, o desempenho dos laboratórios é independente da concentração ($p > 0,05$). No caso do alumínio, pode dever-se ao facto de se tratar de um parâmetro com muitas exigências analíticas, tanto na preparação do material como na execução técnica dos diferentes métodos utilizados. Já para os nitritos, houve duas distribuições com dificuldades acrescidas associadas a outras variáveis. Por exemplo, na distribuição de Fevereiro de 2004 ocorreu uma adição acidental de cloro residual que poderá ter originado a sub-quantificação de nitritos, por interferência na cor desenvolvida durante a análise.

3.2. Desempenho dos Laboratórios com Base na sua Estimativa das Incertezas

O uso dos EI para a avaliação da estimativa das incertezas, começou a ser disponibilizado no EAA a partir de Fevereiro de 2003. Como a estimativa das incertezas se baseiam nos resultados dos EI, e nos dados de controlo de qualidade, na grande maioria das situações, sempre que o *Z-score* é considerado *Insatisfatório* (ou *Grave*), o *En* também é *Insatisfatório* ($|En| > 1$). Dos laboratórios participantes nos EI apenas de 3 a 33% reportam a incerteza estimada. Este facto poderá ser explicado pela não obrigatoriedade do seu envio ou porque em grande parte das distribuições, os V_{Ref}^a dos parâmetros são inferiores ao $LQ_{mín}$. Quando isto acontece, o laboratório participante não reporta qualquer tipo de incerteza, a não ser que, o LQ do laboratório seja inferior ao $LQ_{mín}$ legalmente exigido. Na Figura 2 pode observar-se como evoluiu o *En* no período estudado.

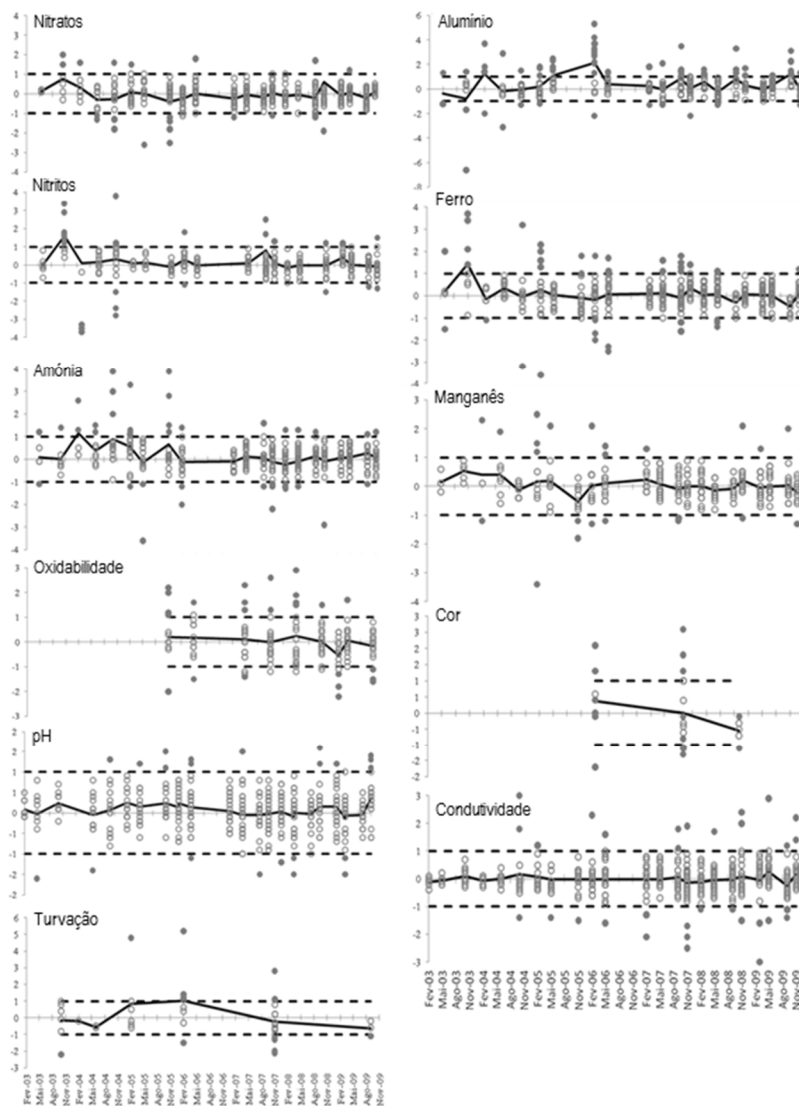


Figura 2 Evolução temporal do *Erro normalizado* (*En*) por laboratório participante (resultados satisfatórios, ○, e resultados não-satisfatórios, ●), média por distribuição (linha contínua) e limites de aceitação (linhas tracejadas) para os parâmetros estudados.

4. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

É objetivo da DQA alcançar o *Bom Estado* de todas as águas no espaço comunitário até 2015 e aí assegurar a sua utilização sustentável. A garantia de um controlo analítico da qualidade das águas, rigoroso e eficaz é um requisito obrigatório. Este trabalho permitiu evidenciar, através da análise dos dados do EI fornecido pela RELACRE entre Maio de 2001 e Novembro de 2009, e para os parâmetros físico químicos correspondentes a um controlo de Rotina 2 (com a excepção do cloro residual livre), que a implementação da DQA influenciou positivamente o desempenho dos laboratórios de análises de água.

De facto, as percentagens mais elevadas de desempenhos Satisfatórios, tanto em termos de *Z-score* como de *Erro Normalizado*, verificaram-se principalmente nos dois últimos anos. As proporções de laboratórios com desempenhos *Insatisfatórios* e *Graves* têm vindo a diminuir, de forma mais evidente para os compostos azotados (nitratos, nitritos e amónia), metais (alumínio, ferro e manganês) e pH, e menos claramente para oxidabilidade, cor e turvação. Durante o período estudado, e no contexto da implementação da DQA, foram propostos muitos desafios aos laboratórios participantes, os quais, também terão sido responsáveis por desempenhos não satisfatórios. Verificou-se que as concentrações dos diferentes analitos terão influenciado significativamente o desempenho geral dos laboratórios.

O LES, laboratório integrado numa universidade pública e vocacionado para prestação de serviços e investigação, à semelhança dos outros laboratórios participantes, também apresentou uma melhoria significativa no seu desempenho ao longo do tempo.

5. BIBLIOGRAFIA

ALMEIDA, M.C.; VIEIRA, P. E RIBEIRO, R. - "*Uso Eficiente da Água no Sector Urbano. Guia Técnico.*" Lisboa, Instituto Regulador de Águas e Resíduos, 2006.

CASTRO, A. - "Incertezas em Laboratórios de Análise Química" in Curso de Formação RELACRE. Lisboa, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal. 21,22 e 23 de Novembro de 2007.

CROSBY, N.T.; DAY, J.A.; HARDCASTLE, W.A.; HOLOCOMBE, D.G.; TREBLE, R.D. - "*Quality in the Analytical Chemistry Laboratory*". Chichester, Wiley & Sons, 1997.

CUNHA, L.V. - "*Água: como viver e conviver com a mudança*" in *Reflexos da água* Coordenado por CUNHA, L.V., SERRA, A., COSTA, J.V., RIBEIRO, L. E OLIVEIRA, R. P. Lisboa, Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos, 2007, pp. 46-47

EATON, A.D.; CLESCERI, L.S.; RICE, E.W; GRENNBERG, A.E. - "*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*". 21st/Centennial Edition. Washington (EUA). American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation, 2005.

EPTIS (2009) *European Proficiency Testing Information System Database*. (Disponível em http://www.eptis.bam.de/php/eptis/index.php?task=show_search_pt_scheme Acesso em 27/02/2011)

ESTEVEES, E. - "*Statistical Analysis in Food Science*". in *Practical Food and Research*. Editado por Cruz, R.M.C. New York (EUA), Nova Science Publishers Inc., 2011, pp. 409-451.

FERREIRA, M.T. - "*Qualidade ecológica: epicentro da gestão dos recursos hídricos*". in *Reflexos da água* Coordenado por CUNHA, L.V., SERRA, A., COSTA, J.V., RIBEIRO, L. E OLIVEIRA, R. P. Lisboa, Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos, 2007, pp. 54-55.

IPAC (2007) - Guia para a quantificação de Incerteza em Ensaio Químicos (OGC007). Lisboa, Instituto Português de Acreditação (Disponível em: <http://www.ipac.pt/docs/publicdocs/regras/OGC007.pdf> Acesso em 18-01-2011)

ISO. (1998). ISO 5725. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 5: Alternative methods for determination of precision of a standard measurement method. Switzerland, International Organization for Standardization.

MILLER, J.N. & MILLER, J.C. - "*Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*". 4th edition. England, Pearson-Prentice Hall, 2000.

QUEVAUVILLER, P. - "*Quality Assurance for Water Analysis*". England, John Wiley & Sons Ltd., 2002.

RELACRE - "*Validação de Resultados em Laboratórios Químicos. Guia RELACRE 3*". Lisboa, RELACRE Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 1996a

RELACRE - "*Ensaio Interlaboratoriais em Química. Guia RELACRE 7*" Lisboa, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 1996b.

RELACRE - "*Validação de Métodos Internos de Ensaio em Análise Química. Guia RELACRE 13*". Lisboa, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2000.

RELACRE - "*Relatórios Finais dos Ensaio de Aptidão em Análises de Águas*". Lisboa, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2001-2009.

RELACRE - "*EAA. Ensaio de Aptidão de Águas. Programa de execução 2011*". Lisboa, Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal. (Disponível em <http://relacre.formare.pt/portal/Portals/0/eci/Prog%20Execução%20EAA-2011.pdf> Acesso em 18/01/2011).