



Avaliação dos níveis de cromo total em águas para consumo humano

Evaluation of total chromium levels in drinking water

RIALA6/1748

Lidiane Raquel Verola MATAVELI^{1*}, Márcia Liane BUZZO¹, Maria de Fátima Henriques CARVALHO¹, Luciana Juncioni de ARAUZ¹, Guilherme Augusto Verola MATAVELI²

*Endereço para correspondência: ¹Núcleo de Contaminantes Inorgânicos, Centro de Contaminantes, Instituto Adolfo Lutz, Avenida Doutor Arnaldo, 355, São Paulo, SP, Brasil, CEP: 01246-902. Tel: 11 3068 2923. E-mail: lidianemataveli@gmail.com

²Universidade de São Paulo, Faculdade de Filosofia, Letras e Ciências Humanas, São Paulo, SP, Brasil

Recebido: 07.03.2018 - Aceito para publicação: 17.07.2018

RESUMO

Níveis elevados de cromo associados às águas naturais não são comuns, mas concentrações elevadas desse elemento, de ocorrência natural, têm sido relatadas nas águas subterrâneas de vários sistemas aquíferos, incluindo o Aquífero Bauru, SP, Brasil. Este fato está associado à ocorrência de rochas máficas/ultramáficas e às condições alcalinas e oxidantes. Neste estudo foi desenvolvido e aplicado um método para monitorar a concentração de cromo total em amostras de água da cidade de São José do Rio Preto. Esta cidade está localizada no estado de São Paulo, na região onde concentrações superiores ao limite estabelecido pela legislação brasileira (0,05 mg/L) foram detectadas em águas subterrâneas de poços de abastecimento. O cromo total foi determinado usando-se Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) em 104 amostras de água coletadas, entre 2013 e 2017, em diferentes pontos de distribuição (zona rural, residencial, distrito industrial, comercial, reservatório de distribuição e estação de tratamento de água), considerando-se 52 locais. Em 99 % das amostras as concentrações de Cr estavam acima do limite de quantificação calculado para o método (0,001 mg/L). E 15% apresentaram concentrações acima do limite de regulação na água potável (Portaria 2914/2011), sendo, portanto, consideradas impróprias para o consumo humano.

Palavras-chave. cromo total, água, espectrometria de massas.

ABSTRACT

Elevated chromium levels in the natural waters are not common, but the high concentrations of naturally occurring Cr have been reported in the groundwater of several aquifer systems. This finding is linked with the occurrence of mafic/ultramafic rocks and associated with the alkaline and oxidizing conditions. This study aimed at monitoring the total chromium concentration in drinking water samples from São José do Rio Preto city. Cr concentrations higher than the limit established by the Brazilian Legislation (0.05 mg/L) were detected in the groundwater from the deep supply wells. Total chromium was determined by using an Inductively Coupled Mass Spectrometer (ICP-MS) in 104 samples collected from the public drinking water distribution networks in 52 sites, from 2013 to 2017. Cr concentrations above the method limit of quantification (0.001 mg/L) were found in 99% of the analyzed samples. Approximately 15% of the collected samples presented Cr in concentrations above the established legislation limit for drinking water (Ordinance 2914/2011), that should be considered as improper for consumption.

Keywords. total chromium, water, mass spectrometry.

INTRODUÇÃO

O cromo é o décimo elemento mais abundante na crosta terrestre¹. Está naturalmente presente nos solos e águas em dois estados de oxidação principais: cromo trivalente (Cr (III)), considerado essencial devido ao seu papel na regulação dos metabolismos de glicose, proteínas e gorduras¹; e cromo hexavalente (Cr (VI)), um agente oxidante forte identificado como tóxico que pode causar vários tipos de câncer e danos no DNA, que geralmente é produzido por processos industriais, sob a forma de cromatos, dicromatos, ou ácido crômico^{2,3}. De acordo com a *US Food Nutrition Board*⁴, a recomendação de ingestão diária para Cr é de 35 e 25 mg/dia para adultos do sexo masculino e feminino, respectivamente.

É importante notar que, apesar da crescente preocupação com a especiação deste metal, dispositivos legais apontam somente para limites de cromo total em águas para consumo. No Brasil, a Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde, de 12 de dezembro de 2011, que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água de consumo humano e seu padrão de potabilidade, estabelece para cromo total valor máximo de 0,05 mg/L⁵. Este limite para cromo total também é preconizado por países da União Europeia⁶.

O aumento da percepção dos efeitos significativos dos metais tóxicos na saúde da população humana, principalmente em crianças, que são consideradas uma população mais sensível, resulta no aumento dos esforços da comunidade científica para identificar as causas e investigar a ocorrência do agravo ambiental⁷. A exposição das crianças aos contaminantes ambientais é intensificada pela sua maior ingestão de água⁸, quando comparada aos adultos, devido à taxa metabólica mais acelerada⁷.

O cromo pode estar presente nas águas provenientes de fontes naturais ou antropogênicas. De origem antropogênica, pode penetrar nos sistemas aquáticos sob a forma de descargas de efluentes complexos e substâncias químicas tóxicas em bacias de drenagem^{2,9}. Quanto à sua origem natural, a lixiviação é considerada a principal causa da ocorrência de cromo na água¹⁰. Altos níveis de Cr associados às águas naturais não são comuns, pois este elemento ocorre na forma de compostos insolúveis de Cr (III) em rochas e no solo².

No entanto, concentrações elevadas de Cr (VI) de ocorrência natural em rochas máficas/ultramáficas, associada a condições alcalinas e oxidantes, foram relatadas nas águas subterrâneas de vários sistemas aquíferos em vários locais¹¹⁻¹³, incluindo o Sistema Aquífero Bauru^{14,15}.

As águas subterrâneas representam grande importância no abastecimento público e privado no país, e vêm sendo exploradas gradativamente para o abastecimento de municípios e núcleos urbanos, indústrias, irrigação e turismo, atendendo a cerca de 30 a 40% da população¹⁵. No Estado de São Paulo, estima-se que 70% dos municípios paulistas são abastecidos total ou parcialmente por águas subterrâneas, incluindo municípios de porte como Ribeirão Preto, Marília, Bauru e São José do Rio Preto¹⁶, totalizando 10.500.000 habitantes¹⁷.

Dentre as fontes de suprimento de água utilizadas para o abastecimento público no Estado de São Paulo, destaca-se o Sistema Aquífero Bauru (SAB). Este sistema ocupa pouco mais de 40% da área do Estado, e destaca-se como importante manancial de abastecimento de água subterrânea para a maioria dos municípios da porção oeste do Estado. Apresenta espessura média saturada de 75 m, atingindo entre 150 a 200 m na região de São José do Rio Preto e Presidente Prudente, e de 300 m no Planalto Residual de Marília, condicionada pela morfologia da superfície e pelo substrato rochoso representado pelos basaltos da Formação Serra Geral¹⁷.

De acordo com a CETESB, que realiza o monitoramento da qualidade das águas subterrâneas de modo sistemático nos Sistemas Aquíferos do Estado, os resultados sobre a qualidade de análises químicas e biológicas das águas do SAB executadas no triênio 2013 a 2015, apresentaram concentrações pontuais em não conformidade com os padrões de risco à saúde humana para vários parâmetros físico-químicos, que inclui o elemento cromo, com valores mínimo e máximo de 0,45 e 108 µg/L¹⁷.

Na área de estudo deste trabalho, o município de São José do Rio Preto localizado a noroeste da capital do Estado de São Paulo, a água subterrânea proveniente de poços representa mais de 70% do volume de água distribuído pelo município, sendo que a maior parte deste volume é proveniente do Sistema Aquífero Bauru¹⁸. O principal tipo de uso

de água subterrânea do município é o doméstico, correspondendo a 31%, embora 79% dos poços não possuam outorga¹⁹. Pesquisas prévias revelaram que concentrações de Cr excediam o limite permitido para consumo humano (0,05 mg/L) em águas provenientes de poços utilizados para abastecimento da população para verificação de conformidade com a legislação em vigor^{5,14,15,17}.

Assim, com base no exposto, o objetivo deste estudo foi avaliar os níveis de concentração de cromo total de ocorrência natural em amostras de água para consumo humano, coletadas em diferentes pontos do município de São José do Rio Preto, entre 2013 e 2017, utilizando Espectrometria de Massas por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), para verificação de conformidade com a legislação em vigor.

MATERIAL E MÉTODOS

Reagentes e soluções analíticas

Todos os materiais foram descontaminados em dois banhos consecutivos de solução de ácido nítrico P.A. 65% (Merck - Darmstadt, Alemanha) a 10% (v/v) durante 24 h e enxaguados cuidadosamente com água ultrapura antes da utilização. A água ultrapura utilizada (resistividade 18,2 MΩ.cm) foi obtida a partir de um sistema de purificação de água Millipore, modelo Integral 10 (Bedford, EUA). As soluções padrão de cromo (Cr) e escândio (Sc) foram adquiridas da Inorganic Ventures (Christiansburg, EUA). O HNO₃ Suprapur[®] foi adquirido da empresa Merck (Darmstadt, Alemanha). A solução multielementar para verificação de desempenho diário do instrumento foi adquirida da empresa Perkin Elmer (Shelton, EUA).

A calibração externa foi realizada utilizando uma curva analítica de seis pontos, preparada por diluição do padrão de Cr 1000 mg/L em solução de HNO₃ a 0,2% (v/v). As concentrações da curva analítica variaram de 0,001 a 0,050 mg/L. Se as amostras apresentassem concentrações de Cr acima da faixa de concentração contemplada pela curva de calibração, essas eram diluídas utilizando solução HNO₃ 0,2% (v/v), e analisadas novamente.

Solução de padrão interno (Sc) foi preparada pela diluição da solução padrão 1000 mg/L para 0,005 mg/L em solução HNO₃ 0,2% (v/v), adicionada às amostras em linha, utilizando um bloco de mistura.

Instrumentação

Todas as medidas de determinação de cromo em água foram realizadas utilizando Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado/ICP-MS (Elan DRC II, Perkin Elmer), equipado com um nebulizador de vidro tipo Meinhard[®] e câmara de nebulização ciclônica. Foram utilizados injetor padrão de quartzo com diâmetro interno de 2,0 mm, cone amostrador (1,10 mm de diâmetro de orifício) e skimmer (0,9 mm de diâmetro de orifício) de platina. As soluções padrão da curva analítica, brancos e amostras foram injetadas no equipamento utilizando-se um amostrador automático S10 (Perkin Elmer). As condições operacionais relevantes foram: potência RF = 1450W; fluxo do gás do plasma = 18 mL/min; fluxo do gás auxiliar = 1,1 mL/min; fluxo do gás nebulizador = 1,02 mL/min; tempo de integração = 750 ms e isótopo monitorado = ⁵²Cr.

Todas as medições foram realizadas no modo padrão do equipamento. Para verificar a ocorrência de interferências isobáricas, o isótopo ⁵³Cr também foi monitorado. Concentrações de Cr encontradas usando ⁵²Cr estão em boa concordância com as encontradas quando analisando ⁵³Cr.

Coleta de amostras de água

Um total de 104 amostras de água no ponto do cavalete (torneira), descritas pelo Sistema de Vigilância do Estado de São Paulo como provenientes de manancial subterrâneo município de São José do Rio Preto (), em diferentes períodos compreendidos entre 2013 e 2017. O estudo foi conduzido nas zonas urbana (residencial, comercial, distrito industrial, estação de tratamento de água e reservatório de distribuição) e rural do município, e as descrições das origens das amostras coletadas foram delineadas pelo Grupo de Vigilância Sanitária e distribuídas em:

- i. Solução Alternativa Individual/Canalizada/ Não Tratada/Local de Coleta: zona rural – 4 amostras;
- ii. Solução Alternativa Coletiva/Canalizada/ Tratada/Cavalete/Local de Coleta: distrito industrial – 7 amostras;
- iii. Abastecimento Público/Canalizada/Fluoretada/ Tratada/Cavalete/Local de Coleta: residência – 62 amostras;

- iv. Abastecimento Público/Canalizada/Fluoretada/Tratada/Cavalete/Local de Coleta: comércio – 26 amostras;
- v. Abastecimento Público/Canalizada/Fluoretada/Tratada/Cavalete/Local de Coleta: reservatório de distribuição de água – 3 amostras;
- vi. Abastecimento Público/Canalizada/Fluoretada/Tratada/Cavalete/Local de Coleta: estação de tratamento de esgoto – 2 amostras.



Figura 1. Localização do município de São José do Preto no Estado de São Paulo (destaque em vermelho).

A disposição anual das coletas e respectivas recoletas das amostras de água para consumo em 52 locais distintos, foram definidas da seguinte forma: 4 amostras em 2013, 10 amostras em 2014, 31 amostras em 2015, 40 amostras em 2016 e 19 amostras em 2017.

Para procedimento de coleta das amostras, foram fornecidos pelo laboratório frascos Nalgene® contendo conservante ácido nítrico suficiente para concentração final de 0,2% (v/v), com a finalidade de preservação das amostras. Todas as amostras foram coletadas em duplicata e analisadas diretamente.

Verificação de desempenho do método analítico

O método analítico para determinação de cromo total em água para consumo humano por ICP-MS foi validado seguindo as recomendações descritas no Método EPA 200.8²⁰, para os parâmetros de avaliação de limite de detecção, limite de quantificação, linearidade, precisão intermediária e tendência.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método foram calculados como três e dez vezes o desvio padrão de 10 leituras independentes de uma solução de Cr com concentração de 0,005 mg/L, referente ao primeiro ponto da curva analítica, respectivamente. A linearidade foi estabelecida por meio da preparação de curvas analíticas de Cr usando regressão linear de mínimos quadrados não ponderada. A tendência das medições foi avaliada através da análise do Material de Referência Certificado de água TM-25.4 A low level fortified sample for trace elements (Environment Canada), com valor certificado de cromo de $0,0241 \pm 0,0001$ mg/L.

A estimativa de incerteza do método foi calculada com base nas diretrizes da Eurachem/CITAC²¹, considerando-se as seguintes fontes: curva analítica, precisão e incertezas de equipamentos volumétricos (pipetadores automáticos e balões volumétricos).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação de desempenho do método analítico

Os parâmetros obtidos da avaliação de desempenho do método analítico proposto para a determinação de cromo total em água para consumo humano são apresentados a seguir: limite de detecção (LD) = 0,0002 mg/L; limite de quantificação = 0,001 mg/L; faixa linear = 0,001-0,05 mg/L; coeficiente de correlação = 0,9988; tendência (bias) = -7 a +10%.

Os valores de LD e LQ foram considerados aceitáveis, uma vez que os valores obtidos foram inferiores aos limites permitidos pela legislação brasileira⁵. Em relação à linearidade, a análise de regressão mostrou que a correlação linear entre a concentração e a intensidade de sinal é significativa ($p = 1,60 \times 10^{-8}$). A tendência foi avaliada em condições de precisão intermediária, utilizando o Material de Referência Certificado TM-25.4. A tendência variou de -7 a +10% (93-110% de recuperação), e foi considerada satisfatória por estar dentro da faixa de aceitação (60-115%)²². Assim os resultados obtidos indicaram que o método analítico foi considerado adequado para a determinação de cromo total em água para consumo humano.

É importante destacar que desde 2013, o

Núcleo de Contaminantes Inorgânicos do Instituto Adolfo Lutz é acreditado pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro) em cumprimento aos requisitos gerenciais e técnicos da Norma ABNT NBR ISO/IEC 17.025:2005 para os ensaios de determinação de metais e semimetais em águas para consumo humano e que estão sob regime de vigilância (número de acreditação CRL 0679), contemplando a análise de cromo total em água potável²³.

Avaliação do nível de cromo total em águas de consumo provenientes do município de São José do Rio Preto, 2013 a 2017

Os resultados obtidos de concentração de cromo total nas amostras em estudo e os valores de incerteza expandida são mostrados na Tabela 1. Esta Tabela também apresenta valores referentes à média, mediana, valores mínimo e máximo de cromo obtidos no estudo. O número da amostra representa a ordem de recebimento das mesmas no laboratório no período avaliado, entre 2013 e 2017. Do total de 52 endereços de coleta de água, a tabela apresenta 28 pontos onde foram realizadas coletas nos mesmos endereços, ocorridas em campanhas distintas definidas pelo Sistema de Vigilância: 1, 11, 36 e 37; 3, 4 e 38; 5, 16, 39, 57 e 77; 6, 17, 40 e 89; 7 e 18; 8, 12, 19, 42, 49 e 69; 9, 13, 20, 43, 50 e 70; 14, 21, 52 e 72; 15 e 22; 25, 55 e 75; 27 e 98; 29 e 86; 30 e 97; 41 e 90; 46, 56, 66, 76, 92 e 101; 47 e 67; 48, 68 e 87; 51 e 71; 53 e 73, 54 e 74; 58 e 78; 59 e 79; 60 e 80; 61 e 81; 62 e 82; 63 e 83; 64 e 84; 65 e 85. Com relação às demais localizações indicadas na Tabela 1, correspondentes a 24 locais, foi efetuada somente uma coleta de amostra de água em cada endereço. Ainda, a Tabela 1 mostra os pontos de coleta de água para análise de cromo.

A análise inicial dos dados apresentados assinalou que o cromo é um elemento que se distribui pela região em concentrações semelhantes, embora fossem observados valores anômalos em alguns locais da zona urbana abaixo do limite. As concentrações de Cr total obtidas variaram entre valores abaixo do LQ (0,001 mg/L) e 0,070 mg/L. Para 85% das amostras, os níveis de cromo total encontraram-se abaixo do limite permitido pela legislação nacional, que estabelece valor máximo de 0,05 mg/L⁵. Dentre as amostras coletadas e analisadas,

15% apresentaram níveis igual ou superiores ao valor máximo permitido para cromo total preconizado na legislação brasileira, com valores entre 0,050 e 0,070 mg/L, sendo que em sua maioria, estes pontos estão localizados na região oeste da cidade: 6 em torno do ponto central 20°47'S e 49°27'O; 4 em torno do ponto central 20°45'S e 49°23'O; um localizado no ponto 20°47'22"S e 49°21'08"O e um localizado no ponto 20°49'41"S e 49°22'38"O. Níveis de cromo anômalos também foram detectados por Bertolo et al²⁴ no município de Urânia, região próxima ao município de São José do Rio Preto.

Por outro lado, todos os pontos de coleta e de coleta das amostras, considerando aquelas que foram monitoradas em períodos diferentes e que apresentaram concentrações de cromo total igual ou superior a 0,05 mg/L, foram provenientes da zona urbana do município de São José do Rio Preto (Tabela 1). Do total dos 12 locais coletados em sistema de abastecimento público, canalizada, fluoretada e tratada (A a L), cerca de 80% referiram-se a residências e o restante foram provenientes do comércio. Este fato pode indicar a possível exposição da população ao consumo de água fora dos padrões preconizados pela legislação brasileira, o que em longo prazo pode ocasionar a vulnerabilidade para a saúde humana.

Além disso, a análise dos resultados encontrados apontou que, para aquelas amostras que foram coletadas em períodos distintos, quando ocorreram as concentrações mais elevadas de cromo total (A a F, e H a K), para as amostras A, B e E, houve aumento da concentração de cromo total ao longo do tempo de coleta, enquanto que para as amostras C, D, F, H, I, J e K verificou-se decréscimo dos níveis de cromo total. Para os locais representados pelas amostras G e L, houve apenas uma coleta.

Apesar de o presente estudo indicar resultados de concentrações de cromo total nas amostras de água para consumo, para aqueles que se apresentaram acima do valor máximo permitido pela legislação, estes estão, de modo geral, abaixo dos valores máximos apontados em outras pesquisas realizadas em diferentes países, como Grécia (entre < 2 e 180 µg/L)^{9,11,25,26}; Estados Unidos (entre < 0,01 e 60 µg/L)^{27,28}; Sérvia (entre 1,0 e 27,8 µg/L)²⁹; Austrália (entre 10 e 430 µg/L)³⁰; Itália (entre 5 e 73 µg/L)³¹ e Islândia (entre <0,01 e 600 µg/L)³².

Tabela 1. Concentrações de cromo total obtidas nas amostras analisadas de água para consumo humano coletadas em diferentes pontos de distribuição de manancial subterrâneo do município de São José do Rio Preto/SP, no período de 2013 a 2017, e respectivos valores de incerteza expandida

Amostra	Origem do ponto de coleta	[Cr] (mg/L)*	U (mg/L)**
1	SAI/C/NT/LC: zona rural	0,017	0,001
2	SAC/C/NT/LC: zona rural	0,019	0,002
3	SAC/C/T/LC: distrito industrial	0,021	0,002
4	SAC/C/T/LC: distrito industrial	0,020	0,002
5	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,028	0,002
6	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,041	0,003
7	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,037	0,003
8	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,033	0,003
9	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,030	0,003
10	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,026	0,002
11	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,018	0,001
12	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,053	0,004
13	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,039	0,003
14	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,031	0,003
15	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,021	0,003
16	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,051	0,004
17	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,067	0,006
18	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,061	0,005
19	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,061	0,005
20	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,060	0,005
21	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,015	0,001
22	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,021	0,002
23	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,028	0,002
24	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,020	0,002
25	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,018	0,002
26	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,031	0,003
27	AP/C/F/T/CV/LC: reservatório de distribuição de água	0,066	0,006
28	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,070	0,006
29	AP/C/F/T/CV/LC: reservatório de distribuição de água	0,059	0,005
30	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,062	0,005
31	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,015	0,001
32	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,020	0,002
33	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,028	0,002
34	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,019	0,002
35	AP/C/F/T/CV/LC: residência ou comércio	0,021	0,002
36	SAC/C/NT/LC: zona rural	0,016	0,001
37	SAI/C/NT/LC: zona rural	0,019	0,002
38	SAC/C/T/LC: distrito industrial	0,018	0,001
39	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,050	0,004
40	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,018	0,002
41	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,069	0,006
42	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,061	0,005
43	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,057	0,005
44	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,024	0,002
45	AP/C/F/T/CV/LC: reservatório de distribuição de água	0,009	0,001
46	AP/C/F/T/CV/LC: reservatório de distribuição de água	< LQ	-
47	AP/C/F/T/CV/LC: estação de tratamento de esgoto	0,021	0,002
48	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,034	0,003
49	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,033	0,003
50	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,027	0,002
51	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,028	0,002
52	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,016	0,001
53	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,027	0,002
54	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,023	0,002
55	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,024	0,002
56	AP/C/F/T/CV/LC: reservatório de distribuição de água	0,040	0,003

Continua na página 7/9

Continuação

57	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,033	0,003
58	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,025	0,002
59	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,019	0,002
60	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,019	0,002
61	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,018	0,002
62	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,018	0,002
63	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,018	0,002
64	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,017	0,001
65	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,018	0,002
66	AP/C/F/T/CV/LC: reservatório de distribuição de água	0,034	0,003
67	AP/C/F/T/CV/LC: estação de tratamento de esgoto	0,020	0,002
68	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,031	0,003
69	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,032	0,003
70	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,037	0,003
71	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,013	0,001
72	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,018	0,002
73	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,016	0,001
74	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,015	0,001
75	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,021	0,002
76	AP/C/F/T/CV/LC: reservatório de distribuição de água	0,035	0,003
77	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,033	0,003
78	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,022	0,002
79	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,022	0,002
80	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,016	0,001
81	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,015	0,001
82	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,016	0,001
83	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,015	0,001
84	AP/C/F/T/CV/LC: comércio	0,015	0,001
85	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,011	0,001
86	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,035	0,003
87	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,032	0,003
88	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,044	0,004
89	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,022	0,002
90	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,053	0,005
91	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,023	0,002
92	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,046	0,004
93	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,025	0,002
94	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,019	0,002
95	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,032	0,003
96	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,033	0,003
97	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,045	0,004
98	AP/C/F/T/CV/LC: reservatório de distribuição de água	0,021	0,002
99	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,052	0,004
100	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,023	0,002
101	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,045	0,004
102	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,030	0,003
103	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,018	0,002
104	AP/C/F/T/CV/LC: residência	0,034	0,003
Valor médio das concentrações ± desvio padrão (mg/L)**			0,030±0,015
Mediana das concentrações (mg/L)**			0,025
Valor mínimo de concentração (mg/L)			< LQ
Valor máximo de concentração (mg/L)			0,070

SAI/C/NT/LC – Solução Alternativa/Canalizada/Não Tratada/Local de Coleta

SAC/C/NT/LC – Solução Alternativa Coletiva/Canalizada/Não Tratada/Local de Coleta

SAC/C/T/LC – Solução Alternativa Coletiva/Canalizada/Tratada/Local de Coleta

AP/C/F/T/CV – Abastecimento Público/Canalizada/Fluoretada/Tratada/Cavalete/Local de Coleta

* valor médio obtido para n = 2

** com um nível de confiança de 95,45% e k = 2,28

*** para os cálculos, foram considerados somente valores acima do limite de quantificação

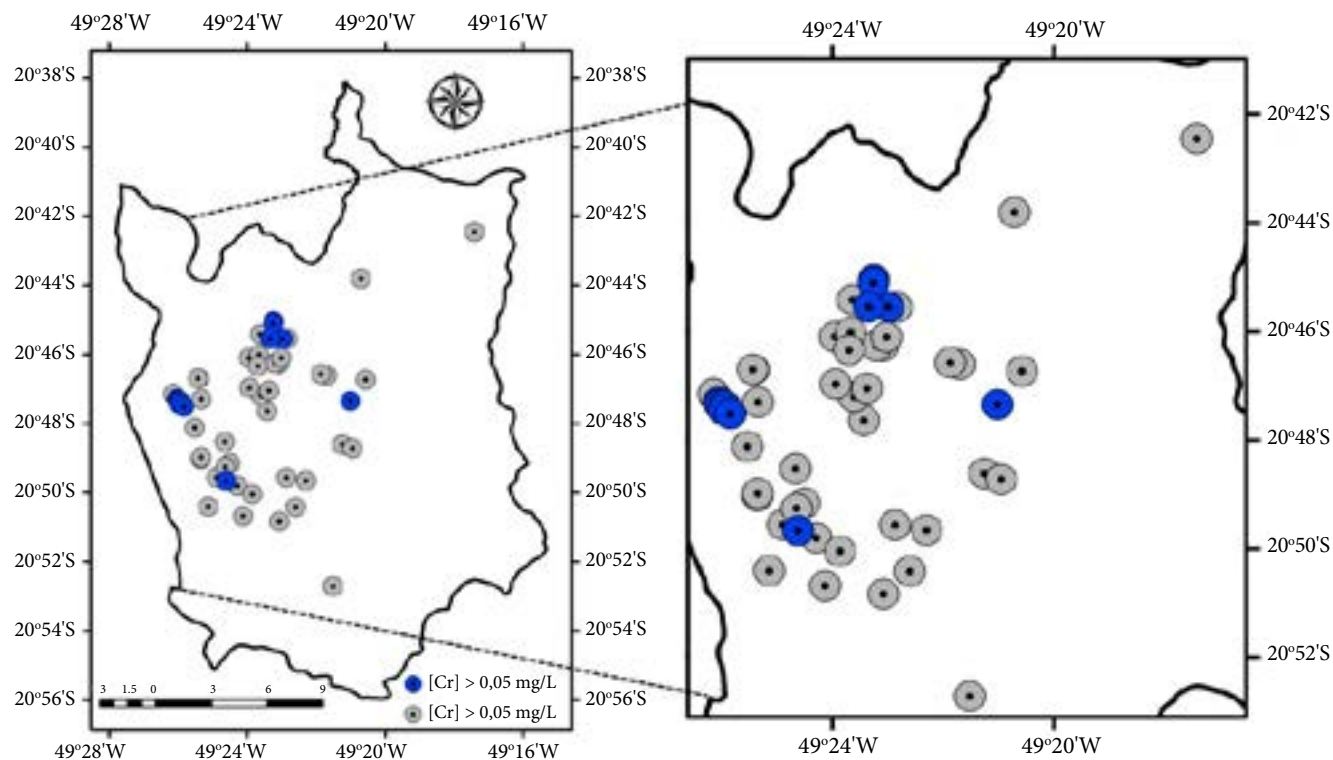


Figura 2. Mapa do município de São José do Rio Preto, indicando os locais em que as coletas para análise de cromo foram realizadas. Em azul, os locais onde a concentração de cromo encontrada foi maior do que o limite estabelecido pela legislação brasileira, e em cinza os locais onde a concentração de cromo não excedeu o limite da legislação. *Há pontos de coleta sobrepostos devido à proximidade de localização

Tabela 2. Níveis de cromo total e período de coleta e de recoleta (quando pertinente), referentes aos locais designados pela Vigilância Sanitária

Local	Amostra	Período de coleta	[Cr] (mg/L)
A. Comércio	8	Set/2014	0,033
	12	Dez/2014	0,053
	19	Jan/2015	0,061
	42	Set/2015	0,061
B. Residência	9	Set/2014	0,030
	13	Dez/2014	0,039
	20	Jan/2015	0,060
C. Residência	5	Set/2014	0,028
	16	Jan/2015	0,051
	39	Set/2015	0,050
	58	Jun/2016	0,033
D. Residência	78	Nov/2016	0,033
	6	Set/2014	0,041
	17	Jan/2015	0,067
E. Comércio	40	Set/2015	0,018
	89	Jul/2017	0,022

Local	Amostra	Período de coleta	[Cr] (mg/L)
E. Comércio	7	Set/2014	0,037
	18	Jan/2015	0,061
F. Rede de distribuição de água	27	Jan/2015	0,066
	98	Jul/2017	0,021
G. Residência	28	Jan/2015	0,070
H. Residência	29	Jan/2015	0,059
	86	Jul/2017	0,035
I. Residência	30	Jan/2015	0,062
	97	Jul/2017	0,045
J. Residência	41	Set/2015	0,069
	90	Jul/2017	0,053
K. Residência	43	Set/2015	0,057
	50	Jun/2016	0,027
	70	Nov/2016	0,037
L. Residência	99	Jul/2017	0,052

Os valores obtidos no presente estudo foram também inferiores àqueles encontrados em estudos realizados anteriormente na mesma região, com valores de Cr variando de 0,48 a 139 $\mu\text{g/L}$ ^{14,16,24}. Cabe ressaltar que a concentração elevada de cromo não tem origem em ações antrópicas, mas sim naturais, já que os maiores níveis de concentração foram encontrados em amostras de água coletadas em maiores profundidades^{14,16,24}. Embora esta pesquisa tenha levado em consideração apenas cromo total, como indicado na legislação brasileira, é importante notar que, devido à baixa solubilidade comparativamente de Cr (III) ($< 0,005 \text{ mg/L}$) dentro da faixa de pH comum de águas naturais (6,5-8,5), é esperado que a forma hexavalente predomine sempre que ocorrer um aumento dos níveis de cromo naturalmente³³.

Os níveis de cromo médios obtidos em cada estágio de estudo podem estar associados à sazonalidade, conforme assinalado na , na qual os baixos índices pluviométricos correspondem a maiores concentrações de cromo total nas amostras. Nos anos de 2014, 2015 e 2017, onde os índices pluviométricos foram mais baixos, a concentração média de cromo foi mais alta. Outros estudos, porém, registraram concentrações mais elevadas de cromo em período chuvoso, revelando influência da sazonalidade, pois a chuva pode promover a maior lixiviação do metal das rochas. Estas conclusões diferem dos valores encontrados no presente estudo.

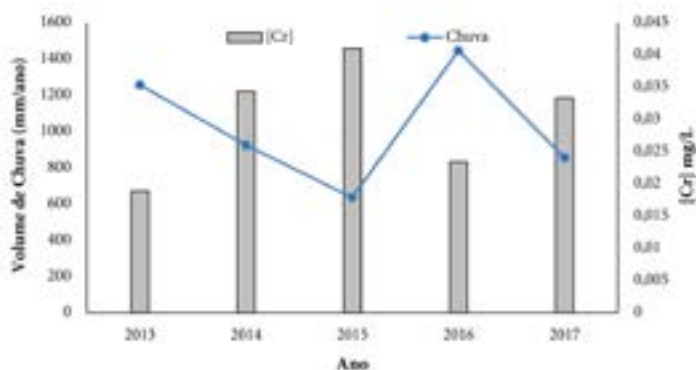


Figura 3. Concentrações médias de cromo total obtidas nos diferentes períodos de estudo, considerando valores de precipitação pluviométrica

Fonte: CIIAGRO³⁴

CONCLUSÃO

O cromo é um elemento que se distribui pela região de São José do Rio Preto em concentrações similares. Porém, observaram-se valores anômalos em pontos localizados na zona urbana. Do total de amostras analisadas cerca de 15% excederam o valor máximo permitido pela legislação brasileira pertinente à época do estudo, de 0,05 mg/L , e todos os pontos de coleta das referidas amostras foram oriundos de sistema de abastecimento público, canalizada, fluoretada e tratada, e localizavam-se em região residencial e comercial do município de São José do Rio Preto. Estes resultados apontam para possíveis riscos à saúde humana quando da ingestão da água.

Os níveis de cromo médios obtidos em cada período de estudo podem estar associados à sazonalidade, onde os baixos índices pluviométricos correspondem às maiores concentrações de cromo obtidas.

A avaliação do presente estudo visa contribuir e fornecer subsídios aos serviços de abastecimento de água e aos órgãos de vigilância em saúde do município, na avaliação da qualidade da água fornecida à população, bem como na proteção do aquífero.

Os resultados obtidos no presente estudo também reforçam a importância de se efetivar a monitoração constante da água para consumo humano na região de São José do Rio Preto, de forma a evitar a exposição da população a níveis elevados de cromo.

REFERÊNCIAS

- Freitas EC, Rocha O. Acute and chronic toxicity of chromium and cadmium to the tropical cladoceran *pseudosida ramosa* and the implications for ecotoxicological studies. *Environ Toxicol*. 2014;29(2):176-86. <https://dx.doi.org/10.1002/tox.20784>
- Pereira CD, Techy JG, Ganzarolli EM, Quináia SP. Chromium fractionation and speciation in natural waters. *J. Environ. Monit*. 2012;14(6):1559-64. <https://dx.doi.org/10.1039/C2EM10949B>

3. Linos A, Petralias A, Christophi CA, Christoforidou E, Kouroutou P, Stoltidis M et al. Oral ingestion of hexavalent chromium through drinking water and cancer mortality in an industrial area of Greece – an ecological study. *Environ Health*. 2011;10:50. <https://dx.doi.org/10.1186/1476-069X-10-50>
4. Food and Nutrition Board of the Institute of Medicine, Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes, Subcommittee on Interpretation and Uses of Dietary Reference Intakes, DRI Dietary Reference Intakes. Application in Dietary Assessment. Washington (DC): National Academy Press;2000. [acesso 2018 Abr 25]. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK222890/>
5. Ministério da Saúde (BR). Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União. Brasília, DF, [acesso 2018 Abr 25]. Disponível em: bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html
6. Official Journal of the European Communities. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. [acesso 2018 Abr 25]. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=EN>
7. Perloth NH, Castelo Branco CW. Current knowledge of environmental exposure in children during the sensitive developmental periods. *J Pediatr (Rio J)*. 2017;93(1):17-27. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jped.2016.07.002>
8. Ferguson A, Penney R, Solo-Gabriele H. A review of the field on children's exposure to environmental contaminants: A risk assessment approach. *Int J Environ Res Public Health*. 2017;14(3):pii:E265. <https://dx.doi.org/10.3390/ijerph14030265>
9. Kowalski KP, Nielsen SS, Jensen PE, Larsen TH, Terkelsen M, Bagge C et al. Feasibility of integration of an electro-dialytic process into soil remediation procedure for removal of copper, chromium and arsenic. International Conference Contaminated sites; 2015 may; Bratislava. [acesso 2018 Abr 25]. Disponível em: http://orbit.dtu.dk/files/112268031/Kowalski_ContSites_paper_release_1.pdf
10. Kaprara E, Kazakis N, Simeonidis K, Coles S, Zouboulis AI, Samaras P et al. Occurrence of Cr (VI) in drinking water of Greece and relation to the geological background. *J Hazard Mater*. (2015);281:2-11. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.084>
11. Izbicki JA, Wright M, Seymour WA, McCleskey RB, Fram MS, Belitz K et al. Cr (VI) occurrence and geochemistry in water from public-supply wells in California. *Appl Geochem*. 2015;63:203-17. <https://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.08.007>
12. Moraetis D, Nikolaidis NP, Karatzas GP, Dokou Z, Kalogerakis N, Winkel LHE et al. Origin and mobility of hexavalent chromium in North-Eastern Attica, Greece. *Appl Geochem*. 2012;27(6):1170-8. <https://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.03.005>
13. Gotkowitz MB, McLaughlin PI, Grande JD. Sources of naturally occurring chromium in bedrock aquifers underlying Madison, Wisconsin. Wisconsin Geological & Natural history survey; 2012. 17p. [acesso 2018 Abr 25]. Disponível em: <http://wgnhs.uwex.edu/pubs/wofr201208/>
14. Bertoloto R, Bourotte C, Hirata R, Marcolan L, Sracek O. Geochemistry of natural chromium occurrence in a sandstone aquifer in Bauru Basin, São Paulo State, Brazil. *Appl Geochem*. 2011;26(8):1353-63. <https://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.05.009>
15. Bourotte C, Bertoloto R, Almodovar ML, Hirata R. Natural occurrence of hexavalent chromium in a sedimentary aquifer in Urânia, State of São Paulo, Brazil. *An Acad Bras Ciênc*. 2009;81(2):227-42. <http://dx.doi.org/10.1590/S0001-37652009000200009>
16. Hirata R, Zoby JLG, Oliveira FR. Água subterrânea: reserva estratégica ou emergencial. In: Bicudo CEM, Tundisi JG, Scheuenstuhl, MCB, organizadores. Águas do Brasil: análises estratégicas. São Paulo (SP): Instituto de Botânica; 2010. 222 p. [acesso 2018 Abr 25]. Disponível em: <https://www.agrolink.com.br/downloads/%C3%A1gua%20subterr%C3%A2nea%20-%20reserva%20estrat%C3%A9gica%20ou%20emergencial.pdf>
17. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. Governo do Estado de São Paulo/Secretaria do Meio Ambiente. Qualidade das águas subterrâneas no Estado de São Paulo, 2013-2015. São Paulo;2016. [acesso 2018 Abr 25]. Disponível em: http://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/wp-content/uploads/sites/13/2013/11/Cetesb_QualidadeAguasSubterraneas2015_Web_20-07.pdf

18. São Paulo. Secretaria do Meio Ambiente, Instituto Geológico; Secretaria de Saneamento e Recursos Hídricos. Cadernos do Projeto Ambiental Estratégico Aquíferos, Número 4. Projeto São José do Rio Preto. Restrição e Controle de Uso de Água Subterrânea. São Paulo;2011. [acesso 2018 Abr 25]. Disponível em: <http://www.igeologico.sp.gov.br/downloads/livros/SJRP.pdf>
19. Carvalho AM. Modelagem numérica como ferramenta para a gestão das águas subterrâneas em São José do Rio Preto, SP [dissertação de mestrado]. São Paulo (SP): Universidade de São Paulo;2013. [acesso 2018 Abr 25]. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/44/44138/tde-25092014-101823/pt-br.php>
20. Long SE, Martin TD, Martin ER. Method 200.8 Determination of trace elements in waters and waste by inductively coupled plasma-mass spectrometry. Creed JT, Brockhoff CA, Martin TD. Revision 5.4; 1994. [acesso 2018 Abr 25]. Disponível em: [https://yosemite.epa.gov/oa/eab_web_docket.nsf/Attachments%20By%20ntFilingId/482881CDAF52A73985257D55005D9BEB/\\$FILE/EPA%20Method%20200.8%20\(00608866xB76D6\).pdf](https://yosemite.epa.gov/oa/eab_web_docket.nsf/Attachments%20By%20ntFilingId/482881CDAF52A73985257D55005D9BEB/$FILE/EPA%20Method%20200.8%20(00608866xB76D6).pdf)
21. Ellison SLR, Williams A, editors. Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 3.ed. Eurachem/CITAC;2012. [acesso 2018 Abr 25]. Disponível em: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf
22. Association of Official Agricultural Chemists - AOAC. Appendix F: guidelines for standard method performance requirements. AOAC International;2016. [acesso 2018 Abr 25]. Disponível em: http://www.eoma.aoac.org/app_f.pdf
23. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO. Escopo da acreditação – ABNT NBR ISO/IEC 17025 – Ensaio. Acreditação Nº CRL 0679. [acesso 2018 Abr 25]. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/laboratorios/rble/docs/CRL0679.pdf>
24. Bertolo RA, Marcolan LNO, Bourette CLM. Relações água-rocha e a hidrogeoquímica do cromo na água subterrânea de poços de monitoramento multiníveis de Urânia, SP, Brasil. *Geol USP Sér. Cient*, São Paulo. 2009;9(2):47-62. <http://dx.doi.org/10.5327/Z1519-874x2009000200003>
25. Economou-Eliopoulos M, Megremi I, Vasilatos C. Factors controlling the heterogeneous distribution of Cr (VI) in soil, plants and groundwater: Evidence from the Assopos basin, Greece. *Chem Erde*. 2011;71:39–52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemer.2011.01.001>
26. Kelepertzis E. Investigating the sources and potential health risks of environmental contaminants in soils and drinking waters from the rural clusters in Thiva area (Greece). *Ecotoxicol Environ Saf*. 2014;100:258-65. <https://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.09.030>
27. Ball JW, Izbicki JA. Occurrence of hexavalent chromium in ground water in the western Mojave Desert, California. *Appl Geochem*. 2004;19(7):1123-35. <https://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.01.011>
28. Gonzalez AR, Ndung'u K, Flegal AR. Natural occurrence of hexavalent chromium in the Aromas Red Sands Aquifer, California. *Environ Sci Technol*. 2005;39(15):5505-11. <https://dx.doi.org/10.1021/es048835n>
29. Devic G, Djordjevic D, Sakan S. Natural and anthropogenic factors affecting the groundwater quality in Serbia. *Sci Total Environ*. 2014;468-469:933-42. <https://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.011>
30. Gray DJ. Naturally occurring Cr⁶⁺ in shallow groundwaters of the Yilgarn Craton, Western Australia. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*. 2003;3(4):359-68. <https://dx.doi.org/10.1144/1467-7873/03-012>
31. Fantoni D, Brozzo G, Canepa M, Cipolli F, Marini L, Ottonello G, Zuccolini M. Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks. *Environ Geol*. 2002;42(8):871-82. <https://dx.doi.org/10.1007/s00254-002-0605-0>
32. Stefánsson A, Gunnarsson I, Kaasalainen H, Arnósson S. Chromium geochemistry and speciation in natural waters, Iceland. *Appl Geochem*. 2015;62:200-6. <https://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.07.007>
33. Coimbra CD, Carvalho G, Philippini H, Silva MFM, Neiva E. Determinação da concentração de metais traço em sedimentos do estuário do Rio Maracaípe – PE/Brasil. *Braz J Aquat Sci Technol*. 2015;19(2):58-75. <https://dx.doi.org/10.14210/bjast.v19n2.4863>
34. Centro Integrado de Informações Agrometeorológicas – CIIAGRO. Portal do Estado de São Paulo. Monitoramento climatológico: Início da Estação EMA: 08/03/2008 até 20/09/2017. Município: São José do Rio Preto. [acesso 2018 Abr 25]. Disponível em: http://www.udop.com.br/download/estatistica/economia_chuvas/2008a2017_historico_sjose_rio_preto.pdf