



# Concentrações de nitrato em águas de abastecimento público de 88 municípios da Rede Regional de Atenção à Saúde 13 do estado de São Paulo, Brasil

## Concentrations of nitrate in the public water supply of 88 municipalities of the Regional Health Care Network 13 of the São Paulo State, Brazil

RIALA6/1765

Sergio DOVIDAUSKAS\*, Isaura Akemi OKADA, Maria Helena IHA, Álvaro Gennari CAVALLINI

\*Endereço para correspondência: Núcleo de Ciências Químicas e Bromatológicas, Centro de Laboratório Regional Instituto Adolfo Lutz de Ribeirão Preto VI. Rua Minas nº 877, Ribeirão Preto, SP, Brasil, CEP: 14085-410. Tel: 16 3625 5046. E-mail: [sergio.dovidauskas@ial.sp.gov.br](mailto:sergio.dovidauskas@ial.sp.gov.br)

Recebido: 19.03.2018 - Aceito para publicação: 28.12.2018

### RESUMO

Este trabalho apresenta as concentrações de nitrato e suas correlações com as demais variáveis obtidas da análise de 21 parâmetros físico-químicos em 4.347 amostras de águas de abastecimento público de 88 municípios da região nordeste do Estado de São Paulo, Brasil. Os parâmetros analisados foram temperatura, pH, cloro residual livre, cor aparente, turbidez, condutividade e concentrações de lítio, sódio, amônio, potássio, cálcio, magnésio, fluoreto, clorito, bromato, cloreto, brometo, clorato, nitrato, fosfato e sulfato. Análises de componentes principais, incluindo-se as variáveis condutividade e concentrações de nitrato, cloreto, cálcio e magnésio na água, indicaram um grupo de 15 municípios com concentrações relevantes de nitrato. Foi realizada a análise univariada, e foi sugerido o estabelecimento de estratégias no gerenciamento inicial de contaminações de águas subterrâneas. No planejamento de ações entre os diversos atores envolvidos com a gestão da água subterrânea destinada ao consumo humano da região e no monitoramento de sua qualidade, devem ser considerados os níveis de nitrato, assim como os perfis físico-químicos das águas e a complexidade dos sistemas de abastecimento. Estas ações incluem procedimentos para investigar e mitigar contaminações, para garantir a potabilidade da água consumida pela população.

**Palavras-chave.** nitrato, água potável, vigilância sanitária, análise de componentes principais.

### ABSTRACT

This paper presents the nitrate concentrations and their correlations with other variables obtained by analyzing 21 physical-chemical parameters in 4,347 samples from public water supply of 88 municipalities in the northeast region of the State of São Paulo, Brazil. The analyzed parameters were temperature, pH, free residual chlorine, apparent color, turbidity, conductivity, and concentrations of lithium, sodium, ammonium, potassium, calcium, magnesium, fluoride, chlorite, bromate, chloride, bromide, chlorate, nitrate, phosphate, and sulfate. The principal component analysis, involving the conductivity and the concentrations of nitrate, chloride, calcium, and magnesium, showed a group of 15 municipalities with relevant concentrations of nitrate. As for the univariate analysis it is suggested to apply strategies in the initial management of groundwater contaminations. It has been suggested to plan the actions among the various actors involved in the management of groundwater, which is intended for human consumption in the region, and for its quality monitoring. It has to consider not only the nitrate levels but also the water physical-chemical profiles and the complexity of the supply systems. These actions include the contaminants investigation and mitigation for ensuring the potability of the water consumed by the population.

**Keywords.** nitrate, drinking water, sanitary surveillance, principal component analysis.

## INTRODUÇÃO

O acesso à água potável é um direito humano e um dos principais fatores para o desenvolvimento de uma política eficiente de proteção à saúde<sup>1</sup>. Neste sentido, o Programa Nacional de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Vigiagua)<sup>2</sup> desenvolve ações de vigilância que garantam à população o acesso à água em quantidade suficiente e qualidade compatível com o padrão de potabilidade estabelecido na legislação vigente<sup>3</sup>. Entre estas ações estão o monitoramento contínuo da qualidade da água e a avaliação sistemática das informações obtidas.

No Estado de São Paulo, o monitoramento e a avaliação da qualidade da água são realizados por meio do Programa de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Proagua)<sup>4</sup>, que inclui as análises de oito parâmetros: temperatura, pH, cloro residual livre (CRL), cor aparente, turbidez, concentração de fluoreto, coliformes totais e *Escherichia coli*. No Proagua, as amostras são coletadas por agentes das Vigilâncias Sanitárias Municipais (VISA-M), que realizam também as medidas de temperatura, pH e CRL no momento da coleta. As amostras são então encaminhadas a laboratórios onde os demais parâmetros são analisados.

Em particular, neste Estado existe preocupação com relação à presença de nitrato em águas de abastecimento, uma vez que contaminações de mananciais subterrâneos tem sido reportadas, como as ocorridas nos municípios de Marília<sup>5</sup>, Presidente Prudente<sup>6</sup>, Monte Azul Paulista<sup>7</sup> e Severínia<sup>8,9</sup>. O interesse da Saúde Pública frente à presença deste íon em águas destinadas ao consumo humano deve-se à ocorrência de metemoglobinemia em crianças até três meses de idade (“síndrome do bebê azul”): segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS)<sup>1</sup>, estudos epidemiológicos não reportaram metemoglobinemia em áreas em que a água potável continha menos do que 50 mg L<sup>-1</sup> de nitrato, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (ou 11 mg L<sup>-1</sup>, se expresso como nitrogênio-nitrato, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). A legislação brasileira vigente<sup>3</sup> estabelece que o valor máximo permitido (VMP) de nitrogênio-nitrato em águas destinadas ao consumo humano é 10 mg L<sup>-1</sup> (neste trabalho, as concentrações de nitrato serão expressas em nitrogênio-nitrato).

É preciso ressaltar que a ingestão de nitrato não ocorre somente por meio da água, mas também pelo consumo de vegetais e carnes, sendo que, em

seres humanos, cerca de 25% do nitrato ingerido é recirculado na saliva e, dessa fração, 20% é convertido a nitrito pela ação de bactérias presentes na boca. Esta transformação nitrato-nitrito promovida por bactérias não ocorre significativamente no estômago, exceto em indivíduos com baixa acidez gástrica ou com infecções gastrointestinais. No sangue, a maior parte do nitrito gerado no organismo e daquele que foi ingerido diretamente a partir dos alimentos e da água, é oxidado a nitrato, mas uma parte pode reagir com a hemoglobina. Dessa maneira, a metemoglobinemia é consequência da reação de nitrito com a hemoglobina nas células vermelhas do sangue, produzindo a metemoglobina que se liga fortemente ao oxigênio sem o liberar posteriormente, prejudicando, assim, o seu transporte. Altos níveis de metemoglobina (maiores que 10%) podem ocasionar cianose: o risco é maior para as crianças até três meses de idade, uma vez que o sistema enzimático para o reparo metemoglobina-hemoglobina (metemoglobina redutase dependente de NADH) ainda está em formação e é alta a relação entre a ingestão de água e o peso corpóreo<sup>10</sup>.

Além da ocorrência de metemoglobinemia, também tem sido investigada uma possível correlação positiva entre risco de ocorrência de câncer e a ingestão de quantidades elevadas de nitrato/nitrito e de compostos nitrosáveis (como as aminas secundárias). A reação de nitrito com estes compostos poderia formar substâncias carcinogênicas<sup>10</sup>.

Neste contexto, e visando uma descrição mais detalhada da qualidade das águas de abastecimento público da região nordeste do Estado de São Paulo (Brasil), um estudo envolveu 88 municípios dos quatro departamentos Regionais de Saúde (Araraquara, Barretos, Franca e Ribeirão Preto) que fazem parte da Rede Regional de Atenção à Saúde 13. A estes departamentos estão vinculados os respectivos Grupos de Vigilância Sanitária que coordenam as ações das VISA-M, que são as responsáveis pelo encaminhamento periódico de amostras de águas para análise neste laboratório, após as medidas de pH, CRL e temperatura. No estudo, ampliou-se para 23 o número de parâmetros investigados pelo Proagua: além dos oito citados, durante um ano foram realizadas também medidas de condutividade e determinações das concentrações dos íons lítio, sódio, amônio, potássio, cálcio, magnésio, clorito, bromato, cloreto, brometo, clorato, nitrato, fosfato e sulfato. Os resultados das análises de

componentes principais (ACP) e de agrupamento hierárquico (AHA), considerando 12 variáveis físico-químicas, mostraram que os 88 municípios poderiam ser divididos em seis grupos, de acordo com as variáveis proeminentes que apresentavam: além de um grupo de um único elemento (o município de Ibitinga, cujas águas de abastecimento apresentaram um perfil físico-químico singular na região)<sup>11</sup>, observaram-se os grupos “típico” (este grupo não apresentou variáveis proeminentes no modelo utilizado), “lítio e sódio” (concentrações de lítio e sódio como variáveis proeminentes), “cloreto” (concentração de cloreto como variável proeminente), “sulfato” (concentração de sulfato como variável proeminente) e “nitrato” (concentração de nitrato como variável proeminente)<sup>12</sup>. O presente trabalho focaliza a atenção sobre as águas de abastecimento dos municípios deste último grupo (o “grupo do nitrato”), discutindo-as detalhadamente. Até o nosso conhecimento, essa discussão abrangente, que inclui a análise de componentes principais, é inédita para a região nordeste do Estado de São Paulo.

## MATERIAL E MÉTODOS

Objetivando investigar possíveis variações sazonais, a coleta e análise das amostras procurou abranger um período de baixa ocorrência de chuvas (seca, maio a outubro de 2015) e o período imediatamente posterior, historicamente de maiores precipitações de água (chuvas, novembro de 2015 a abril de 2016), totalizando 12 meses de aquisição de dados. Uma vez que as VISA-M são as responsáveis não somente pela coleta das amostras, mas também pelos planos de amostragem, procurou-se não interferir nestes planos. Embora no período total (maio/2015 a abril/2016) tenham sido recebidas, em nosso laboratório, 7.587 amostras do Proagua oriundas de 88 municípios, apenas 4.347 amostras puderam ser analisadas neste estudo em virtude do tempo requerido para cada análise cromatográfica (aproximadamente 38 minutos). Assim, foi necessário realizar uma segunda amostragem sobre as amostras recebidas das VISA-M, observando-se algumas condições: (i) dois foi o número mínimo de amostras por coleta por município; (ii) procurou-se manter uma relação mínima de 1/10.000 entre o número de amostras por mês e o número de habitantes do município; (iii) sempre que possível, amostras foram selecionadas de locais distantes entre si. As 4.347 amostras

analisadas dos 88 municípios envolvidos correspondem aproximadamente a uma população de três milhões de habitantes.

Os reagentes utilizados nas análises de laboratório eram de grau analítico (marcas Sigma-Aldrich<sup>®</sup> e Merck<sup>®</sup>). Na preparação das soluções aquosas utilizou-se água tipo I (sistema de purificação marca Millipore<sup>®</sup>, modelo Milli-Q Direct 8).

A cromatografia dos ânions (F<sup>-</sup>, ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) foi realizada em equipamento marca Metrohm<sup>®</sup> modelo 930 Compact IC Flex Oven/SeS/PP/Deg (condições: eluente, solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 3,6 mmol/L; supressor, solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100 mmol/L; vazão, 0,8 mL/min; temperatura 45°C; coluna marca Metrohm<sup>®</sup> modelo Metrosep A Supp 7 250/4.0). A cromatografia dos cátions (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) foi realizada em equipamento marca Metrohm<sup>®</sup> modelo 930 Compact IC Flex Deg (condições: eluente, solução de HNO<sub>3</sub> 1,7 mmol/L contendo 0,7 mmol/L de ácido dipicolínico; vazão, 0,9 mL/min; temperatura ambiente; coluna marca Metrohm<sup>®</sup> modelo Metrosep C4 150/4.0). As amostras foram filtradas em filtros 0,45 µm antes da análise cromatográfica. As demais medidas de laboratório foram realizadas nos seguintes equipamentos: cor aparente, equipamento marca Merck<sup>®</sup>, modelo Spectroquant Nova 400; turbidez, equipamento marca Micronal<sup>®</sup>, modelo B250; condutividade, equipamento marca Metrohm<sup>®</sup>, modelo 912.

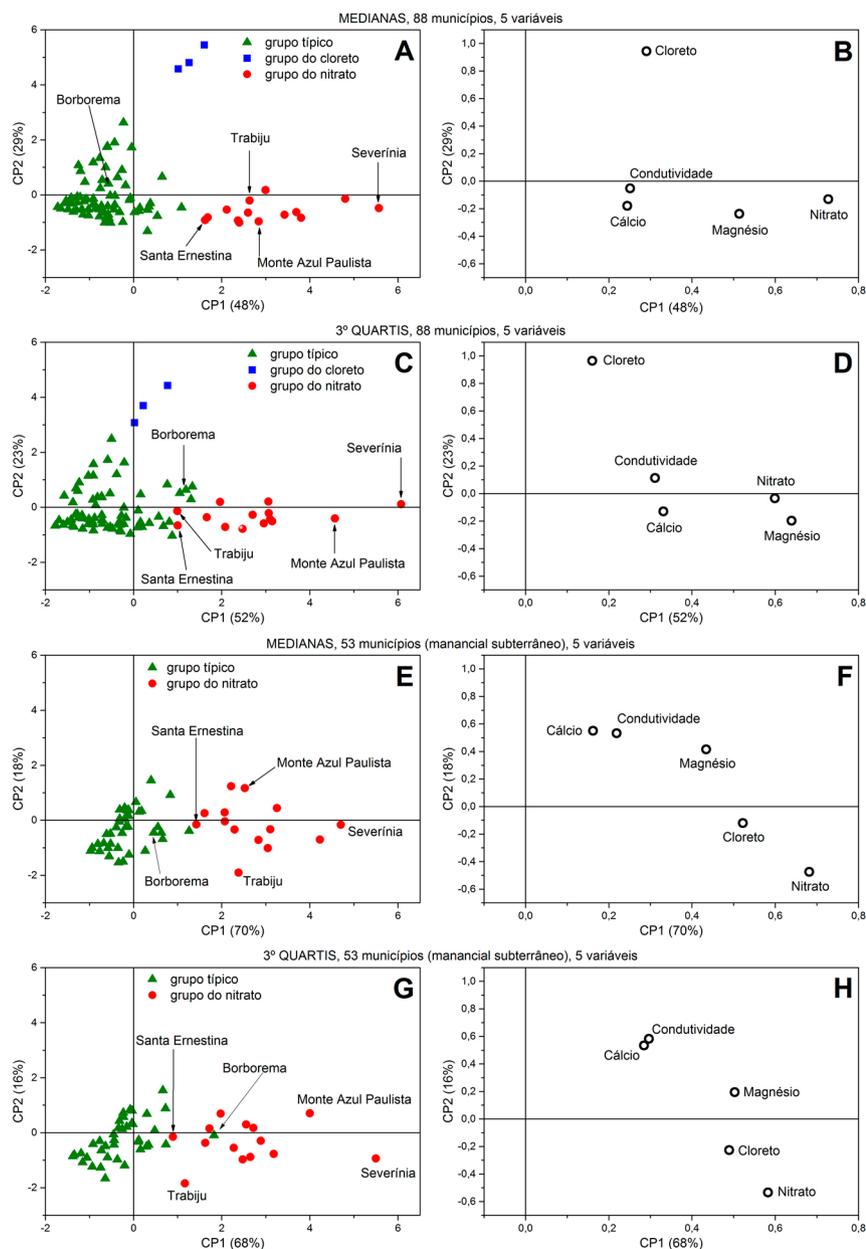
No tratamento e análise dos dados foram utilizados os softwares *Microsoft Excel*<sup>®</sup> 2013, *Origin*<sup>®</sup> 9.1Pro e *The Unscrambler*<sup>®</sup> X 10.3. Nos testes de hipóteses Kolmogorov-Smirnov, Shapiro-Wilk e Mann-Whitney utilizaram-se níveis de significância iguais a 0,05. Como parte do pré-tratamento para a análise multivariada, o número de amostras foi reduzido representando-se cada município pela respectiva série de medianas ou terceiros quartis nas 21 variáveis físico-químicas medidas para as amostras de água. Assim, a matriz de dados inicial 4.347 x 21 foi transformada em uma matriz 88 x 21 (88 municípios x 21 medianas ou terceiros quartis em cada variável).

## RESULTADOS

Resultados obtidos em estudo anterior<sup>12</sup> mostraram que a ACP de 88 municípios da região nordeste do Estado de São Paulo, representados pela série de medianas em cinco variáveis das suas águas de abastecimento (cálcio, cloreto,

condutividade, magnésio e nitrato), produziu um gráfico de escores em que um grupo de 14 municípios se estendeu ao longo da primeira componente principal (CP1, **Figura 1A**), fortemente influenciada pelas concentrações de nitrato e magnésio, conforme indica o gráfico de pesos na **Figura 1B** – este grupo foi denominado “grupo do nitrato”. Em adição, na **Figura 1A** pôde ser observada a formação de dois outros

grupos: um pequeno, de três elementos, em que cloreto foi a variável proeminente (“grupo do cloreto”), e o grupo maior, de 71 elementos, que não apresentaram variáveis proeminentes neste modelo (“grupo típico”). Na **Figura 1A** também estão destacados cinco municípios que serão discutidos com mais detalhes adiante, em virtude de seu comportamento frente a outras ACP realizadas (**Figuras 1C a 1H**).



**Figura 1.** Análises de componentes principais: A e B são os gráficos de escores e de pesos, respectivamente, da análise de 88 amostras (municípios) e 5 variáveis (medias); C e D são os gráficos de escores e de pesos, respectivamente, da análise de 88 amostras (municípios) e 5 variáveis (terceiros quartis); E e F são os gráficos de escores e de pesos, respectivamente, da análise de 53 amostras (municípios que utilizam apenas manancial subterrâneo) e 5 variáveis (medias); G e H são os gráficos de escores e de pesos, respectivamente, da análise de 53 amostras (municípios que utilizam apenas manancial subterrâneo) e 5 variáveis (terceiros quartis)

Tanto para o conjunto total de 4.347 amostras de águas analisadas, quanto para um conjunto incluindo apenas aquelas oriundas de manancial subterrâneo (2.247 amostras de 53 municípios), os dados para as cinco variáveis indicadas na **Figura 1B** (nitrato, cálcio, magnésio, cloreto e condutividade) não apresentaram distribuições de Gauss pelo teste de Kolmogorov-Smirnov. No presente trabalho, este mesmo teste foi aplicado para as distribuições das concentrações de nitrato

nas águas de cada um dos municípios indicados na **Tabela 1**, que inclui Borborema e os 14 municípios do “grupo do nitrato” da **Figura 1A**. A inclusão de Borborema junto aos municípios do “grupo do nitrato” deve-se a sua posição na **Figura 1G**, que será discutida mais adiante. Dos dados exibidos na **Tabela 1**, não apresentaram distribuições de Gauss as concentrações de nitrato obtidas em um ano nas águas dos municípios de Altair, Borborema, Cajobi, Monte Azul Paulista, Severínia e Taquaral.

**Tabela 1.** Medianas e terceiros quartis de cinco variáveis (cálcio, magnésio, cloreto, nitrato e condutividade) dos municípios do grupo do nitrato<sup>12</sup> e de Borborema

Município	Nº hab. (a)	Medianas					Terceiros quartis				
		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cond	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cond
1 Altair	3815	28,0	5,16	6,65	5,15	208,3	28,4	5,22	7,15	5,21	218,4
2 Borborema	14529	5,34	1,23	3,71	0,86	281,6	8,15	2,08	5,82	3,39	408,7
3 Cajobi	9768	16,3	4,26	3,26	3,18	232,8	31,9	6,77	4,06	3,57	242,1
4 Când.Rodrigues <sup>(b)</sup>	2668	18,1	9,27	3,31	1,01	237,7	18,3	9,44	3,54	1,05	238,9
5 Dobrada <sup>(b)</sup>	7939	19,7	3,92	3,95	4,74	187,3	21,9	4,85	4,53	5,41	196,5
6 Igarapava <sup>(b)</sup>	27952	17,0	5,99	3,75	2,04	163,7	17,2	6,07	4,30	2,33	169,3
7 Mte. Az. Paulista	18931	30,8	7,39	3,63	1,87	253,3	37,5	9,85	6,40	4,06	299,5
8 Santa Ernestina <sup>(b)</sup>	5568	20,1	4,18	1,95	2,18	166,4	20,5	4,21	2,12	2,21	173,5
9 Severínia	15501	26,8	7,50	6,56	5,21	251,7	37,9	8,47	8,78	8,80	281,0
10 Taiapu <sup>(b)</sup>	5894	16,4	4,58	3,56	4,19	211,3	20,3	5,61	4,00	5,72	221,3
11 Taiuva <sup>(b)</sup>	5447	18,3	5,93	2,66	1,56	174,1	21,1	7,26	3,26	2,06	193,9
12 Taquaral	2726	22,5	6,01	2,87	2,25	193,3	26,5	6,95	5,81	4,04	217,2
13 Terra Roxa <sup>(b)</sup>	8505	19,5	5,19	6,35	2,99	203,6	19,7	5,23	6,51	3,15	208,2
14 Trabiju <sup>(b)</sup>	1544	7,0	3,09	4,02	4,24	93,7	7,1	3,13	4,06	4,26	95,1
15 Vista A. do Alto <sup>(b)</sup>	6886	24,4	7,91	4,49	3,12	222,5	24,9	8,09	4,69	3,29	244,6

(a) O número de habitantes de cada município foi obtido no censo 2010 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística ([www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br))

(b) municípios cujas águas de abastecimento apresentaram concentrações de nitrato com distribuição de Gauss

Considerando inicialmente que os dados das 4.347 amostras não apresentavam distribuições de Gauss, o cálculo dos coeficientes de correlação de Spearman ( $r_s$ ) para as cinco variáveis físico-químicas da **Figura 1B** indicou que as correlações mais significativas das concentrações de nitrato ocorriam com as concentrações de magnésio e cloreto (segunda coluna da **Tabela 2**). Contudo, a ACP das **Figuras 1A e 1B** e de análises de estudos anteriores<sup>9</sup> indicaram correlação significativa também com os valores de condutividade e com as concentrações de cálcio. De fato, se calcularmos os coeficientes de correlação linear ( $r$ ) para as mesmas variáveis ( $n = 4.347$ ), verifica-se um aumento nos valores para as correlações do nitrato com cálcio, magnésio e condutividade, mas uma diminuição na correlação com o cloreto (terceira coluna da **Tabela 2**). Neste último caso, o baixo valor da correlação nitrato/cloreto pode ser atribuída, pelo menos em parte, a influência de amostras oriundas de mananciais superficiais. Para eliminar essa influência, recalcularam-se  $r_s$  e  $r$  para amostras de águas oriundas apenas de manancial subterrâneo, uma vez que a presença de nitrato é particularmente importante neste tipo de manancial<sup>10</sup>. Assim, para as 2.247 amostras de 53 municípios, os coeficientes de correlação de Spearman aumentaram para nitrato/magnésio, nitrato/cloreto e nitrato/condutividade em relação aos calculados para  $n$  igual a 4.347, mas o valor de  $r_s$  para nitrato/cálcio diminuiu (quarta coluna da **Tabela 2**); em contrapartida, os valores dos coeficientes de correlação linear entre nitrato/cálcio e nitrato/magnésio apresentaram apenas pequenas variações em relação aos valores calculados para  $n$  igual a 4.347, mas os valores de  $r$  entre nitrato/condutividade e entre nitrato/cloreto aumentaram (última coluna da **Tabela 2**); em particular, cite-se que o valor de  $r$  para nitrato/cloreto (igual a 0,806) é próximo ao valor que a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb) informa para a mesma correlação no Aquífero Bauru (igual a 0,91)<sup>13</sup>, que é um dos aquíferos utilizados para o abastecimento da região. Dessa maneira, considerando os valores obtidos para as correlações, principalmente para nitrato/cálcio, resolveu-se utilizar o coeficiente

linear  $r$  nas considerações seguintes visto que essa expressão de correlação está mais ajustada ao que se observou nas ACP realizadas e em dados da Cetesb, com a ressalva de que os valores das variáveis podem não apresentar distribuições de Gauss.

**Tabela 2.** Valores dos coeficientes de correlação de Spearman ( $r_s$ ) e linear ( $r$ ) das concentrações de nitrato com os valores de condutividade e com as concentrações de cálcio, magnésio e cloreto

Variável	Coeficientes de correlação com a concentração de nitrato			
	Total de amostras <sup>a</sup> (n <sup>b</sup> = 4.347)		Manancial subterrâneo (n = 2.247)	
	$r_s$	$r$	$r_s$	$r$
Cálcio	0,103	0,337	0,065	0,336
Magnésio	0,378	0,586	0,455	0,600
Cloreto	0,474	0,208	0,707	0,806
Condutividade	0,165	0,273	0,213	0,379

a) Amostras de mananciais subterrâneo e superficial;

b)  $n$  = número de amostras

No intuito de verificar se as distribuições dos dados diferiam nos dois semestres de aquisição de dados (seca e chuvas), realizou-se o teste de Mann-Whitney para as cinco variáveis citadas no parágrafo anterior em três situações: (i) considerando o total de 4.347 amostras, constatou-se que apenas as concentrações de cloreto tinham distribuições significativamente diferentes, com o segundo semestre (chuvas) apresentando maiores valores de primeiro quartil, mediana, terceiro quartil e de valor máximo; (ii) considerando apenas as 2.247 amostras de manancial subterrâneo envolvendo 53 municípios, as cinco variáveis não apresentaram distribuições significativamente diferentes entre os dois semestres (registre-se que, realizando o mesmo teste nessas cinco variáveis considerando as 2.100 amostras de manancial superficial, observou-se novamente que apenas cloreto apresentou distribuições significativamente diferentes entre os dois semestres, com o segundo semestre (chuvas) apresentando maiores valores de mínimo, primeiro

quartil, mediana, terceiro quartil e de valor máximo); (iii) considerando separadamente as amostras de Monte Azul Paulista e Severínia, dois municípios com reconhecida contaminação do manancial subterrâneo por nitrato<sup>7,9</sup>, nenhuma das cinco variáveis apresentou distribuições significativamente diferentes entre os dois semestres.

Como uma alternativa a descrição dos municípios pelas respectivas séries de uma das medidas de tendência central (medianas em cada uma das cinco variáveis, mostrada nas **Figuras 1A e 1B**), neste estudo resolveu-se descrevê-los pelas respectivas séries de terceiros quartis, de modo similar ao realizado pela Cetesb na descrição da evolução da qualidade dos aquíferos<sup>13</sup>. Dessa maneira, procurou-se identificar alguma tendência para valores maiores de concentrações de nitrato tendo-se em mente que, conforme o mesmo estudo citado<sup>12</sup>, o 3º quartil das concentrações de nitrato do total de 4.347 amostras analisadas foi igual a 1,07 mg L<sup>-1</sup>, ou seja, 75% de todas as amostras analisadas apresentaram concentrações de nitrato menores ou iguais a 1,07 mg L<sup>-1</sup>. Assim, a **Figura 1C** exibe a ACP dos 88 municípios representados pelas respectivas séries de terceiros quartis nas cinco variáveis: neste caso, enquanto o município de Severínia permanece como o município de maior escore em CP1, Monte Azul Paulista desloca-se de uma posição central no “grupo do nitrato” obtida na ACP anterior (**Figura 1A**), para a posição correspondente ao segundo maior escore na mesma componente principal (CP1). Por outro lado, os municípios de Santa Ernestina e Trabiju do grupo do nitrato deslocam-se em sentido contrário, aproximando-se do grupo típico, enquanto Borborema parte aproximadamente do centro do grupo típico na parte negativa de CP1 (**Figura 1A**) para a periferia, no sentido positivo de CP1 e em direção ao grupo do nitrato. No que diz respeito aos pesos das variáveis nessa componente principal, a mudança da representação dos municípios de medianas (**Figura 1B**) para terceiros quartis (**Figura 1D**) provocou um aumento no peso da variável magnésio e um aumento na sua correlação  $r$  com a variável nitrato (de 0,58 a 0,64), enquanto os pesos das variáveis cloreto e nitrato diminuíram e os pesos das variáveis cálcio e condutividade sofreram um discreto aumento. Estes fatos estão de acordo com estudos anteriores envolvendo as águas

subterrâneas de Monte Azul Paulista<sup>14</sup> e Severínia<sup>9</sup> nos quais observou-se que a concentração de magnésio é uma variável importante na descrição dos níveis de nitrato em mananciais subterrâneos sofrendo contaminação.

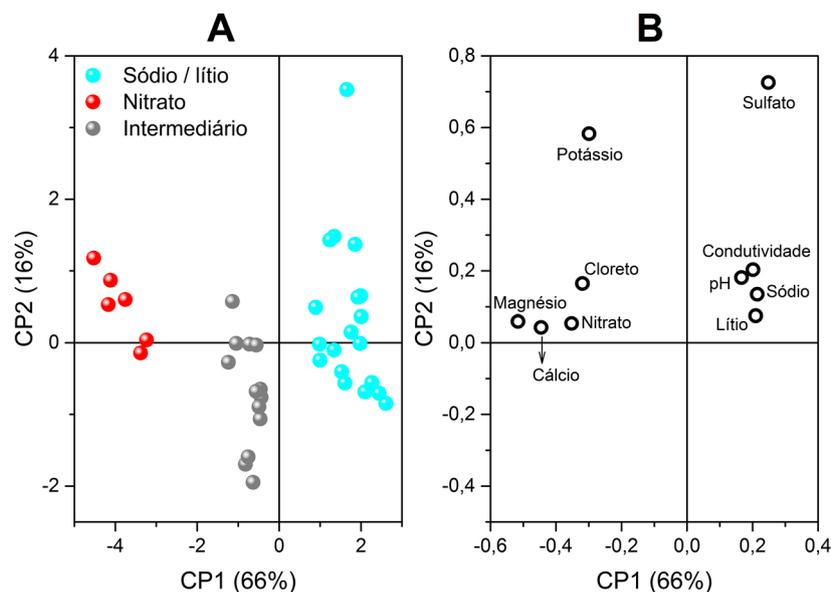
De modo geral, a poluição é particularmente importante no caso de mananciais subterrâneos: devido à lentidão da recarga com água não contaminada, um corpo de água subterrânea pode permanecer poluído por décadas<sup>10,15</sup>. Tendo isso em vista, resolveu-se estudar o grupo do nitrato dentro do conjunto de 53 municípios da região que fazem uso principalmente deste tipo de manancial e a **Figura 1E** exibe a ACP deste conjunto, cada município sendo representado pelas medianas nas mesmas cinco variáveis (condutividade e concentrações de cloreto, cálcio, magnésio e nitrato): pode ser observado que as distribuições dos grupos típico e nitrato é semelhante à da **Figura 1A**, mas o grupo do cloreto está ausente. Este grupo era formado por três municípios (Jaboticabal, Porto Ferreira e Santa Rita do Passa Quatro) que utilizam principalmente manancial superficial para o abastecimento e que, portanto, não foram incluídos na análise da **Figura 1E**. A **Figura 1F** exibe o respectivo gráfico de pesos. Neste gráfico pode-se observar uma mudança de posição da variável cloreto: enquanto as **Figuras 1B e 1D** indicam que essa variável é particularmente importante na definição da segunda componente principal (CP2), a **Figura 1F** mostra que, no modelo envolvendo apenas municípios de manancial subterrâneo, cloreto tem pouca importância em CP2 mas, em contrapartida, seu peso em CP1 torna-se o segundo maior, menor apenas que o peso da variável nitrato: neste modelo, essas duas variáveis estão positiva e fortemente correlacionadas ( $r = 0,86$ ). No que diz respeito ao magnésio, sua correlação com o nitrato neste modelo ( $r = 0,59$ ) é similar à respectiva correlação no modelo ilustrado pelas **Figuras 1A e 1B** (séries de medianas de 88 municípios,  $r = 0,58$ ).

Na **Figura 1G** observamos o gráfico de escores da ACP dos 53 municípios de manancial subterrâneo, agora representados pelas respectivas séries de terceiros quartis. Constata-se um gráfico semelhante ao da **Figura 1C** (sem a presença do grupo do cloreto), com Severínia e Monte Azul Paulista possuindo os maiores escores na CP1, no sentido

em que os pesos das variáveis nitrato, magnésio e cloreto são os maiores (**Figura 1H**); Santa Ernestina tende ao grupo típico, enquanto Trabiju ocupa uma posição intermediária entre os dois grupos (típico e nitrato); Borborema, neste modelo, pertence ao grupo do nitrato. O respectivo gráfico de pesos (**Figura 1H**) indica que permanecem significativas as correlações entre nitrato e cloreto ( $r = 0,82$ ) e entre nitrato e magnésio ( $r = 0,63$ ). A **Tabela 1** exhibe as medianas e terceiros quartis de Borborema e dos municípios do grupo do nitrato para as cinco variáveis consideradas nos quatro modelos exibidos na **Figura 1**. Os 15 municípios da Tabela utilizam manancial subterrâneo para o abastecimento e representam apenas 4,6% da população total dos 88 municípios investigados.

Em estudo anterior<sup>12</sup>, o município de Borborema foi classificado em um grupo cujas variáveis proeminentes eram lítio e sódio. Assim, no intuito de investigar o deslocamento deste município observado principalmente entre as **Figuras 1E e 1G**, realizou-se uma ACP das 38 amostras de Borborema envolvendo tanto as variáveis correlacionadas com a concentração de nitrato (cálcio, magnésio, cloreto e condutividade) como aquelas correlacionadas com a concentração de lítio (sódio, potássio, sulfato, pH e condutividade)<sup>12</sup>, ou seja, a ACP envolveu 38 amostras e 10 variáveis. Pôde ser observada a formação de três

grupos distintos no gráfico de escores (**Figura 2A**): (i) um grupo de seis amostras situa-se à esquerda do gráfico no sentido das variáveis nitrato, cloreto, cálcio e magnésio, conforme indica o gráfico de pesos (**Figura 2B**), e caracterizam-se principalmente por concentrações de nitrato mais elevadas, entre 6,51 e 7,86 mg L<sup>-1</sup> (ou seja, concentrações acima do valor de prevenção estabelecido pela Cetesb), e concentrações relativamente baixas de sódio (entre 13,4 e 15,1 mg L<sup>-1</sup>) e de lítio (entre um valor abaixo do limite de detecção do método<sup>11</sup>, igual a 0,002 mg L<sup>-1</sup>, e um valor máximo de 0,003 mg L<sup>-1</sup>); (ii) um segundo grupo de 19 amostras situa-se em lado oposto ao grupo anterior (**Figura 2A**), no sentido das variáveis sódio, lítio, pH e condutividade (**Figura 2B**), caracterizando-se principalmente pelas baixas concentrações de nitrato (valor máximo igual a 0,44 mg L<sup>-1</sup>), e teores de sódio e lítio mais elevados (entre 78,3 e 105,5 mg L<sup>-1</sup>, e entre 0,003 e 0,013 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente); (iii) um terceiro grupo de amostras ocorre em uma posição intermediária, caracterizado por concentrações intermediárias entre aquelas observadas nos dois grupos anteriores (nitrato, 1,29 a 5,24 mg L<sup>-1</sup>; sódio, 7,1 a 44,1 mg L<sup>-1</sup>; lítio, valor máximo igual a 0,005 mg L<sup>-1</sup>). A formação destes três grupos também foi observada na análise hierárquica de agrupamentos pelo método Ward.



**Figura 2.** Análises de componentes principais de 38 amostras de água de abastecimento público do município de Borborema, em 10 variáveis. A) Gráfico de escores. B) Gráfico de pesos

Focalizando apenas na concentração de nitrato, a **Tabela 3** exibe resumos numéricos das distribuições das concentrações de nitrato obtidas para os 15 municípios da **Tabela 1**. Embora com conteúdo menor de informações, este tipo de tabela pode ser interessante para o diagnóstico de possíveis contaminações por nitrato em águas de abastecimento, tendo em vista que as VISA-M / Laboratórios podem optar por essa abordagem no caso da impossibilidade da determinação simultânea de diversos parâmetros e considerando que concentrações de nitrato podem ser determinadas em ensaios simples de espectrofotometria na

região do ultravioleta<sup>16</sup>. Assim, observa-se nessa **Tabela** que duas concentrações, especificamente em Severínia e Monte Azul Paulista, estão acima do VMP (10 mg L<sup>-1</sup>), e outras 13 apresentam valores entre 5 e 10 mg L<sup>-1</sup>. No que diz respeito às dispersões dos dados representadas pelo intervalo interquartil, constata-se que os resultados de Trabiju e Santa Ernestina possuem apenas pequena variação quando comparados aos resultados de Borborema, por exemplo, como constatado na análise multivariada das **Figuras 1E** (modelo baseado em medianas) e 1G (modelo baseado em terceiros quartis).

**Tabela 3.** Descrição das distribuições das concentrações de nitrato dos 15 municípios do grupo do nitrato, dispostos em ordem decrescente de intervalo interquartil

Município	n <sup>(a)</sup>	mgN-N <sub>3</sub> O L <sup>-1</sup>					
		Mínimo	1º Quartil	Mediana	3º Quartil	Máximo	Interq <sup>(b)</sup>
Severínia	60	0,34	2,63	5,21	8,80	20,0	6,17
Altair	33	0,26	0,32	5,15	5,21	5,26	4,89
Taiacu	33	0,43	1,88	4,19	5,72	7,62	3,84
Borborema	38	< LD <sup>(c)</sup>	< LD <sup>(c)</sup>	0,86	3,39	7,86	3,36
Mte. Az. Paulista	76	0,56	1,17	1,87	4,06	12,7	2,89
Cajobi	25	0,68	0,75	3,18	3,57	3,72	2,82
Taquaral	36	1,33	1,64	2,25	4,04	8,32	2,40
Dobrada	28	0,31	3,27	4,74	5,41	7,61	2,14
Taiuva	32	0,8	1,1	1,56	2,06	6,25	0,96
Vista A. do Alto	34	0,76	2,66	3,12	3,29	7,52	0,63
Igarapava	57	1,77	1,93	2,04	2,33	2,62	0,40
Terra Roxa	30	2,91	2,94	2,99	3,15	3,24	0,21
Santa Ernestina	30	0,05	2,09	2,18	2,21	2,35	0,12
Când. Rodrigues	26	0,97	0,98	1,01	1,05	1,06	0,07
Trabiju	31	4,14	4,2	4,24	4,26	4,31	0,06

(a) n = número de amostras analisadas; (b) Interq = intervalo interquartil; (c) < LD significa “menor que o limite de detecção” (LD = 0,05 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>)<sup>11</sup>

## DISCUSSÃO

Comparando os coeficientes de correlação linear positivos indicados na **Tabela 2**, constata-se que a ocorrência do contaminante nitrato em águas subterrâneas está associada a valores maiores de condutividade e, principalmente, à presença de cloreto. Correlações elevadas entre nitrato e cloreto em amostras de águas do Aquífero Bauru foram reportadas pela Cetesb, e as concentrações elevadas foram atribuídas à atividade antrópica<sup>13</sup>. As correlações nitrato/cálcio e nitrato/magnésio sugerem que a contaminação é favorecida em determinados tipos de solo/manancial<sup>15</sup>.

As distribuições obtidas dos dados no âmbito regional das cinco variáveis (nitrato e as correlacionadas cloreto, cálcio, magnésio e condutividade) não são distribuições de Gauss, seja considerando todas as amostras, seja considerando apenas aquelas oriundas de manancial subterrâneo. Não obstante, observou-se que, em alguns casos, distribuições de Gauss podem ser obtidas quando as amostras se referem a um único município. Estas distribuições podem ser atribuídas, pelo menos em parte, à simplicidade e/ou estratégia dos sistemas de abastecimento, como será discutido mais adiante. Por outro lado, as distribuições indicam que modelos descrevendo ou analisando dados obtidos de águas de abastecimento da região devem utilizar ferramentas estatísticas robustas, como medianas, quartis e testes não paramétricos, por exemplo.

Águas oriundas de mananciais superficiais tendem a apresentar maiores variações em seus parâmetros físico-químicos, incluindo presença de contaminantes, do que mananciais subterrâneos, em função das chuvas uma vez que os subterrâneos demandam maior tempo para recarga dos aquíferos<sup>15</sup>. Contudo, das variáveis testadas, apenas a concentração de cloreto apresentou maiores concentrações no semestre de chuvas nas amostras oriundas de mananciais superficiais. Esta variação sazonal coincide com a previamente descrita para resultados positivos de microrganismos indicadores (coliformes totais e *Escherichia coli*), ou seja, o número de resultados positivos aumentou com o período de chuvas<sup>12</sup>.

Na ACP, no que diz respeito à mudança de

posição da variável cloreto nos gráficos de pesos observada entre os modelos envolvendo todos os 88 municípios (**Figuras 1B e 1D**) e os modelos envolvendo apenas municípios que utilizam principalmente manancial subterrâneo (nestes últimos as variáveis cloreto e nitrato estão positivas e fortemente correlacionadas, como indicam as **Figuras 1F e 1H**), é preciso considerar que parte do cloreto presente nas águas de abastecimento pode ter origem no tratamento das águas captadas para torná-las potáveis (desinfecção por cloração<sup>17</sup>, por exemplo) e parte pode ser oriunda de contaminação: a Cetesb, em seu último relatório da qualidade das águas subterrâneas no Estado, também descreve uma correlação positiva e significativa entre as concentrações de nitrato e cloreto, atribuindo os níveis elevados à atividade antrópica<sup>13</sup>. Dessa maneira, os resultados indicam que modelos multivariados considerando apenas municípios que usam manancial subterrâneo para o abastecimento ressaltam a correlação nitrato/cloreto, corroborando para a detecção de prováveis contaminações.

Em particular, a contaminação do manancial subterrâneo de Monte Azul Paulista já é reconhecida<sup>7</sup>, tendo sido constatado que, dos 30 poços utilizados para o abastecimento público, cinco apresentaram nitrato com concentrações acima do VMP e outros cinco continham concentrações entre 5 e 10 mg L<sup>-1</sup> (a concentração 5 mg L<sup>-1</sup> de nitrogênio-nitrato é considerado pela Cetesb como indicativo para a definição de ações preventivas e regras para aplicação de resíduos em solos agrícolas, nos processos de licenciamento e fiscalização ambiental, enquanto 10 mg L<sup>-1</sup> é o valor de intervenção para gerenciar áreas contaminadas<sup>13</sup>). Esta contaminação determinou a restrição da captação de água na área urbana daquele município a partir do ano de 2013, pelo Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo<sup>18</sup>. Já a contaminação do manancial subterrâneo em Severínia foi descrita recentemente<sup>9</sup> e, a princípio, revela-se de maior impacto ao abastecimento da população quando comparada à situação enfrentada por Monte Azul Paulista uma vez que, dos 16 poços utilizados para o abastecimento, cinco apresentaram concentrações de nitrato acima do VMP e três exibiram concentrações entre 5 e 10 mg L<sup>-1</sup>: desse modo, e

considerando que concentrações de nitrato acima de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  revelam um manancial comprometido que requer ações preventivas ou interventivas (caso os níveis elevem-se a  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ), verifica-se que 50% dos poços de Severínia estão comprometidos, enquanto em Monte Azul Paulista este índice é de 33%. Assim, as **Figuras 1C e 1G** sugerem que modelos multivariados baseados em terceiros quartis descrevem com mais precisão a situação de municípios que requerem ações interventivas no que se refere aos teores de nitrato em suas águas de abastecimento.

Os deslocamentos observados nas posições dos municípios de Santa Ernestina e Trabiçu entre as **Figuras 1A e 1C**, e entre as **Figuras 1E e 1G**, é resultado das pequenas diferenças positivas entre as séries de terceiros quartis e de medianas dos respectivos municípios em relação às séries dos demais, conforme pode ser observado na **Tabela 1**. Essas diferenças relativamente pequenas são resultado, por sua vez, das pequenas dispersões que os resultados individuais apresentaram em função da simplicidade e/ou da estratégia dos sistemas de distribuição de água: segundo o “Atlas do Abastecimento de Água” da Agência Nacional de Águas<sup>19</sup>, o abastecimento em Trabiçu é realizado a partir da captação de água de apenas um poço. Santa Ernestina, por sua vez, utiliza cinco poços para o abastecimento mas, de acordo com o mesmo Atlas, as águas captadas são reunidas para o tratamento e posterior reservação. Desse modo, a amostragem tende a representar os níveis de nitrato de uma única fonte de água em cada município, contribuindo para a pequena variabilidade dos dados.

No caso de Borborema, que se deslocou do interior do grupo típico (**Figuras 1A e 1E**, representado por medianas) para a periferia do grupo típico (**Figura 1C**, terceiros quartis) ou para o interior do grupo do nitrato (**Figura 1G**, terceiros quartis), ou seja, em sentido contrário aos deslocamentos observados para Santa Ernestina e Trabiçu, o motivo de tal deslocamento é inverso ao destes dois municípios: a série de terceiros quartis apresenta diferenças positivas relativamente grandes em relação à série de medianas (**Tabela 1**), em função das grandes dispersões nos valores de concentrações e condutividades. Para interpretar essas dispersões nos resultados de Borborema, é preciso inicialmente considerar que, segundo a

Agência Nacional de Águas<sup>19</sup>, existem dois sistemas para a distribuição de água em Borborema: o primeiro realiza captação de água de descarga do aquífero (nascente), participando com 9% para o abastecimento, enquanto o segundo, constituído de oito poços, participa com os 91% restantes; existe um reservatório que é alimentado pelo primeiro sistema (água de nascente) e por dois poços do segundo sistema. A **Figura 2** mostra que a dispersão observada nos dados das amostras do município de Borborema pode ser atribuída principalmente à existência de, pelo menos, três perfis físico-químicos de águas de abastecimento diferentes entre si, especialmente no que diz respeito às concentrações de nitrato, sódio e lítio. Dois destes perfis podem estar relacionados aos dois sistemas de abastecimento existentes, enquanto o terceiro pode ser o resultado de uma mistura das águas dos dois sistemas (águas de nascente e de poços).

Na **Tabela 3** observa-se que, à semelhança de Trabiçu e Santa Ernestina, pequenas dispersões de resultados foram observadas nas águas de abastecimento dos municípios de Taiuva, Vista Alegre do Alto, Igarapava, Terra Roxa e Cândido Rodrigues, que também podem ser atribuídas à simplicidade e/ou estratégia dos sistemas de distribuição de água (captação-mistura-tratamento-reservação). Neste subgrupo ressalte-se (i) Taiuva, que apresentou um resultado entre  $5$  e  $10 \text{ mgN-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ : o abastecimento neste município é realizado a partir da captação de um poço profundo e de uma bateria de seis poços, além de se utilizar uma nascente dependendo das necessidades (reserva técnica) – neste caso, seria importante determinar qual é a origem (o poço profundo ou a bateria de seis poços ou, ainda, a nascente) da concentração relativamente elevada ( $6,25 \text{ mgN-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ); (ii) Vista Alegre do Alto que, além do valor indicado na **Tabela 3** ( $7,52 \text{ mgN-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ), também apresentou três resultados muito próximos do limite de  $5 \text{ mgN-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ :  $4,99$ ,  $4,79$  e  $4,78 \text{ mgN-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$  - sugere-se verificar as condições da bateria dos seis poços utilizada para o abastecimento, uma vez que recentemente a Cetesb registrou na área rural do município concentrações de nitrato acima de  $10 \text{ mgN-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$  que foram associadas ao cultivo da cana-de-açúcar<sup>13</sup>; (iii) Cândido Rodrigues, que não apresentou valores maiores que  $1,06 \text{ mgN-NO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ,

ou seja, apresentou valores muito abaixo do valor de prevenção da Cetesb e, não obstante, foi classificado no “grupo do nitrato” na abordagem multivariada – considerando que, para alguns parâmetros, as águas de abastecimento tendem a apresentar características físico-químicas semelhantes às do manancial subterrâneo que utilizam (como já discutido) e que existe um grau considerável de interdependência química e físico-química entre a água e o solo, definindo a qualidade das águas subterrâneas<sup>15</sup>, os dados sugerem que esta análise univariada não identificou uma situação potencial de contaminação como a sugerida pela análise de componentes principais (**Figura 1**) ou, em outras palavras, a ACP sugere que existem condições de solo e manancial (identificadas por meio do perfil físico-químico das águas de abastecimento de Cândido Rodrigues) para um possível permeamento do contaminante nitrato desde uma fonte (uma falha no saneamento, por exemplo) até o ponto de captação.

Os níveis de nitrato do município de Altair (**Tabela 3**) indicam pequena diferença entre a mediana e o 3º quartil, mas a segunda maior dispersão (4,89 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>). De acordo com o “Atlas do Abastecimento de Água” da Agência Nacional de Águas<sup>19</sup>, utilizam-se dois poços para o abastecimento e, à semelhança do município de Santa Ernestina, as águas captadas são reunidas para o tratamento e posterior reservação. Porém, no sítio eletrônico do responsável pelo abastecimento constam três poços utilizados em dois sistemas com dois reservatórios<sup>20</sup>; esta segunda descrição de abastecimento é coerente com a dispersão observada, uma vez que é possível dividir os 33 resultados obtidos em duas séries: a primeira, constituída de 11 resultados, apresenta concentrações variando de 0,26 a 0,32 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>, enquanto a segunda (22 resultados), apresenta níveis entre 5,05 e 5,26 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>. Aplicando o Teste de Shapiro-Wilk em cada uma dessas séries verificou-se que ambas podem ser consideradas como pertencentes a distribuições de Gauss (*p*-valores iguais a 0,31 e 0,056, respectivamente), sugerindo que cada série tenha sido amostrada de cada um dos dois sistemas. Desse modo, seria importante determinar qual sistema apresenta níveis de nitrato acima de 5 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> (o valor de prevenção da Cetesb) de modo que ações preventivas possam ser planejadas.

Cajobi apresentou distribuição de dados

similar à Altair: os 25 resultados de distribuição assimétrica (*p*-valor do teste Shapiro-Wilk = 1,1.10<sup>-5</sup>) puderam ser divididos em duas séries com distribuições de Gauss, com intervalos entre 0,68 e 0,86 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> (10 resultados, *p*-valor = 0,21) e entre 3,15 e 3,72 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> (15 resultados, *p*-valor = 0,053), sugerindo duas fontes a partir das quais as amostragens foram realizadas. Embora não se observasse ocorrências acima de 5 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup>, é evidente que a segunda série foi amostrada em uma fonte com concentrações de nitrato muito superiores à primeira e, portanto, sugere-se que essa fonte seja monitorada quanto aos níveis do contaminante. Cite-se que a ACP realizada nas amostras de Cajobi revelou que, além de maiores concentrações de nitrato, a segunda série apresentou também maiores níveis de potássio, cálcio, magnésio e fosfato, e menores concentrações de lítio, sódio e sulfato, além de menores valores de pH. Uma possível interpretação para a diferença entre as fontes está relacionada ao abastecimento deste município, que é realizado por meio de 3 sistemas: Cajobi, Distrito de Monte Verde Paulista e Monsenhor (este último é operado somente nos dias de maior consumo de modo a atender ao bairro Monsenhor José Maria Soares Bezerra). No sistema Cajobi as águas são captadas de 5 poços em locais diferentes e transportada por tubulações até a estação de tratamento onde se misturam em dois reservatórios (o tratamento inclui desinfecção por hipoclorito de sódio e fluoretação por ácido fluossilícico), enquanto no sistema do Distrito de Monte Verde Paulista (distante 5,9 quilômetros de Cajobi) as águas são captadas de apenas dois poços<sup>21</sup>. Assim, essa estratégia de abastecimento sugere que a origem das maiores concentrações de nitrato está localizada ou no sistema Cajobi ou no sistema Distrito de Monte Verde Paulista.

Taquaral, Taiapu e Dobrada utilizam sistemas relativamente simples de abastecimento com quatro, seis e oito poços, respectivamente<sup>19</sup>, apresentando porcentagens de amostras com concentrações maiores que 5 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> relativamente elevadas (13,9, 27,3 e 46,4%, respectivamente), com dispersões significativas nos resultados como indica **Tabela 3**. Como os sistemas são simples, sugere-se uma investigação no sentido de constatar qual(is) poço(s) apresenta(m) as maiores concentrações, uma vez que os níveis máximos (Taquaral

8,32 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>L<sup>-1</sup>, Taiaçu 7,62 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>L<sup>-1</sup>, Dobrada 7,61 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>L<sup>-1</sup>), podem se aproximar do VMP: variações de até +4,17 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>L<sup>-1</sup> em um intervalo de quatro meses já foram observadas em poços contaminados por nitrato<sup>7</sup>.

De modo geral e em uma primeira abordagem, pode-se afirmar que os perfis físico-químicos das águas de abastecimento (**Figuras 1 e 2**) são resultantes de duas contribuições principais: **(a)** da qualidade do manancial antes da captação para o abastecimento resultante, por sua vez, de suas características naturais (incluindo, por exemplo, concentrações de íons, pH e condutividade) e de eventuais influências antropogênicas (por exemplo, contaminações provocadas por um saneamento deficiente nas áreas urbanas ou por uso inadequado de fertilizantes e agrotóxicos nas áreas rurais)<sup>15</sup>; **(b)** a segunda contribuição ocorre após a captação e se refere ao tratamento das águas visando a potabilidade e, neste caso, muitas substâncias químicas com características específicas podem ser utilizadas neste tratamento: por exemplo, apenas para o ajuste de pH podem ser usados o ácido clorídrico, o ácido sulfúrico, o óxido de cálcio, o hidróxido de cálcio, o carbonato de sódio, o dióxido de carbono ou o hidróxido de sódio<sup>17</sup>. Contudo, no caso de águas subterrâneas de boa qualidade (e a Cetesb considera essa a qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo)<sup>13</sup>, o tratamento pode se constituir apenas na desinfecção (usualmente realizada pela cloração por meio de hipoclorito de cálcio ou de sódio ou, ainda, de cloro gasoso) e na fluoretação (utilizando ácido fluossilícico ou fluossilicato de sódio)<sup>17</sup>. Este tratamento simples indica que nos perfis físico-químicos das águas de abastecimento que utilizam manancial subterrâneo (**Figuras 1E e 1G**), a contribuição das características físico-químicas antes da captação (em outras palavras, das características das águas dos poços antes do tratamento), é maior relativamente à respectiva contribuição nos perfis das águas de manancial superficial que, via de regra, exigem tratamento mais complexo. Isto implica que, em municípios que realizam o abastecimento exclusivamente a partir de manancial subterrâneo, a análise de amostras de águas pós-tratamento (potáveis) podem ser utilizadas para uma primeira avaliação da qualidade dos mananciais, pelo menos

para alguns parâmetros como a concentração de nitrato, por exemplo.

## CONCLUSÃO

A abordagem multivariada na análise dos dados descrita neste trabalho, com a consideração simultânea de diversas variáveis no intuito de descrever principalmente os perfis físico-químicos das águas de abastecimento de municípios da região nordeste do Estado de São Paulo, conduziu a uma visualização mais abrangente da qualidade das águas no que diz respeito às características físico-químicas, especialmente com relação à presença de nitrato. Neste particular, foi possível identificar 15 municípios cujas águas requerem atenção quanto à presença deste contaminante. Não obstante, demonstrou-se que a análise univariada, baseada apenas nas concentrações de nitrato, pode ser também utilizada na interpretação dos resultados tendo-se em mente que o conteúdo menor de informações conduz a uma interpretação mais limitada.

A apresentação e discussão sobre os resultados obtidos para as concentrações de nitrato nas águas de abastecimento dos 15 municípios deve permitir que ações sejam planejadas entre os diversos atores envolvidos não somente com a gestão da água destinada ao consumo humano da região (como as empresas de abastecimento e saneamento, e o Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo), mas também com o monitoramento de sua qualidade (Cetesb, Vigilâncias e Laboratórios de Saúde Pública), no sentido de investigar e mitigar possíveis contaminações dos mananciais subterrâneos utilizados, garantindo o padrão de potabilidade da água consumida pela população. Essas ações devem inicialmente considerar os níveis de nitrato em cada município e a complexidade do respectivo sistema de abastecimento, ressaltando-se que não é necessário esperar que o limite de 5 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>L<sup>-1</sup> (proposto pela Cetesb) seja atingido para a definição de ações preventivas. A antecipação dessas ações pode auxiliar na proteção dos mananciais subterrâneos, evitando que ocorram ações interventivas como as descritas nos municípios de Monte Azul Paulista<sup>7</sup> e Severínia<sup>9</sup>.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro (Processo FAPESP nº 2014/10034-2) e pela bolsa concedida a A. G. Cavallini (Processo FAPESP nº 2015/02583-9).

## REFERÊNCIAS

1. WHO. World Health Organization. Guidelines for Drinking Water Quality. 4. ed. Geneva: WHO; 2011.
2. Brasil. Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde, Coordenação Geral de Vigilância em Saúde. Programa Nacional de Vigilância em Saúde Ambiental Relacionada à Qualidade da Água Para Consumo Humano. Brasília, DF: Editora do Ministério da Saúde; 2005. 106p.
3. Ministério da Saúde (BR). Portaria de Consolidação MS nº 5 de 28/09/2017 - Anexo XX. Diário Oficial da União. 2017;03 out. Seção 1, Suplemento, p. 360. Disponível em: [https://www.normasbrasil.com.br/norma/portaria-de-consolidacao-5-2017\\_356387.html](https://www.normasbrasil.com.br/norma/portaria-de-consolidacao-5-2017_356387.html)
4. CVS-SES-SP. Centro de Vigilância Sanitária da Secretaria de Estado da Saúde. Programas e projetos / Água para consumo humano - Proágua. [acesso 2017 Out 20]. Disponível em: [http://www.cvs.saude.sp.gov.br/prog\\_det.asp?te\\_codigo=13&pr\\_codigo=132017](http://www.cvs.saude.sp.gov.br/prog_det.asp?te_codigo=13&pr_codigo=132017)
5. Varnier C, Iritani MA, Viotti M, Oda GH, Ferreira LMR. Nitrato nas águas subterrâneas do Sistema Aquífero Bauru, área urbana do município de Marília (SP). *Rev Inst Geológico*. 2010;31(1/2):1-21. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-929X.20100001>
6. Godoy MCTE, Boin MR, Sanaiotti DC, Silva JB. Contaminação das águas subterrâneas por nitrato em Presidente Prudente-SP, Brazil. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*. 2004;63(2):208-14. Disponível em: [http://www.ial.sp.gov.br/resources/insituto-adolfo-lutz/publicacoes/rial/2000/rial63\\_2\\_completa/998.pdf](http://www.ial.sp.gov.br/resources/insituto-adolfo-lutz/publicacoes/rial/2000/rial63_2_completa/998.pdf)
7. Dovidauskas S, Okada IA, Souza JAd, Novas MADJH, Rossato RA. A interação entre Vigilância Sanitária e Laboratório de Saúde Pública na detecção de contaminação por nitrato em água subterrânea. *Vigil sanit debate*. 2015;3(1):97-104. Disponível em: <https://doi.org/10.3395/2317-269x.00259>
8. Dovidauskas S, Okada IA, Iha MH, Oliveira MAd, Cavallini ÁG. Detecção de contaminação por nitrato em água de abastecimento público em município da região nordeste do Estado de São Paulo (Brasil). *Bol Inst Adolfo Lutz*. 2016;26(art 19). Disponível em: [http://www.ial.sp.gov.br/resources/insituto-adolfo-lutz/publicacoes/bial/bial\\_26/26u\\_art-19.pdf](http://www.ial.sp.gov.br/resources/insituto-adolfo-lutz/publicacoes/bial/bial_26/26u_art-19.pdf)
9. Dovidauskas S, Okada IA, Iha MH, Cavallini ÁG, Oliveira MAd. Abordagem na detecção de situação de risco potencial à saúde, relacionada à qualidade da água: um exemplo. *Tchê Quím*. 2018;15(29):123-35. Disponível em: [http://www.resag.org.br/downloads/abordagem\\_na\\_deteccao.pdf](http://www.resag.org.br/downloads/abordagem_na_deteccao.pdf)
10. WHO. World Health Organization. Nitrate and nitrite in drinking-water (WHO/FWC/WSH/16.52) - Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. Geneva: WHO; 2016.
11. Dovidauskas S, Okada IA, Iha MH, Cavallini ÁG, Okada MM, Briganti RdC. Parâmetros físico-químicos incomuns em água de abastecimento público de um município da região nordeste do Estado de São Paulo (Brasil). *Vigil. sanit. debate*. 2017;5(1):106-15. Disponível em: <https://doi.org/10.3395/2317-269X.00840>
12. Dovidauskas S, Okada IA, Iha MH, Cavallini ÁG, Okada MM, Briganti RdC,

- et al. Mapeamento da qualidade da água de abastecimento público no nordeste do Estado de São Paulo (Brasil). *Vigil. sanit. debate.* 2017;5(2):53-63. Disponível em: <https://doi.org/10.22239/2317-269x.00862>
13. CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo 2013-2015. São Paulo: CETESB; 2016. 311p.
  14. Dovidauskas S, Okada IA, Iha MH, Cavallini ÁG, Okada MM, Briganti RdC. Análise multivariada para a descrição dos níveis de nitrato em águas de abastecimento público no nordeste do Estado de São Paulo. 2º Congresso Internacional RESAG - Rede de Saneamento e Abastecimento de Água. 2015. Disponível em: <http://www.resag.org.br/congressoresag2015/anais/>.
  15. Chilton J. Chapter 9 - Groundwater. In: D C, editor. *Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring* 2. ed. Cambridge: UNESCO/WHO/UNEP; 1996. p. 394-482.
  16. Souto MAM, Okada MM, Okada IA, Dovidauskas S. A determinação de nitrato em águas por espectrofotometria UV: usos e precauções. *Rev. Inst. Adolfo Lutz.* 2006;65(1):66-9. Disponível em: <http://periodicos.ses.sp.bvs.br/pdf/rial/v65n1/v65n1a14.pdf>
  17. Bernardo LD, Paz LPS. Seleção de Tecnologias de Tratamento de Água. São Carlos (SP), Brasil: Editora Ldibe Ltda; 2008.
  18. DAEE. Portaria DAEE-860, de 27/03/2017. Prorroga por mais dois anos os efeitos da Portaria DAEE-1066, de 27/03/2015, que prorrogou por dois anos a Portaria DAEE-965, de 27/03/2013 reti-ratificada em 13/04/2013, delimitando uma área de restrição e controle temporário para os usos ou interferências em recursos hídricos subterrâneos no município de Monte Azul Paulista. *Diário Oficial do Estado de São Paulo* 2017; 28 mar.
  19. ANA. Agência Nacional de águas - Atlas de Abastecimento Urbano de Água [acesso 2017 Set 04]. Disponível em: <http://www2.ana.gov.br>
  20. SABESP. Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo [acesso 14 Nov 2017]. Disponível em: <http://www.sabesp.com.br>
  21. Sandrini D, Furiotti LB, Silva JWF, Oliveira MRd. Plano de Gerenciamento Integrado de Resíduos Sólidos [acesso 2017 Dez 07]. Cajobi: SEMAE; 2012. Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/cpla/residuos-solidos/planos-de-residuos-solidos/#1493128386266-14a1c452-2862.do> universo do censo demográfico 2010. Rio de Janeiro(RJ): IBGE; 2011. Avaliable in: <https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv54598.pdf>