ABORDAGEM NA DETECÇÃO DE SITUAÇÃO DE RISCO POTENCIAL À SAÚDE, RELACIONADA À QUALIDADE DA ÁGUA: UM EXEMPLO

APPROACH ON DETECTION OF SITUATION OF POTENTIAL RISK TO HEALTH, RELATED TO WATER QUALITY: AN EXAMPLE

DOVIDAUSKAS, Sergio^{1*}; OKADA, Isaura Akemi²; IHA, Maria Helena³; CAVALLINI, Álvaro Gennari⁴; DE OLIVEIRA, Maria Aparecida⁵

^{1,2,3,4,5}Centro de Laboratório Regional – Instituto Adolfo Lutz de Ribeirão Preto VI
Rua Minas, 877, cep 14085-410, Ribeirão Preto(SP), Brasil
(fone: +55 1636255046; fax: +55 1636357994)

* Autor correspondente
e-mail: sdovidauskas@ial.sp.gov.br

Received 06 October 2017; received in revised form 23 October 2017; accepted 24 October 2017

RESUMO

Este trabalho descreve o encaminhamento de uma situação de potencial risco à saúde devido à contaminação por nitrato em águas destinadas ao consumo humano, detectada em estudo realizado em 88 municípios da região nordeste do Estado de São Paulo (Brasil). Foram analisadas 4.347 amostras de águas de abastecimento público em 21 parâmetros físico-químicos e 2 microbiológicos. Um município se destacou dos demais no que diz respeito aos teores mais elevados de nitrato, enquanto a análise de componentes principais mostrou que pertencia a um grupo de 14 municipalidades (grupo do nitrato). O Grupo de Vigilância Sanitária foi então contatado e, após análises confirmatórias em novas amostras de águas de abastecimento público, foram realizadas análises de amostras de águas de 16 poços do município. Constatada a contaminação do manancial subterrâneo, foram realizadas reuniões técnicas. Uma das deliberações foi a repetição das análises das águas dos 16 poços. Resultados consolidados mostraram que as águas de 5 poços apresentavam teores de nitrato acima do valor máximo permitido pela legislação. Para mitigar a contaminação por nitrato das águas subterrâneas daquele município ações estão sendo tomadas, como resultado de 3 reuniões técnicas já realizadas. Os demais municípios do grupo do nitrato estão sendo monitorados.

Palavras-chave: *nitrato, água de abastecimento público, riscos à saúde.*

ABSTRACT

This work describes the approach of a situation of potential risk to health due to nitrate contamination in water intended for human consumption, found in a study conducted in 88 municipalities in the Northeast region of the State of São Paulo (Brazil). 4,347 public water supply samples were analysed for 21 physico-chemical and 2 microbiological parameters. A municipality was distinguished from the others with regard to higher nitrate levels, while the principal components analysis showed that it belonged to a group of 14 municipalities (nitrate group). The Sanitary Surveillance Group was then contacted and, after confirmatory tests in new public water supply samples, analyses were performed on water samples from 16 wells in the county. The groundwater contamination was found, and technical meetings were held. One of the deliberations was the repetition of water analyses of the 16 wells. Consolidated results showed that the 5 wells had nitrate levels above the maximum value permitted by legislation. To mitigate nitrate groundwater contamination of that municipality actions are being taken as a result of 3 technical meetings already held. The other municipalities of the nitrate group are being monitored.

Keywords: *nitrate, public water supply, risks to health.*

INTRODUÇÃO

Monitorar a qualidade da água tornou-se imprescindível no sentido de avaliar o impacto da ação do homem sobre os mananciais, e sobre a produção e distribuição de água potável que podem apresentar, por exemplo, deficiências na desinfecção e fluoretação, enquanto intermitências no abastecimento podem alterar as propriedades da água (Valentim *et al.*, 2012). Para a Organização Mundial da Saúde (OMS), a disponibilidade de água potável de qualidade adequada é um direito humano e um dos fatores principais para uma política eficiente de proteção à saúde (WHO, 2011a).

No Estado de São Paulo, os mananciais são monitorados pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), uma agência da Secretaria do Meio Ambiente que controla, fiscaliza, monitora e licencia atividades poluidoras, publicando periodicamente relatórios sobre a qualidade das águas (CETESB, 2016a,b), do solo (CETESB, 2017a) e do ar (CETESB, 2017b). O monitoramento da água potável é realizado pelo Centro de Vigilância Sanitária da Coordenadoria de Controle de Doenças da Secretaria de Estado da Saúde por meio do Programa de Vigilância da Água Para Consumo Humano, o Proagua (SES/CVS, 2017). Nesse Programa, o Instituto Adolfo Lutz coordena uma rede de 19 laboratórios de Saúde Pública que realizam análises microbiológicas (coliformes totais e *Escherichia coli*) e físico-químicas (cor aparente, turbidez e teor de fluoreto) nas amostras coletadas pelas Vigilâncias Sanitárias Municipais (VISA-M). No momento da coleta, agentes das VISA-M realizam as medidas de temperatura, pH e teor de cloro residual livre (CRL), totalizando assim oito parâmetros investigados em cada amostra. A região nordeste do Estado é abrangida pela Rede Regional de Atenção à Saúde 13 (RRAS 13, Figura 1), que inclui quatro Grupos de Vigilância Sanitária (GVS de Araraquara, de Barretos, de Franca e de Ribeirão Preto); nesses quatro GVS distribuem-se as VISA-M dos noventa municípios da região que usam, para o abastecimento público, mananciais subterrâneo ou superficial ou, ainda, uma combinação de ambos.

O manancial da RRAS 13 está passando por um aumento de pressão antrópica causada pela urbanização e pela crescente industrialização (CETESB, 2016a,b) e,

considerando que um município da região (Monte Azul Paulista) já apresenta reconhecida contaminação por nitrato em suas águas subterrâneas (Dovidauskas *et al.*, 2015), em 2014 iniciou-se um estudo em nosso laboratório prevendo a análise de águas de abastecimento público durante um ano, ampliando-se o número de parâmetros investigados através do Proagua de oito para 23, no intuito de caracterizar mais detalhadamente a qualidade da água na RRAS 13 – além dos oito parâmetros citados anteriormente, foram incluídas medidas de condutividade e determinações das concentrações de 14 íons: lítio, sódio, amônio, potássio, cálcio, magnésio, clorito, bromato, cloreto, brometo, clorato, nitrato, fosfato e sulfato.

Assim, no período entre maio/2015 e abril/2016 foram analisadas 4.347 amostras de águas de abastecimento público da região. Com o acúmulo de resultados, foi possível notar que um segundo município, além de Monte Azul Paulista, destacava-se com relação aos demais no que diz respeito aos altos teores de nitrato: Severínia. Esse município, com uma pequena área urbana e com pouco mais de 15 mil habitantes (segundo censo de 2010, do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), faz uso exclusivo de manancial subterrâneo para o abastecimento, à semelhança de seu vizinho Monte Azul Paulista (município também de pequena área urbana, com aproximadamente 19 mil habitantes). É preciso ressaltar que o nitrato é um importante nutriente para as plantas e é encontrado naturalmente no meio ambiente, podendo estar presente tanto em águas superficiais como nas subterrâneas. A sua concentração nas águas pode ser aumentada como resultado, por exemplo, da atividade agrícola (com o uso excessivo de fertilizantes nitrogenados e adubos), do descarte no meio ambiente de águas residuárias sem tratamento e da oxidação de excretas animais e humanos. As concentrações em águas superficiais podem variar rapidamente, mas nas subterrâneas as variações são mais lentas devido ao lento processo de recarga do aquífero (Baird, 2000; WHO, 2011a,b).

O interesse da Saúde Pública com relação aos teores de nitrato em águas destinadas ao consumo humano deve-se (i) à ocorrência de metemoglobinemia em crianças até três meses de idade e (ii) a uma possível associação positiva entre risco de se desenvolver câncer com a ingestão de quantidades elevadas de nitrato e/ou

nitrito e de compostos nitrosáveis, principalmente aminas secundárias, o que poderia gerar compostos N-nitroso como, por exemplo, $R_2N-N=O$: alguns desses compostos são considerados carcinogênicos em seres humanos (WHO, 2011a,b). O valor máximo permitido (VMP) para nitrato em águas para consumo humano no Brasil, estabelecido pela Portaria 2914 (BRASIL, 2011), é igual a $10 \text{ mgN-NO}_3 \text{ L}^{-1}$.

Esse trabalho apresenta um breve histórico da obtenção dos resultados das análises das amostras de águas de Severínia que levaram à detecção da contaminação por nitrato, e descreve a abordagem que está sendo utilizada no enfrentamento da situação, incluindo ações conduzidas até o momento no intuito de mitigar a contaminação.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostragem

A amostragem realizada na etapa inicial (análise de águas de abastecimento público, maio/2015 a abril/2016) foi descrita detalhadamente em trabalho recentemente publicado (Dovidauskas *et al.*, 2017a). Resumidamente: 7.587 amostras foram coletadas por agentes das VISA-M e enviadas ao laboratório para análise, como parte do Proagua. Uma vez que não seria possível analisar esse total de amostras devido ao tempo requerido para analisar cada amostra, principalmente com relação à análise de ânions por cromatografia, uma segunda amostragem sobre o total de amostras entregues foi realizada no laboratório, observando-se determinadas condições: (i) o número mínimo de amostras por município por coleta foi estabelecido como igual a 2; (ii) procurou-se manter uma relação mínima igual a $1/10.000$ entre o número de amostras por mês (n_m) e o número de habitantes (n_h) do município ($n_m/n_h \geq 1/10.000$, ou $n_m/n_h \geq 1.10^{-4}$); (iii) amostras foram selecionadas de locais no município com a maior distância entre si, quando possível. Como consequência, a primeira etapa desse estudo envolveu a análise de 4.347 amostras de águas de 88 municípios da RRAS 13, correspondendo ao abastecimento de aproximadamente três milhões de habitantes. Na segunda etapa (análise de águas de poços de Severínia, março a novembro de 2016), as amostras foram coletadas em duplicata por

agentes da VISA-M antes do tratamento da água, ou seja, diretamente dos 16 poços utilizados para o abastecimento público do município.

Reagentes e análises

No momento da coleta, os agentes das VISA-M realizaram as medidas preliminares de temperatura, pH e CRL. Refrigeradas, as amostras foram enviadas a esse laboratório onde as análises complementares foram realizadas no mesmo dia da coleta.

Para a análise microbiológica no laboratório, as coletas das amostras de água (volume 100 mL) foram realizadas em frascos plásticos ou em bolsas (*Thio Bag*), estéreis e descartáveis, contendo tiosulfato de sódio (para neutralização do cloro residual). As determinações da presença ou ausência de coliformes totais e *Escherichia coli* foram realizadas pelo método cromogênico e fluorogênico (sistema Colilert, Idexx Laboratories/USA).

Na análise físico-química no laboratório, os reagentes utilizados (Sigma-Aldrich e Merck) eram de grau analítico. Na preparação de soluções aquosas foi utilizada água tipo I (sistema de purificação marca Millipore, modelo Milli-Q Direct 8). Cor aparente foi determinada por espectrometria (equipamento marca Merck, modelo Spectroquant NOVA 400). Turbidez foi determinada por nefelometria (equipamento marca Micronal, modelo B250). Condutividade foi determinada em equipamento marca Metrohm, modelo 912. A cromatografia dos cátions foi realizada em equipamento marca Metrohm, modelo 930 COMPACT IC FLEX DEG (condições: eluente, solução de HNO_3 1,7 mmol/L contendo 0,7 mmol/L de ácido dipicolínico; vazão, 0,9 mL/min; temperatura ambiente; coluna marca Metrohm, modelo Metrosep C4 150/4.0). A cromatografia dos ânions foi realizada em equipamento marca Metrohm, modelo 930 COMPACT IC FLEX OVEN/SES/PP/DEG (condições: eluente, solução de Na_2CO_3 3,6 mmol/L; supressor, solução de H_2SO_4 100 mmol/L; vazão, 0,8 mL/min; temperatura, 45°C; coluna marca Metrohm, modelo Metrosep A Supp 7 250/4.0). As amostras foram filtradas em filtros 0,45 μm (marca Millipore, modelo Millex HV) antes das análises cromatográficas.

Na análise dos dados foram utilizados os

softwares *Microsoft Excel*® 2013, *Origin*® 9.1Pro e *The Unscrambler*®X 10.3. Para a análise multivariada inicial (incluindo 88 municípios), o número de amostras foi reduzido através da representação de cada município pela respectiva série de medianas nas 21 variáveis físico-químicas medidas para cada amostra de água de abastecimento público analisada no período. Consequentemente, a matriz inicial de dados 4.347 (amostras de água) x 21 (variáveis físico-químicas) foi transformada em uma matriz 88 (municípios) x 21 (medianas em cada variável físico-química). A partir dessa matriz 88 x 21, a dimensionalidade das variáveis foi reduzida em função das correlações observadas nos casos investigados. Como parte do pré-tratamento dos dados para a realização da Análise de Componentes Principais (ACP, realizada pelo algoritmo NIPALS – Non-linear Iterative Partial Least-Squares) e da Análise Hierárquica de Agrupamentos (AHA, método Ward), os dados das matrizes foram centralizados pela mediana e escalados pelo intervalo interquartil.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise geral

Quanto à amostragem na etapa inicial, entre maio/2015 e abril/2016, a relação $n_m/n_h \geq 1.10^{-4}$ não foi atingida para os municípios de Ribeirão Preto (234 amostras recebidas, 144 amostras analisadas, $n_m/n_h = 2,0.10^{-5}$), Araraquara (168 amostras recebidas, 148 amostras analisadas, $n_m/n_h = 5,9.10^{-5}$) e São Carlos (172 amostras recebidas, 165 amostras analisadas, $n_m/n_h = 6,2.10^{-5}$). O fator determinante para que o objetivo não fosse alcançado para esses três municípios foi o número insuficiente de amostras enviadas pelas VISA-M. No caso de Ribeirão Preto, o decréscimo na relação n_m/n_h foi ainda maior devido ao número expressivo de amostras de soluções alternativas enviadas (o presente estudo não incluiu essa modalidade de abastecimento). No que diz respeito a Severínia, a VISA-M enviou 92 amostras das quais 60

foram investigadas nesse estudo, obtendo-se $n_m/n_h = 3,2.10^{-4}$.

Quanto à análise microbiológica, das 4.287 amostras analisadas na RRAS 13 na etapa inicial (excluídas as 60 amostras de Severínia, que serão discutidas a seguir), 279 (6,5%) apresentaram resultado positivo para microrganismos indicadores (247 apresentaram apenas coliformes totais, e 32 continham *E. coli*). Comparando-se o primeiro semestre de aquisição de dados (maio a outubro de 2015, considerado aqui como período de seca, em que foram analisadas 2.141 amostras) com o segundo semestre (novembro de 2015 a abril de 2016, considerado como período de chuvas, em que 2.146 amostras foram analisadas), constatou-se que o número de resultados positivos aumentou 76%, de 101 (13 *E. coli*) para 178 (19 *E. coli*). O aumento no número de positivos em função do período de chuvas é atribuído a uma maior quantidade de contaminantes fecais transportados pelas chuvas de um solo saturado desses contaminantes (após um período de seca) na direção das áreas de captação de água para o consumo humano (Rose *et al.*, 2001; Kostyla *et al.*, 2015). No caso de Severínia, o aumento sazonal foi superior, mas sem a detecção de *E. coli*: o número de resultados positivos aumentou de 2 (primeiro semestre, 26 amostras analisadas) para 7 (segundo semestre, 34 amostras analisadas), resultando em um acréscimo de 350%, embora o número de amostras analisadas no segundo semestre tenha sido apenas 31% maior. Comparando com os dados obtidos para a RRAS 13 no ano (6,5% de resultados positivos), Severínia também apresenta resultado superior (15%), sugerindo que o município encontra maiores dificuldades no que diz respeito a proceder adequadamente a desinfecção da água, principalmente quando aumenta a quantidade de contaminantes microbiológicos com as chuvas.

Quanto aos dados físico-químicos, a Tabela 1 exibe a comparação entre as medianas dos 21 parâmetros investigados em Severínia e as respectivas medianas do conjunto dos demais 87 municípios investigados. Na tabela estão salientadas as maiores diferenças positivas observadas para Severínia, que ocorrem nas concentrações dos íons sódio, cálcio, magnésio, cloreto e nitrato, além do valor da condutividade. Comparando-se os dados obtidos entre os semestres por meio do teste de Mann-Whitney ($\alpha=0,05$) para cada um desses seis parâmetros, observou-se no caso de Severínia que não ocorreram diferenças significativas entre as distribuições do primeiro e do segundo semestre; no caso da RRAS 13 (excluídos dados de Severínia), a única diferença significativa foi observada nas distribuições das concentrações de cloreto entre o primeiro e o segundo semestres ($U = 2,2 \cdot 10^6$, $z = -3,02$, $p = 0,0025$). A Tabela 2 compara essas duas distribuições de cloreto.

Tabela 1. Medianas dos dados físico-químicos das amostras de Severínia e da RRAS 13.

Parâmetro	Medianas [1]	
	Severínia	RRAS 13 [2]
Lítio (mg L^{-1})	0,002	<0,002
Sódio (mg L^{-1})	10,0	5,2
Amônio (NH_3 , mg L^{-1})	<0,008	<0,008
Potássio (mg L^{-1})	2,3	2,8
Cálcio (mg L^{-1})	26,8	8,4
Magnésio (mg L^{-1})	7,5	1,8
Fluoreto (mg L^{-1})	0,51	0,66
Clorito (mg L^{-1})	<0,005	<0,005
Bromato (mg L^{-1})	<0,002	<0,002
Cloreto (mg L^{-1})	6,6	2,0
Brometo (mg L^{-1})	<0,002	<0,002
Clorato (mg L^{-1})	0,03	0,09
Nitrato (N-NO_3 , mg L^{-1})	5,2	0,2
Fosfato (P-PO_4 , mg L^{-1})	0,06	0,07
Sulfato (mg L^{-1})	0,5	0,3
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	21	26
CRL (mg L^{-1})	0,5	0,7
pH	7,8	7,2
Cor aparente (Hz)	<2,0	<2,0
Turbidez (uT)	<0,5	<0,5
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	252	121

[1] O símbolo "<" indica que a mediana calculada é menor que o limite de detecção do método (Dovidauskas *et al.*, 2017a); [2] medianas calculadas com a exclusão dos dados de Severínia.

Tabela 2. Distribuições da concentração de cloreto na RRAS 13.

Números [1]	Cloreto (mg L^{-1}) [2]	
	1º Semestre	2º Semestre
Valor Mínimo	<0,08	<0,08
1º Quartil	0,9	1,0
Mediana	1,9	2,1
3º Quartil	4,2	5,2
Valor Máximo	31,1	39,9

[1] Calculados com a exclusão dos dados de Severínia; [2] O símbolo "<" indica que o valor é menor que o limite de detecção do método (Dovidauskas *et al.*, 2017a).

Deve ser ressaltada a presença de nitrato nas águas de Severínia em quantidades preocupantes para a Saúde Pública: das 60 amostras analisadas no período, 14 (23%) apresentaram teores acima do VMP (Dovidauskas *et al.*, 2016). Outro aspecto a ser destacado é o baixo Indicador de Fluoretação (IFLU) obtido para Severínia: 21,7%. O IFLU é definido como a relação, expressa em porcentagem, entre o número de amostras com teores de fluoreto de acordo com o padrão de potabilidade estabelecido pela Resolução SS-250 (São Paulo, 1995), ou seja, teores entre 0,6 e 0,8 mg L^{-1} , e o número total de amostras analisadas, em um determinado período (Ramos e Valentim, 2012). Para o conjunto dos demais municípios da RRAS 13, o IFLU obtido foi igual a 60,7%.

Análise multivariada

Em trabalho anterior, foi demonstrado que a ACP da matriz de dados constituída de 88 amostras (municípios) x 12 variáveis (medianas das medidas de cada parâmetro físico-químico que apresentavam correlação significativa, obtidas no período de um ano) conduziu a um gráfico de escores exibindo a formação de 4 grupos distintos, em que Ibitinga constituía-se em um grupo de um único elemento (Figura 2A, variância explicada = 75%) – devido a sua forte influência, esse município foi excluído do modelo e estudado separadamente (Dovidauskas *et al.*, 2017a). Uma nova ACP nas mesmas condições (centralização pela mediana, escalamento pelo intervalo interquartil, algoritmo NIPALS, 4 CPs utilizados) foi conduzida sobre a matriz 87 x 12, resultante da exclusão de Ibitinga, o que conduziu à formação de 5 grupos distintos indicados na Figura 2B no espaço CP1/CP2/CP3, com variância explicada igual a 78% (Dovidauskas *et al.*, 2017b).

A formação dos seis grupos (incluindo Ibitinga) também foi observada na AHA (Figura 3). As 12 variáveis consideradas foram as medianas das medidas de pH e condutividade, e as medianas das concentrações dos íons lítio, sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, clorato, nitrato, fosfato e sulfato.

Em particular, observe-se na Figura 2B o grupo de 14 municípios representados em vermelho cuja variável proeminente é a concentração do íon nitrato. Nesse grupo (denominado "grupo do nitrato"), destacou-se

Severínia cuja combinação de escores caracterizou-o dentro do grupo como o mais distante da origem do gráfico. Nessa origem de CP1/CP2/CP3 está situado um aglomerado de municípios, representados na cor verde, que não apresentaram variáveis proeminentes no modelo – esse grupo foi denominado “grupo típico”. Focalizando na variável nitrato, foi realizada uma nova ACP nas mesmas condições, envolvendo essa variável e outras quatro a ela correlacionadas: condutividade e as concentrações dos íons cloreto, cálcio e magnésio. O gráfico de escores CP1/CP2 resultante (Figura 4A, variância explicada = 77%) exibiu o “grupo do nitrato” distribuindo-se ao longo de CP1 com Severínia destacando-se por apresentar o maior escore em uma componente em que os maiores pesos são as concentrações de nitrato e magnésio, como indicado na Figura 4B(Dovidauskas *et al.*, 2017b). A localização na RRAS 13 dos 14 municípios desse grupo pode ser visualizada na Figura 4C; todos utilizam manancial subterrâneo para o abastecimento público, e a população atingida é apenas 4,3% do total da região – desse grupo, o município mais populoso é Igarapava, com aproximadamente 28 mil habitantes.

Abordagem no enfrentamento da contaminação por nitrato das águas subterrâneas de Severínia

Resumindo os resultados exibidos até aqui, que compreendem o período de maio/2015 a abril/2016, podem ser afirmadas algumas características da água de abastecimento do município de Severínia, quando essa é comparada com o conjunto das águas dos demais municípios da RRAS 13: (i) existe uma maior dificuldade em proceder adequadamente a sua desinfecção; (ii) a qualidade da fluoretação pode ser classificada como ruim (IFLU = 21,7%); (iii) existem quantidades maiores dos íons sódio, cálcio, magnésio, cloreto e nitrato, além da água apresentar maior condutividade; (iv) a presença de nitrato em quantidades relativamente elevadas contrasta com a região, mas apresenta semelhanças com a situação enfrentada pelo município vizinho, Monte Azul Paulista; (v) a análise multivariada colocou as águas de Severínia e Monte Azul Paulista em um grupo cujas variáveis proeminentes são a condutividade e as concentrações dos íons nitrato, magnésio, cloreto e cálcio.

Enquanto as deficiências na desinfecção e na fluoretação das águas de Severínia remetem imediatamente a problemas técnicos e/ou metodológicos a serem corrigidos, a presença de nitrato envolve a consideração de uma situação mais complexa, e os fatos sugerem que o manancial subterrâneo, a que o município tem acesso para a captação, esteja sendo contaminado. Na realidade, além da vizinha Monte Azul Paulista, já são descritos outros casos de contaminação de mananciais subterrâneos por nitrato em áreas urbanas do Estado de São Paulo, como em Marília, onde a contaminação estaria relacionada a deficiências na rede de esgotamento sanitário(Varnier *et al.*, 2010), e em Presidente Prudente, em que a contaminação foi atribuída a vazamento de esgoto doméstico e a lixiviação de fossas e de depósitos de resíduos sólidos(Godoy *et al.*, 2004). A OMS estuda, há algum tempo, a relação entre destinação inadequada de esgoto e aumento na concentração de nitrato em mananciais subterrâneos citando localidades com problemas similares de contaminação na África, América do Sul e Índia (Chilton, 1996).

Os níveis de nitrato nas amostras de águas de Severínia chamaram a atenção desse Laboratório antes mesmo de terminar o período de 12 meses referente à aquisição de dados: em janeiro de 2016, três meses antes do final do referido período, das 40 amostras analisadas até então, cinco (12,5%) estavam com concentrações superiores ao VMP e 15 (37,5%) apresentavam concentrações entre 5 e 10 mgN-NO₃ L⁻¹ – a CETESB considera a concentração de 5 mgN-NO₃ L⁻¹ como um valor de prevenção “para definir ações preventivas e regras para aplicação de resíduos em solos agrícolas, em processos de licenciamento e fiscalização ambiental”, enquanto a concentração de 10 mgN-NO₃ L⁻¹ é considerado um “valor orientador de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas”(CETESB, 2016a). Em vista desses resultados, uma reunião foi realizada no final de janeiro de 2016 com representantes desse Laboratório e do GVS de Barretos e as elevadas concentrações de nitrato em diversas amostras foram discutidas – deliberou-se continuar com as análises nos meses seguintes, mas produzindo laudos analíticos que pudessem ser usados como instrumentos legais para que providências iniciais pudessem ser tomadas junto ao Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Severínia (SAAE), caso as concentrações elevadas fossem confirmadas. E, de fato, a

confirmação ocorreu: das 20 amostras analisadas entre fevereiro e abril de 2016, oito (40%) apresentaram concentrações acima do VMP, e em seis (30%) o teor de nitrato situou-se entre 5 e 10 mgN-NO₃ L⁻¹.

Confirmadas as concentrações elevadas de nitrato, o próximo passo, acordado entre esse Laboratório, o GVS de Barretos e a VISA-M, foi analisar amostras coletadas diretamente dos 16 poços tubulares utilizados para o abastecimento público, o que foi realizado entre março e maio de 2016. Como os resultados mostraram que cinco poços continham água com concentrações de nitrato superiores ao VMP e quatro apresentavam concentrações entre 5 e 10 mgN-NO₃ L⁻¹ (Tabela 3, coluna “1ª Coleta”), em julho de 2016 o GVS de Barretos promoveu uma reunião técnica no município, com a participação de representantes do próprio GVS, desse Laboratório, da VISA-M, da Prefeitura, do SAAE, da CETESB e do Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE). Uma das deliberações do grupo foi pela repetição das análises das águas coletadas diretamente dos poços tubulares, o que foi realizado entre setembro e novembro de 2016 – os resultados confirmaram a concentração de nitrato acima do VMP em cinco poços (Tabela 3, coluna “2ª Coleta”). Em resumo, os dados consolidados das duas coletas, informaram que dos 16 poços usados para o abastecimento, cinco (31%) continham água com teores de nitrato acima do VMP e três (19%) apresentavam concentrações entre 5 e 10 mgN-NO₃ L⁻¹ (Tabela 3, coluna “Média”).

Tabela 3. Concentrações de nitrato em poços de Severínia (SP, Brasil).

Poço	Nitrato (mgN-NO ₃ L ⁻¹)			
	1ª Coleta [1]	2ª Coleta [2]	Média	s [3]
P10	20,4	16,8	18,6	2,5
P09	16,5	18,4	17,4	1,3
P06	16,7	16,5	16,6	0,1
P07	16,6	11,2	13,9	3,9
P04	13,3	12,8	13,1	0,4
P11	6,2	6,5	6,4	0,2
P14	5,8	5,2	5,5	0,4
P08	5,2	5,3	5,2	0,1
P18	5,1	2,8	4,0	1,6
P13	2,9	2,7	2,8	0,1
P02	2,2	2,3	2,3	0,1
P16	2,063	2,069	2,066	0,004
P12	1,14	1,06	1,10	0,05
P01	0,68	0,65	0,66	0,02
P17	0,66	0,60	0,63	0,04
P15	0,30	0,35	0,32	0,03

[1] realizada entre março e maio / 2016; [2] realizada entre setembro e novembro / 2016; [3] s = desvio padrão

A gravidade da situação encontrada nas águas de Severínia pode ser avaliada de forma

relativa se esses resultados são comparados àqueles obtidos de maneira similar em Monte Azul Paulista (Dovidauskas *et al.*, 2015): nesse município foram constatados cinco poços com concentrações de nitrato acima do VMP e cinco poços com concentrações entre 5 e 10 mgN-NO₃ L⁻¹. Os números absolutos de poços com contaminação severa (acima de 10 mgN-NO₃ L⁻¹) e que requerem atenção (entre 5 e 10 mgN-NO₃ L⁻¹) nos dois municípios não são muito diferentes, mas Monte Azul Paulista tem disponíveis 30 poços para o abastecimento público, enquanto Severínia conta com apenas 16. Considerando que concentrações acima de 5 mgN-NO₃ L⁻¹ revelam um grau de comprometimento do manancial que requer ou atenção ou intervenção, somando o número de poços com concentrações de nitrato acima dessa concentração revelam que enquanto Monte Azul Paulista apresenta 33% dos poços comprometidos, esse número aumenta para 50% em Severínia. As localizações aproximadas desses 16 poços de Severínia estão indicadas na Figura 5, onde é possível observar que as maiores concentrações de nitrato situam-se predominantemente na área central urbana, à exceção do poço P09 (Povoado de Alvora). Em particular, o poço P07 é adjacente ao cemitério municipal e, segundo informações colhidas na 1ª Reunião Técnica junto ao SAAE, ainda não existem estudos avaliando possíveis impactos do necrochorume sobre o manancial e, embora o funcionamento do cemitério seja anterior a abril de 2003, não foram realizadas adequações para atender a Resolução 335 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA (BRASIL, 2003), alterada pelas Resoluções 368 (BRASIL, 2006) e 402 (BRASIL, 2008), que dispõe sobre o licenciamento ambiental de cemitérios.

Outra maneira de visualizar as diferenças entre as águas dos poços está indicada na Figura 6: a respectiva ACP envolvendo 8 variáveis (condutividade e as concentrações dos íons sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, nitrato e sulfato) embora mostre, no gráfico de escores (Figura 6A), a separação dos poços em grupos coincidentes com aqueles produzidos quando considerou-se apenas as concentrações de nitrato, exhibe também que as águas de 2 poços (P16 e P17) possuem perfis físico-químicos similares entre si, e que diferem significativamente do conjunto dos demais poços, embora estejam em lados opostos da área urbana (Figura 5). Segundo o gráfico de pesos (Figura 6B), essa diferenciação é devida

principalmente a maiores quantidades de sulfato e sódio nas águas desses dois poços; em adição, demonstra não somente a correlação elevada entre a concentração de nitrato e a de cloreto nas águas de poços de Severínia, semelhante àquela anteriormente observada no caso de Monte Azul Paulista, mas também as correlações elevadas entre as concentrações de nitrato, medidas de condutividade e concentrações de cálcio, potássio e magnésio. A Tabela 4 exibe a matriz de correlações entre as 8 variáveis utilizadas na ACP da Figura 6.

Tabela 4. Matriz de correlação das oito variáveis utilizadas na ACP da Figura 6.

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cond
Na ⁺	1,00	-0,36	-0,41	-0,32	-0,28	-0,35	0,68	-0,22
K ⁺	-0,36	1,00	0,91	0,73	0,84	0,89	-0,25	0,89
Ca ²⁺	-0,41	0,91	1,00	0,87	0,96	0,98	-0,19	0,98
Mg ²⁺	-0,32	0,73	0,88	1,00	0,85	0,85	0,03	0,89
Cl ⁻	-0,28	0,84	0,96	0,85	1,00	0,98	-0,10	0,97
NO ₃ ⁻	-0,35	0,89	0,98	0,85	0,98	1,00	-0,18	0,98
SO ₄ ²⁻	0,68	-0,25	-0,19	0,03	-0,10	-0,18	1,00	-0,05
Cond	-0,22	0,89	0,98	0,89	0,97	0,98	-0,05	1,00

Esses resultados, principalmente aqueles relacionados às águas dos 16 poços utilizados para o abastecimento público, foram discutidos nas três reuniões técnicas realizadas até o momento em Severínia. A deliberação mais significativa dessas reuniões tem sido a iniciativa do SAAE, levada a efeito desde a primeira reunião, em inspecionar e, se necessário, refazer o revestimento dos poços, especialmente daqueles que apresentaram as maiores concentrações de nitrato, uma vez que a própria SAAE constatou infiltrações no trajeto das perfurações de alguns poços. O impacto do refazimento dos revestimentos dos poços sobre os níveis de nitrato das águas ainda está sendo avaliado e deverá ser abordado nas próximas reuniões técnicas; essa avaliação poderá resultar em outras deliberações, como o tamponamento de poços contaminados, por exemplo, à semelhança do ocorrido em Monte Azul Paulista (Dovidauskas *et al.*, 2015).

CONCLUSÕES

Nesse trabalho procurou-se demonstrar todo o histórico de eventos e produção de dados que conduziram à posição atual de enfrentamento da contaminação por nitrato das águas subterrâneas do município de Severínia. Esse enfrentamento envolveu (e ainda deverá envolver) ações acordadas entre diversos setores: Laboratório de Saúde Pública, VISA-M,

GVS, SAAE, Poder Executivo Municipal, DAEE e CETESB. A decisão em revisar o revestimento dos poços no intuito de mitigar a contaminação do manancial subterrâneo, evitando o tamponamento de poços, ainda está sendo avaliada. Contudo, embora o foco do trabalho tenha sido Severínia, é preciso salientar que a atenção desse laboratório está presentemente voltada para os outros 12 municípios que constituem o grupo do nitrato formado tanto pela análise de componentes principais como pela análise de agrupamento hierárquico, ao lado da própria Severínia e de Monte Azul Paulista. A semelhança entre os perfis físico-químicos dos municípios desse grupo sugere que ações preventivas devam ser discutidas para aqueles 12 municípios, o que pode evitar ações interventivas, como as descritas nesse trabalho para Severínia e as já efetuadas em Monte Azul Paulista.

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. Baird, C.; Environmental Chemistry, W.H. Freeman and Company: New York, **2000**.
2. BRASIL, Ministério do Meio Ambiente – CONAMA; Resolução nº 335 de 3 de abril de 2003, Diário Oficial da União, 28/05/2003.
3. BRASIL, Ministério do Meio Ambiente – CONAMA; Resolução nº 368 de 28 de março de 2006, Diário Oficial da União, 29/03/2006.
4. BRASIL, Ministério do Meio Ambiente – CONAMA; Resolução nº 402 de 17 novembro de 2008, Diário Oficial da União, 18/11/2008.
5. BRASIL, Ministério da Saúde; Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011, Diário Oficial da União, 14/12/2011.
6. Chilton, J. Em Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring; Chapman, D., ed.; UNESCO/WHO/UNEP: Cambridge, **1996**, chapter 9.
7. Companhia Ambiental do Estado de São

- Paulo; Qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo 2013-2015, CETESB: São Paulo, **2016a**.
8. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Qualidade das águas superficiais no Estado de São Paulo - Parte I - Águas Doces 2015, CETESB: São Paulo, **2016b**.
 9. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Urbanos 2016, CETESB: São Paulo, **2017a**.
 10. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2016, CETESB: São Paulo, **2017b**.
 11. Dovidauskas, S.; Okada, I. A.; Souza, J. A.; Novas, M. A. J. H.; Rossato, R. A. *Vigil. sanit. Debate*, **2015**, 3(1), 97.
 12. Dovidauskas, S.; Okada, I. A.; Iha, M. H.; Oliveira, M. A.; Cavallini, A. G. *Bol Inst Adolfo Lutz*, **2016**, 26, art 19.
 13. Dovidauskas, S.; Okada, I. A.; Iha, M. H.; Cavallini, A. G.; Okada, M. M.; Briganti, R. C. *Vigil. sanit. Debate*, **2017a**, 5(1), 106.
 14. Dovidauskas, S.; Okada, I. A.; Iha, M. H.; Cavallini, A. G.; Okada, M. M.; Briganti, R. C.; Bergamini, A. M. M.; Oliveira, M. A. *Vigil. sanit. Debate*, **2017b**, 5(2), 53.
 15. Godoy, M. C. T. F.; Boin, M. R.; Sanaiotti, D. C.; Silva, J. B. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, **2004**, 63(2), 208.
 16. Kostyla, C.; Bain, R.; Cronk, R.; Bartram, J. *Sci Total Environm*, **2015**, 514, 333.
 17. Ramos, M. M. B.; Valentim, L. S. O. *BEPA*, **2012**, 9(107), 11.
 18. Rose, J. B.; Epstein, P. R.; Lipp, E. K.; Sherman, B. H.; Bernard, S. M.; Patz, J. A. *Environm Health Perspec*, **2001**, 109(Supplement 2), 211.
 19. SÃO PAULO (BRASIL), Secretaria da Saúde do Estado; Resolução SS-250 de 15 de agosto de 1995, Diário Oficial do Estado, 16/08/1995.
 20. Secretaria de Estado da Saúde do Estado de São Paulo, Centro de Vigilância Sanitária / Programas e projetos / Água para consumo humano – Proagua; <http://www.cvs.saude.sp.gov.br>, acessada em maio 2017.
 21. Valentim, L. S. O.; Elmec, A. M.; Mario Jr, R. J.; Bataiero, M. O. *BEPA*, **2012**, 9(100), 29.
 22. Varnier, C.; Iritani, M. A.; Viotti, M.; Oda, G. H.; Ferreira, L. M. R. *Rev. Inst. Geológico*, **2010**, 31(1/2): 1-21.
 23. World Health Organization; Guidelines for Drinking Water Quality, 4th ed., WHO:Geneva, **2011a**.
 24. World Health Organization; Nitrate and nitrite in drinking-water, Rev. 1, WHO: Geneva, **2011b**.

Figura 1. A RRAS 13 no nordeste do Estado de São Paulo (adaptado de mapas do Instituto Geográfico e Cartográfico do Estado de São Paulo, www.igc.sp.gov.br).

Figura 2. A) Análise de Componentes Principais de 88 amostras (municípios) e 12 variáveis (medanas de parâmetros físico-químicos de cada município). B) ACP de 87 amostras (excluída Ibitinga) e 12 variáveis.

Figura 3. Análise Hierárquica de Agrupamentos (método Ward) dos 88 municípios, considerando as medianas em 12 variáveis.

Figura 4. Gráfico de escores (A) e Gráfico de pesos (B) da ACP de 88 amostras e 5 variáveis (Dovidauskas et al., 2017b). C) localização dos municípios do “grupo do nitrato” na RRAS 13.

Figura 5. Mapa da área urbana do município de Severinia, com a localização aproximada dos poços e respectivas concentrações médias de nitrato.

Figura 6. ACP das águas dos 16 poços utilizados para o abastecimento público de Severínia. A) Gráfico de escores. B) Gráfico de pesos.