

METODOLOGIA PARA O ESTABELECIMENTO DE VALORES DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Elzira Dea Alves Barbour¹; Claudio Luiz Dias¹; Mara Magalhães Gaeta Lemos²; José Bezerra de Sousa²; Fabiano Fernandes Toffoli¹; Rosângela Pacini Modesto¹, Aranda Calió dos Reys¹; Renné Alvim de Freitas¹; Carla Marçal¹ & Dorothy Carmen Pinatti Casarini³.

Resumo - A determinação da qualidade da água subterrânea é uma importante ferramenta para subsidiar as ações de prevenção e controle de poluição. Para tanto, é necessário o estabelecimento de valores de referência de qualidade (VRQ), entendido como a concentração de substâncias que define a qualidade natural da água subterrânea. Esses valores são estabelecidos a partir da descrição estatística de resultados de análises químicas das substâncias naturalmente presentes em amostras, coletadas nos diferentes aquíferos, em locais com pouca influência antrópica. As etapas para o estabelecimento do VRQ são: a seleção dos pontos de amostragem representativos e parâmetros; realização de coleta de amostras; ensaios laboratoriais; e análise estatística dos resultados. Foi adotado o terceiro quartil (75%) como VRQ. Os dados utilizados neste trabalho foram obtidos da rede de monitoramento de qualidade de águas subterrâneas, operada pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB, que conta atualmente com 180 pontos de amostragem localizados nos principais Sistemas Aquíferos (Guarani, Bauru, Tubarão, Serra Geral, Taubaté e Cristalino). As amostras são coletadas semestralmente para análise de 42 parâmetros. Este trabalho apresenta a metodologia de estabelecimento de valores de referência de qualidade e os resultados de VRQ para 12 substâncias.

Abstract - Determination of the groundwater quality is a important tool to the pollution prevention and control actions, as well as groundwater classification. To achieve this purpose, it is necessary the establishment of quality guiding values (VRQ), which is understood as the concentration of substances that defines the groundwater natural quality. These values are established based on statistic description of the results of chemical analyses of the naturally present substances in groundwater samples, collected in different aquifers, by pumping wells and springs located in areas with low anthropogenic influences. The steps to the establishment of VRQ are: selection of representative sampling points and parameters to be analysed; the sampling; laboratory assay; and statistic analyses of the data. It was adopted as VRQ, the third quartile (75%). The data used in this paper were obtained from the groundwater quality network operated by the Environmental Agency of São Paulo State – CETESB, which includes 180 sampling points in the most important aquifer systems of the State (Guarani, Bauru, Tubarão, Serra Geral, Taubaté and Cristalino). The samples are collected twice a year and analysed for 42 parameters. This paper presents the methodology to establish the VRQ and the result obtained for 12 substances.

Palavras Chaves: água subterrânea; referência de qualidade; monitoramento; classificação

¹ Setor de Qualidade de Águas Subterrâneas. CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Av. Frederico Hermann Jr. 345. Alto de Pinheiros. CEP 05459-900. Tel (11) 3030 6864. esss@cetesb.sp.gov.br;

² Setor de Qualidade de Solos e Vegetação. CETESB esse@cetesb.sp.gov.br;

³ Divisão de Qualidade de Solo, Água Subterrânea e Vegetação CETESB ess@cetesb.sp.gov.br.

1 – Introdução

A água subterrânea vem assumindo importância relevante como fonte de abastecimento doméstico, industrial e agrícola. Mais de metade da água de abastecimento público no Brasil, provém de reservas subterrâneas [1]. No Estado de São Paulo, segundo levantamento realizado pela CETESB [2], 72% dos municípios são abastecidos por esse recurso hídrico.

Os aspectos inerentes ao crescimento populacional urbano e desenvolvimento agrícola e industrial do Estado vem determinando aumento da demanda de água subterrânea e a possibilidade de degradação da sua qualidade. Assim, surge a necessidade de estabelecimento de valores de referência de qualidade – VRQ que são as concentrações de determinadas substâncias na água subterrânea que definem a sua qualidade natural. É uma ferramenta fundamental nas ações de prevenção da poluição, do controle de áreas contaminadas, bem como na classificação de águas subterrâneas e devem ser estabelecidos com base em interpretações estatísticas de análises físico-químicas de amostras de água dos diversos aquíferos, por meio de redes de monitoramento, bem como estudos específicos em detalhe.

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB desenvolve desde 1990, o monitoramento das águas subterrâneas no Estado de São Paulo, caracterizando e avaliando sua qualidade, de forma a fornecer subsídios às ações de prevenção e controle da poluição, conforme estabelece a Lei Estadual n.º 977/76, cujo regulamentado foi aprovado pelo Decreto n.º 8468/76, bem como no atendimento à Lei Estadual n.º 6.134/88, regulamentada pelo Decreto n.º 32.955/91.

A rede de monitoramento conta atualmente com 180 pontos de amostragem, utilizando-se de poços de abastecimento público, de águas minerais, poços industriais e nascentes, selecionados de forma a incluir as principais formações aquíferas do Estado de São Paulo, nos Sistemas Aquíferos Bauru, Guarani, Serra Geral, Embasamento Cristalino, Tubarão e Taubaté, em suas diversas áreas de ocorrência. A escolha da localização dos pontos de monitoramento e dos parâmetros a serem monitorados é direcionada em função dos estudos de vulnerabilidade, nos resultados obtidos anteriormente e nos processos de licenciamento ambiental.

No monitoramento executado pela CETESB são determinados semestralmente 42 parâmetros para a caracterização da hidroquímica natural, bem como indicadores de efeitos antropogênicos. Os resultados obtidos são armazenados em banco de dados e aqueles referentes ao período entre 1990 e 2003 encontram-se publicados nos relatórios CETESB [3, 4, 5, 6].

A CETESB [7] publicou os valores orientadores para solos e águas subterrâneas contemplando valores de referência de qualidade e alerta, para solos, e valores de intervenção para solos e águas

subterrâneas. Em 2005, foi publicada nova versão revisando os valores e ampliando o número de substâncias, além de alterar o conceito de valor de alerta para valor de prevenção [8].

O objetivo desse trabalho é apresentar a metodologia de determinação de valores de referência de qualidade de água subterrânea e os resultados parciais obtidos até o momento, pela CETESB.

2 - Metodologia de determinação de valores de referência de qualidade

A metodologia apresentada neste trabalho tem como base as atividades desenvolvidas pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB, relacionadas ao monitoramento de qualidade de águas subterrâneas, que vem sendo aprimorado no decorrer do tempo.

Para a determinação de valores de referência de qualidade para águas subterrâneas, devem ser considerados dois grupos de substâncias, um formado por substâncias cuja ocorrência é naturalmente detectada nas águas subterrâneas, em função da interação solo-rocha-água, o que determina a sua hidrogeoquímica e outro formado por substâncias orgânicas, definidas como aquelas cujas moléculas contêm carbono, exceção feita ao carboneto, carbonatos e óxidos de carbono, geradas ou isoladas antropogenicamente, que, sendo naturalmente ausentes nas águas subterrâneas, o valor de referência de qualidade não se aplica.

Assim, os valores de referência de qualidade são estabelecidos a partir de descrição estatística de resultados de análises químicas das substâncias naturalmente presentes em amostras coletadas em locais com pouco impacto antropogênico.

As etapas para o estabelecimento desses valores são a seleção dos pontos de amostragem representativos e parâmetros, realização de coleta de amostras, ensaios laboratoriais e análise estatística dos resultados.

Com o objetivo de contemplar as variações sazonais nas concentrações de substâncias nas águas subterrâneas, as coletas devem ser realizadas, no mínimo, duas vezes por ano nos pontos fixos de monitoramento, sendo uma no final da estação das chuvas e outra no final da estação seca.

É importante uma avaliação temporal dos resultados visando observar tendência de aumento ou diminuição de concentração das substâncias monitoradas ao longo do tempo.

2.1. Seleção de pontos de amostragem e parâmetros

Os pontos de amostragem devem ser selecionados através da avaliação dos perfis construtivos de poços cadastrados nos órgãos gestores ou nas companhias de abastecimento público, escolhendo-se

aqueles construídos adequadamente e que captam águas de um único aquífero, ou pelo menos, de um sistema aquífero. Para subsidiar as ações de prevenção e controle da poluição, deve ser dada preferência para poços com nível estático mais raso, de maior volume explorado, com possibilidade de longevidade de operação e fácil acesso. Podem ser selecionadas também nascentes protegidas.

Os parâmetros determinados devem ser escolhidos visando a caracterização da hidrogeoquímica das águas subterrâneas, bem como indicadores de efeito antrópico. Sugere-se a determinação dos seguintes parâmetros: Temperatura, pH, Condutividade Elétrica, Cálcio, Cloreto, Cianeto, Cobalto, Cobre, Cromo, Dureza Total, Ferro, Fluoreto, Nitrogênio Amoniacal, Nitrogênio Nitrato, Nitrogênio Nitrito, Nitrogênio Total Kjeldahl, Potássio, Sólidos Dissolvidos Totais, Alcalinidade Hidróxido, Alcalinidade Bicarbonato, Alcalinidade Carbonato, Alumínio, Arsênio, Bário, Boro, Cádmio, Carbono Orgânico Dissolvido, Chumbo, Magnésio, Manganês, Mercúrio, Níquel, Selênio, Sódio, Sulfato, Vanádio, Zinco, Resíduo Seco à 180°C, Contagem Padrão de Bactérias, Coliformes Totais, Coliformes Fecais.

Considerando que os resultados analíticos para algumas substâncias são freqüentemente inferiores aos limites de quantificação em todos os aquíferos monitorados, há a possibilidade de descontinuidade na determinação dessas substâncias. Além disso, cada Estado deve selecionar os parâmetros e número de pontos de amostragem em função da viabilidade econômica e das características geológicas e ambientais locais.

Para a Região Metropolitana da Grande São Paulo - RMSP, estão sendo determinados também: 1.2 Dicloroetano, Tetracloroetileno, Cloreto de Vinila, Cloróformio e Benzeno, tendo em vista o histórico de industrialização da região.

2.2 Realização de coleta de amostras e ensaios laboratoriais

A coleta de amostras d'água é uma das etapas mais importantes para a correta interpretação hidroquímica, pois dela dependem todas as demais etapas, devendo-se evitar as fontes possíveis de alterações das características das amostras, além de representarem o mais fielmente possível a qualidade da água no aquífero [5]. É essencial, para o estabelecimento do VRQ, a definição dos limites de quantificação de interesse junto aos laboratórios, visto que a maioria das análises são para elementos traços.

O procedimento de coleta inicia-se com o planejamento das atividades de campo, quando deve ser elaborada uma lista para checagem de todos os itens necessários para a execução do trabalho, seleção dos pontos a serem amostrados e parâmetros a serem determinados. Os proprietários dos poços, bem como os laboratórios devem ser informados sobre a data da coleta. A seguir, deve ser verificado se

todos os diferentes frascos necessários para o número de amostras a serem coletadas e parâmetros a serem determinados estão devidamente preparados, devendo haver material sobressalente para eventualidades. O Quadro 1 apresenta as recomendações adotadas pela CETESB para tipo de frascaria e respectivo tratamento, método de preservação e prazos de validade das amostras, por grupo de substância.

As amostras de água de poços tubulares devem ser coletadas o mais próximo possível do cavalete. Poços que não estejam em operação no momento da coleta devem ser purgados deixando a água bombeada escoar por no mínimo 20 minutos, com o objetivo de retirar a água estagnada e representar as condições do aquífero.

Devem ser realizadas medidas em campo de pH, condutividade elétrica, temperatura, vazão de bombeamento e profundidade do nível d'água. Cada amostra coletada deve ser acondicionada em frascos devidamente identificados, devendo ser acompanhadas de uma ficha contendo informações que a caracterize (tipo de amostra, identificação do ponto de amostragem, data e horário da coleta, condições climáticas, nome do coletor, nome do interessado, resultados de campo, parâmetro a ser determinado, tipo de preservação, etc).

Quadro 1 – Recomendações de frascaria, preservação, volume e prazo de validade das amostras

| Parâmetro | Frasco | Preservação | Volume (mL) | Prazo de Validade |
|---|---------------------|--|-------------|-------------------|
| Acidez/alcalinidade | P, V | Refrigerar a 4 ± 2 °C | 250 | 24 horas |
| Fluoreto | P | Não requerida | 500 | 28 dias |
| Dureza | P, V | Adicionar HNO ₃ até pH<2 | 500 | 6 meses |
| Metais, Boro, Arsênio e Selênio | P, V ⁽¹⁾ | Adicionar HNO ₃ até pH<2 ⁽²⁾ | 500 | 6 meses |
| Sulfato | P, V ⁽¹⁾ | Refrigerar a 4 ± 2 °C | 250 | 28 dias |
| Nitrogênio: amoniacal, nitrato e Kjeldahl. Fosfato total | P, V | Adicionar H ₂ SO ₄ até pH<2 | 500 | 7 dias |
| Nitrito e Cloreto | P, V | Refrigerar a 4 ± 2 °C | 250 | 48 horas |
| Sólidos totais | P, V | Refrigerar a 4 ± 2 °C | 1000 | 7 dias |
| Sólidos filtráveis | P, V | Refrigerar a 4 ± 2 °C | 1500 | 24 horas |
| Carbono orgânico dissolvido | Frasco de OD | Adicionar H ₂ SO ₄ até pH 3,5 - 4,5 e refrigerar a 4°C | 250 | 24 horas |
| Solventes halogenados | FA | Preencher totalmente o frasco e refrigerar a 4°C | 60 | 14 dias |
| Benzeno | FA | Preencher totalmente o frasco e refrigerar a 4°C | 60 | 14 dias |

Fonte: www.cetesb.sp.gov.br;

(1) Lavar com solução a 10% de HNO₃ e enxaguar com água tipo III (destilada ou osmose reversa).

(2) Para determinação de espécies químicas dissolvidas, filtrar a amostra no momento da coleta.

P: Frasco de polietileno ou equivalente. V: frasco de vidro borosilicato. FA: frasco de vidro âmbar com tampa esmerilhada. OD: frasco de vidro com tampa esmerilhada.

As amostras devem ser mantidas em condições refrigeradas para o transporte até o laboratório, e devem ser apresentadas a documentação de rastreabilidade desde a coleta até a emissão dos boletins de ensaio, que devem seguir a norma NBR ISO/IEC 17025/98 - Requisitos Gerais para Competência de Laboratório de Ensaio e Calibração. As análises devem ser realizadas em laboratórios que efetuem sistema de controle de qualidade, e se possível apresentando procedimento analítico acreditado pelo INMETRO.

2.3 Avaliação e tratamento estatístico dos dados

Existem parâmetros, cujos valores de referência de qualidade podem ser único para todos os aquíferos, e outros que devem ser estabelecidos por sistema aquífero ou mesmo formações aquíferas. Ainda dentro de uma mesma formação, é possível que seja necessário considerar o grau de confinamento.

Adotou-se para essa avaliação estatística, princípios descritos no relatório sobre aspectos estatísticos para águas subterrâneas elaborado pela Comunidade Européia [9].

Os resultados analíticos obtidos são compilados em planilhas eletrônicas para uma avaliação de consistência para os sistemas aquíferos que apresentem quantidades de amostras superiores a 20 resultados. Devem ser retirados da matriz de dados aqueles cujas concentrações excedam os padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, desde que não haja indícios de que sejam de ocorrência naturais.

Além disso, devem ser retirados da matriz, também os dados considerados discrepantes. Para tanto, recomenda-se a utilização de gráficos do tipo 'box-plot', que é uma alternativa ao histograma para representar um conjunto de dados, facilitando a visualização da dispersão e destacando valores considerados 'outliers', minimizando possíveis incorreções analíticas ou de amostragem.

Para completar a matriz de dados, deve haver um tratamento para os resultados cuja concentração está inferior ao limite de quantificação (LQ). Para estes, adota-se o valor correspondente a metade desse limite, ou seja $LQ/2$.

Para verificar diferenças estatísticas significativas entre os valores obtidos para os diferentes aquíferos, avaliando-se a possibilidade de utilização dos dados em conjunto, adota-se o teste não paramétrico Kruskal-Wallis, que testa a hipótese de que as medianas são iguais para um intervalo de confiança de 95%.

Os dados, agrupados por conjuntos sem diferenças estatísticas, são avaliados por análises descritivas, ou seja, mínimo, máximo, média, mediana, e quartis. O 3º quartil (75%) é adotado como valor de referência de qualidade das águas subterrâneas (CETESB, 2001 e São Paulo, 2005).

Para as substâncias cuja matriz de dados apresenta menos do que 40% de amostras com resultados inferiores ao limite de quantificação, poderão ser realizadas outras análises estatísticas. A utilização da média deve ser feita de forma criteriosa, pois esta é fortemente influenciada por valores anômalos.

3 - Resultados parciais obtidos pela CETESB

Neste trabalho utilizou-se como matriz de dados os resultados obtidos no monitoramento da qualidade de águas subterrâneas realizado pela CETESB no período de 1994 a 2005.

Os pontos de amostragem de água subterrânea foram selecionados através da avaliação dos perfis construtivos de poços cadastrados no Departamento de Águas e Energia Elétrica – DAEE, na Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP e nos processos CETESB de Licenciamento de Água Mineral. A descrição dos pontos de monitoramento utilizados para esse trabalho e os resultados e procedimentos analíticos utilizados encontram-se nos Relatórios CETESB de Qualidade de Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo [4, 5, 6].

Os parâmetros ora analisados estatisticamente, foram: antimônio, arsênio, boro, cádmio, cianeto, chumbo, cobalto, cobre, mercúrio, níquel, selênio e vanádio, conforme apresenta a Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados do tratamento estatístico da matriz de dados

| Substância | Aqüífero | Mínimo | Máximo | Média | Desvio padrão | Mediana | Quartil 75% | Amostras | Amostras <LQ |
|-------------|-----------------|--------|--------|---------|---------------|---------|-------------|----------|--------------|
| | | | | | | | | n.º | % |
| mg/l | | | | | | | | | |
| Antimônio | Bauru | <0,002 | 0,002 | <0,002 | 0,0001 | <0,002 | <0,002 | 178 | 99 |
| | Emb. Cristalino | <0,002 | <0,002 | <0,002 | 0,0000 | <0,002 | <0,002 | 53 | 100 |
| | Guarani | <0,002 | <0,002 | <0,002 | 0,0000 | <0,002 | <0,002 | 106 | 100 |
| | Serra Geral | <0,002 | <0,002 | <0,002 | 0,0000 | <0,002 | <0,002 | 32 | 100 |
| | Tubarão | <0,002 | <0,002 | <0,002 | 0,0000 | <0,002 | <0,002 | 37 | 100 |
| | TOTAL | <0,002 | 0,002 | <0,002 | 0,000 | <0,002 | <0,002 | 406 | 100 |
| Arsênio | Bauru | <0,002 | 0,003 | <0,002 | 0,000 | <0,002 | <0,002 | 576 | 99,7 |
| | Emb. Cristalino | <0,002 | 0,007 | <0,002 | 0,000 | <0,002 | <0,002 | 181 | 93 |
| | Guarani | <0,002 | 0,003 | <0,002 | 0,000 | <0,002 | <0,002 | 191 | 98 |
| | Serra Geral | <0,002 | <0,002 | <0,002 | 0,000 | <0,002 | <0,002 | 104 | 100 |
| | Taubaté | <0,002 | 0,005 | 0,002 | 0,001 | <0,002 | 0,003 | 34 | 85 |
| | Tubarão | <0,002 | <0,002 | <0,002 | 0,000 | <0,002 | <0,002 | 135 | 100 |
| TOTAL | <0,002 | 0,007 | <0,002 | 0,000 | <0,002 | <0,002 | 1221 | 98 | |
| Boro | Bauru | <0,03 | 0,09 | <0,03 | 0,005 | <0,03 | <0,03 | 332 | 99 |
| | Emb. Cristalino | <0,03 | 0,14 | <0,03 | 0,021 | <0,03 | <0,03 | 119 | 89 |
| | Guarani | <0,03 | <0,03 | <0,03 | 0,000 | <0,03 | <0,03 | 214 | 100 |
| | Sedimentar | <0,03 | 0,030 | <0,03 | 0,002 | <0,03 | <0,03 | 62 | 98 |
| | Serra Geral | <0,03 | 0,03 | <0,03 | 0,0019 | <0,03 | <0,03 | 62 | 98 |
| | Tubarão | <0,03 | 0,15 | <0,03 | 0,03067 | <0,03 | <0,03 | 70 | 83 |
| TOTAL | <0,03 | 0,15 | <0,03 | 0,01309 | <0,03 | <0,03 | 859 | 96 | |

Tabela 1 - Resultados do tratamento estatístico da matriz de dados **continuação**

| Substância | Aqüífero | Mínimo | Máximo | Média | Desvio padrão | Mediana | Quartil 75% | Amostras | Amostras |
|------------|-----------------|---------|---------|---------|---------------|---------|-------------|----------|----------|
| | | | | | | | | n.º | <LQ |
| | | | | | | | | mg/l | % |
| Cádmio | Bauru | <0,0001 | 0,004 | <0,0001 | 0,0002 | <0,0001 | <0,0001 | 748 | 95 |
| | Emb. Cristalino | <0,0001 | 0,009 | 0,00025 | 0,0008 | <0,0001 | <0,0001 | 212 | 92 |
| | Guarani | <0,0001 | 0,003 | <0,0001 | 0,0002 | <0,0001 | <0,0001 | 461 | 97 |
| | Serra Geral | <0,0001 | 0,002 | <0,0001 | 0,0002 | <0,0001 | <0,0001 | 136 | 96 |
| | Tubarão | <0,0001 | 0,001 | <0,0001 | 0,000 | <0,0001 | <0,0001 | 170 | 86 |
| | TOTAL | <0,0001 | 0,009 | 0,00012 | 0,000 | <0,0001 | <0,0001 | 1764 | 94 |
| Chumbo | Bauru | <0,002 | 0,007 | <0,002 | 0,001 | <0,002 | <0,002 | 698 | 92 |
| | Emb. Cristalino | <0,002 | 0,007 | 0,0014 | 0,0011 | <0,002 | <0,002 | 196 | 96 |
| | Guarani | <0,002 | 0,007 | 0,0013 | 0,0009 | <0,002 | <0,002 | 428 | 91 |
| | Serra Geral | <0,002 | 0,007 | <0,002 | 0,0012 | <0,002 | <0,002 | 129 | 90 |
| | Tubarão | <0,002 | 0,007 | <0,002 | 0,0012 | <0,002 | <0,002 | 151 | 89 |
| | TOTAL | <0,002 | 0,007 | <0,002 | 0,001 | <0,002 | <0,002 | 1602 | 92 |
| Cobalto | Bauru | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,0000 | <0,01 | <0,01 | 71 | 100 |
| | Emb. Cristalino | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,0000 | <0,01 | <0,01 | 104 | 100 |
| | Guarani | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,0000 | <0,01 | <0,01 | 82 | 100 |
| | Serra Geral | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,0000 | <0,01 | <0,01 | 18 | 100 |
| | Tubarão | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,0000 | <0,01 | <0,01 | 43 | 100 |
| | TOTAL | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,0000 | <0,01 | <0,01 | 318 | |
| Cobre | Bauru | <0,02 | 0,09 | <0,02 | 0,00847 | <0,02 | <0,02 | 334 | 91 |
| | Emb. Cristalino | <0,02 | 0,32 | <0,02 | 0,02735 | <0,02 | <0,02 | 132 | 96 |
| | Guarani | <0,02 | 0,25 | <0,2 | 0,0231 | <0,02 | <0,2 | 219 | 94 |
| | Serra Geral | <0,02 | 0,05 | <0,02 | 0,00658 | <0,02 | <0,02 | 64 | 94 |
| | Tubarão | <0,02 | 0,09 | <0,02 | 0,01021 | <0,02 | <0,02 | 81 | 90 |
| | TOTAL | <0,02 | 0,32 | <0,02 | 0,01738 | <0,02 | <0,02 | 830 | 93 |
| Mercúrio | Bauru | <0,0001 | 0,00070 | <0,0001 | 0,00006 | <0,0001 | 0,00015 | 517 | 97 |
| | Emb. Cristalino | <0,0001 | 0,00030 | <0,0001 | 0,00005 | <0,0001 | 0,00015 | 176 | 98 |
| | Guarani | <0,0001 | 0,00060 | <0,0001 | 0,00006 | <0,0001 | 0,00015 | 319 | 98 |
| | Serra Geral | <0,0001 | 0,00030 | <0,0001 | 0,00006 | <0,0001 | 0,00015 | 94 | 96 |
| | Tubarão | <0,0001 | 0,00015 | <0,0001 | 0,00005 | <0,0001 | 0,00015 | 115 | 100 |
| | TOTAL | <0,0001 | 0,00080 | 0,0001 | 0,00006 | <0,0001 | 0,00015 | 1247 | 97 |
| Níquel | Bauru | <0,02 | <0,02 | <0,02 | 0,00 | <0,02 | <0,02 | 155 | 100 |
| | Emb. Cristalino | <0,02 | <0,02 | <0,02 | 0,00 | <0,02 | <0,02 | 106 | 100 |
| | Guarani | <0,02 | <0,02 | <0,02 | 0,00 | <0,02 | <0,02 | 108 | 100 |
| | Serra Geral | <0,02 | <0,02 | <0,02 | 0,00 | <0,02 | <0,02 | 32 | 100 |
| | Tubarão | <0,02 | <0,02 | <0,02 | 0,00 | <0,02 | <0,02 | 45 | 100 |
| | TOTAL | <0,02 | <0,02 | <0,02 | 0,00 | <0,02 | <0,02 | 460 | 100 |
| Selênio | Bauru | <0,002 | <0,002 | <0,002 | 0,000 | <0,002 | <0,002 | 155 | 100 |
| | Emb. Cristalino | <0,002 | <0,002 | <0,002 | 0,000 | <0,002 | <0,002 | 106 | 100 |
| | Guarani | <0,002 | <0,002 | <0,002 | 0,000 | <0,002 | <0,002 | 113 | 100 |
| | Serra Geral | <0,002 | 0,002 | <0,002 | 0,000 | <0,002 | <0,002 | 32 | 97 |
| | Tubarão | <0,002 | <0,002 | <0,002 | 0,000 | <0,002 | <0,002 | 44 | 100 |
| | TOTAL | <0,002 | 0,005 | <0,002 | 0,000 | <0,002 | <0,002 | 450 | 99,8 |
| Cianeto | Bauru | <0,006 | <0,006 | <0,006 | 0,000 | <0,006 | <0,006 | 65 | 100 |
| | Emb. Cristalino | <0,006 | <0,006 | <0,006 | 0,000 | <0,006 | <0,006 | 103 | 100 |
| | Guarani | <0,006 | <0,006 | <0,006 | 0,000 | <0,006 | <0,006 | 84 | 100 |
| | Serra Geral | <0,006 | <0,006 | <0,006 | 0,000 | <0,006 | <0,006 | 21 | 100 |
| | Tubarão | <0,006 | <0,006 | <0,006 | 0,000 | <0,006 | <0,006 | 43 | 100 |
| | TOTAL | <0,006 | <0,006 | <0,006 | 0,000 | <0,006 | <0,006 | 316 | 100 |
| Vanádio | Bauru | <0,02 | 0,110 | 0,020 | 0,021 | <0,02 | <0,02 | 155 | 73 |
| | Emb. Cristalino | <0,02 | <0,02 | <0,02 | 0,000 | <0,02 | <0,02 | 106 | 100 |
| | Guarani | <0,02 | 0,030 | 0,011 | 0,003 | <0,02 | <0,02 | 108 | 96 |
| | Serra Geral | <0,02 | 0,110 | <0,02 | 0,021 | <0,02 | <0,02 | 32 | 78 |
| | Tubarão | <0,02 | 0,020 | <0,02 | 0,002 | <0,02 | <0,02 | 44 | 95 |
| | TOTAL | <0,02 | 0,110 | <0,02 | 0,014 | <0,02 | <0,02 | 459 | 88 |

Pode-se verificar que alguns parâmetros como cobalto e cianeto não apresentaram nenhum resultado acima do limite de quantificação, podendo indicar a possibilidade de um VRQ único para as águas subterrâneas, considerando-se os aquíferos avaliados.

A Tabela 2 apresenta a proposta de Valores de Referência de Qualidade das Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo para os aquíferos Bauru, Embasamento Cristalino, Serra Geral e Tubarão, tendo que vista que não foi realizada até o momento, a interpretação estatística para os demais aquíferos existentes no Estado.

Tabela 2 - Proposta de Valores de Referência de Qualidade das Águas Subterrâneas dos Sistemas Aquíferos Bauru, Embasamento Cristalino, Guarani, Serra Geral e Tubarão no Estado de São Paulo

| SUBSTÂNCIA | VALOR DE REFERÊNCIA DE QUALIDADE PARA ÁGUA SUBTERRÂNEA mg/L |
|------------|---|
| Antimônio | <0,002 |
| Arsênio | <0,002 |
| Boro | <0,03 |
| Cádmio | <0,0001 |
| Chumbo | <0,002 |
| Cobalto | <0,01 |
| Cobre | <0,02 |
| Mercurio | 0,00015 |
| Níquel | <0,02 |
| Selênio | <0,002 |
| Cianeto | <0,006 |
| Vanádio | Bauru 0,02 |
| | Demais <0,02 |

4 – Conclusão

Os Valores de Referência de Qualidade VRQ, definidos como a concentração de determinada substância na água subterrânea que indica a qualidade natural dessas águas subterrâneas, constituem-se numa importante ferramenta para subsidiar as ações de prevenção e controle da poluição, para verificação da alteração da qualidade das águas subterrâneas; bem como para sua classificação.

São estabelecidos por meio de interpretação estatística (quartil 75%) dos resultados de análises das substâncias naturalmente presentes em amostras de água dos diversos aquíferos, obtidas por meio de redes monitoramento da qualidade. Destaca-se então a importância da execução de monitoramento

de longo termo pelos órgãos ambientais estaduais, para subsidiar a gestão do recurso hídrico subterrâneo

Desde 1990, quando foi iniciado o monitoramento das águas subterrâneas no Estado de São Paulo, a metodologia vem sendo paulatinamente aperfeiçoada com a inclusão de novos pontos de monitoramento e parâmetros, bem como aperfeiçoando os métodos laboratoriais.

Os resultados obtidos até o momento no monitoramento mostram que as águas subterrâneas do Estado de São Paulo apresentam boa qualidade para consumo humano. De modo geral, houve pouca variação entre os resultados desse monitoramento e aqueles realizados desde 1990. Algumas características marcantes de cada Sistema Aquífero foram confirmadas e todos esses dados contribuíram para a definição dos valores de referência de qualidade propostos neste trabalho.

5 – Referências Bibliográficas

[1] ANA - Agência Nacional de Águas. **Informações Hidrogeológicas**. Disponível em: <<http://www.ana.gov.br/gestaoRecHidricos/InfoHidrologicas/aguasSubterr/mapaProvHidr.htm>> Acesso em 17 jan. 2004.

[2] CETESB. **Uso das águas subterrâneas para abastecimento público no Estado de São Paulo: 1997**. São Paulo: CETESB, 1997. 47p

[3] CETESB. **Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo: 1994**. São Paulo: CETESB, 1996. 95p.

[4] CETESB. **Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo: 1997**. São Paulo: CETESB, 1998. 106p. il. (Série Relatórios).

[5] CETESB. **Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo: 1998-2000**. São Paulo: CETESB, 2001. 106p. il. (Série Relatórios).

[5] CETESB. **Relatório de qualidade das águas subterrâneas do Estado de São Paulo: 2001-2003**. São Paulo: CETESB, 2004. 201p. il. (Série Relatórios).

[7] CETESB. **Relatório de Estabelecimento de valores orientadores para solos e água subterrâneas**. São Paulo: CETESB, 2001. (Série Relatórios).

[8] SÃO PAULO, 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo - 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. Diário Oficial do Estado. Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, 3.12.2005, 115(227). p. 22-23. Retificação 13.12.2005, 115(233) p.42.

[9] THE EU WATER Framework Directive: statistical aspects of the identification of groundwater pollution trends, and aggregation of monitoring results. **Final Report**:December 2001. 63p. Disponível em <<http://www.ewfdgw.net>>, acessado em 24 de janeiro de 2004.