



CONCENTRAÇÕES DE NITRATO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM ÁREAS RURAIS DO MUNICÍPIO DE SÃO JOSÉ DO RIO PRETO (SP)

NITRATE CONCENTRATION IN GROUNDWATER OF RURAL AREAS FROM SÃO JOSÉ DO RIO PRETO (SP), BRAZIL

Cinthia Cristine de Moura¹; Didier Gastmans²; Chang Hung Kiang³; Rosângela Pacini Modesto⁴; Paulo Fernando Rodrigues⁵; Elaine Cristina Ruby⁶; Andrey Vetorelli Borges⁷

Artigo recebido em: 26/10/2014 e aceito para publicação em: 04/11/2015.

DOI: <http://dx.doi.org/10.14295/ras.v29i3.27980>

Resumo: Inúmeros estudos, realizados em diversos países, relacionam as tipologias agrícolas com a contaminação por nitrato em águas subterrâneas. Em São Paulo, o monitoramento da qualidade das águas subterrâneas realizado pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) indica aumento nas concentrações de nitrato no Sistema Aquífero Bauru (SAB), entretanto, em áreas rurais a extensão desse problema é desconhecida. O objetivo deste trabalho foi avaliar a extensão da contaminação por nitrato, a qualidade e o quimismo das águas do SAB na área rural de São José do Rio Preto (SP). Foram realizados o cadastramento de propriedades rurais, duas campanhas de amostragem de água subterrânea para análise química, tratamento estatístico dos dados e avaliação das possíveis relações entre as concentrações de nitrato observadas e os tipos de atividades desenvolvidas. Apenas duas amostras, nas duas campanhas, apresentaram concentrações de nitrato superiores ao limite de potabilidade estabelecido pela Portaria MS2914/2011. No entanto, várias amostras apresentaram indícios de contaminação, especialmente aquelas em que as concentrações de nitrato possuem correlação com as de cloreto, indicando comprometimento e alteração da composição das águas. Observou-se esses indícios em propriedades onde são desenvolvidas atividades pecuárias e agrícolas de maneira consorciada, e a fonte de contaminação está associada aos sistemas de saneamento *in situ*, além do acúmulo de dejetos animais.

Palavras-chave: Sistema Aquífero Bauru (SAB). Águas subterrâneas. Nitrato. Área rural.

Abstract: Several studies, carried out in many countries, have connected agricultural practices with nitrate contamination in groundwater. In São Paulo, the monitoring program of groundwater quality, conducted by the Environmental Agency of São Paulo State (CETESB), indicate an increase in nitrate concentrations in Bauru Aquifer System (BAS). However, in rural areas the extent of this problem is unknown. In order to assess the nitrate contamination, quality and the chemistry of BAS groundwater in rural area from São José do Rio Preto, activities encompassing the record of agricultural properties, two groundwater sampling campaigns for chemical analysis, statistical analysis of hydrochemical data and evaluation of the relationship between nitrate concentrations in groundwater and agricultural practices have been undertaken. Only two samples, in both sampling campaigns presented nitrate concentration higher than the limit for drinking water established by Ordinance MS 2914/2011. Nevertheless, several samples presented evidence of contamination; especially in which nitrate concentration show good correlation with chloride, indicating impairment and changes in water composition. Effects of groundwater contamination were observed in properties where livestock associated to agricultural activities are developed, and the source of contamination is associated with sanitation systems *in situ*, in addition to accumulation of animal waste.

Keywords: Bauru Aquifer System. Groundwater. Nitrate. Rural area.

1 INTRODUÇÃO

Águas subterrâneas constituem importante fonte de água potável, pois representam cerca de 97% da água doce disponível no mundo. Enquanto as águas superficiais ge-

ralmente necessitam de algum tipo de tratamento para sua utilização, as águas subterrâneas, por possuírem maior estabilidade e melhor qualidade microbiológica, necessitam de pouco ou nenhum tratamento prévio. Por isso, em muitas comunidades, em especial

¹⁻⁷ Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita” – UNESP. (cinthia.mr@gmail.com; gastmans@rc.unesp.br; chang@rc.unesp.br; rmodesto@sp.gov.br; pfr Rodrigues@sp.gov.br; eruby@sp.gov.br; andrey.vetorelli@cati.sp.gov.br)

em áreas rurais, ela pode ser a única opção econômica viável, principalmente onde as fontes são limitadas ou poluídas (WHO, 2006).

O aumento da produção agrícola a partir da década de 70, sobretudo nos países menos desenvolvidos, resultou no uso indiscriminado de fertilizantes, colocando em risco ecossistemas marinhos e terrestres, alterando a qualidade da água subterrânea e superficial e causando problemas sociais relacionados à saúde (BÖHLKE, 2002). Estima-se que 30% da superfície terrestre seja destinada à produção agrícola e pecuária, envolvendo plantações e pastagens, e que aproximadamente 70% de toda a água potável utilizada seja direcionada à irrigação das áreas agrícolas, voltadas à produção de alimentos para humanos e animais (FAO, 2013).

A contaminação das águas subterrâneas por nitrato tem causado uma crescente preocupação em diversos países, uma vez que esse composto representa um importante indicador de contaminação antrópica. Por apresentar grande persistência e alta mobilidade, pode atingir extensas áreas e permanecer dissolvido nas águas por décadas ou mais tempo, devido às condições oxidantes, que predominam na maior parte dos aquíferos (BÖHLKE, 2002; FOSTER et al., 2006; PROCEL, 2011).

Os casos mais graves de contaminação das águas subterrâneas em áreas rurais geralmente estão associados a extensas áreas de monocultura (FOSTER et al., 2006), à disposição inadequada de dejetos animais e a mudanças no uso da terra (WHO, 1996). Por outro lado, em áreas urbanas, a contaminação está principalmente ligada a sistemas de saneamento *in situ*, vazamento da rede de esgotamento sanitário e resíduos sólidos (lixões e aterros sanitários) (PROCEL, 2011; VARNIER et al., 2010).

Nas águas subterrâneas é comum a ocorrência de baixas concentrações de nitrato, substância que representa o estágio final da degradação da matéria orgânica. Em altas concentrações, o nitrato está associado à contaminação antrópica e, por apresentar grande persistência e alta mobilidade, essa substância

pode atingir extensa áreas, causando preocupação em diversos países, como EUA e União Europeia (FOSTER et al., 2006; PROCEL, 2011).

A contaminação de águas subterrâneas por nitrato é controlada por diversos fatores, tais como: disponibilidade do contaminante, espessura e composição da zona não saturada, precipitação, fluxo vertical da água, heterogeneidade do aquífero, concentração de oxigênio dissolvido, presença de doadores de elétrons e espessura da zona saturada (SPALDING; EXNER, 1993).

A presença de zonas impermeáveis pode inibir o fluxo vertical da água, diminuindo a dispersão do nitrato, que também pode ser atenuado pela desnitrificação, em condições redutoras. Em solos bem drenados, são observadas maiores concentrações de nitrato abaixo da zona da raiz, causando menor disponibilidade para as plantas e aumento das concentrações nas águas subterrâneas (LIAO et al., 2012).

No estado de Idaho (EUA), estima-se que 93% da carga de nitrogênio observada nas águas subterrâneas, seja proveniente de fontes agrícolas, tais como adubos químicos e orgânicos, enquanto apenas 2% seja originado a partir de sistemas sépticos domésticos (EUA, 2001). O mesmo foi observado na região de Chiba, centro-leste do Japão, onde há intensa atividade de suinocultura e cultivo de arroz. Nesta região, estudos utilizando isótopos ambientais indicaram que as principais fontes de nitrato nas águas subterrâneas proveem de fertilizantes químicos, orgânicos e esgotos domésticos (NISHIKIORI, et al 2012).

Na Europa, foi criada a Diretiva Nitratos (CONSELHO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS, 1991), com o objetivo de proteger a qualidade das águas subterrâneas e superficiais. Esse documento estabelece a adoção de boas práticas agrícolas, destinadas a impedir que os nitratos poluam as águas subterrâneas e superficiais. O relatório referente ao triênio de 2004-2007 revela que em 66% dos poços monitorados, a água subterrânea apresenta concentrações de nitrato estáveis ou com tendência de redução (UE,

2010).

Na porção oeste do estado de São Paulo, o Sistema Aquífero Bauru (SAB) representa um dos principais reservatórios de águas subterrâneas, função de sua grande produtividade e facilidade de perfuração (STRADIOTO, 2007). Cerca de 240 municípios do interior paulista captam suas águas subterrâneas para abastecimento e, dentre eles, 87% são abastecidos integralmente pelo SAB (PAULA E SILVA et al., 2005). Por comportar-se principalmente como um aquífero livre e possuir grande área de afloramento, o SAB tem apresentado grande número de poços, em que as concentrações de nitrato ultrapassam o valor de intervenção ($10 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3\text{-N}$, Portaria 2914 do Ministério da Saúde) (CETESB, 2010).

O relatório de Qualidade da Água da CETESB referente ao triênio 2010/2012 aponta o nitrato como uma das substâncias que apresenta tendência de aumento de concentração nas águas subterrâneas do SAB, e que concentrações acima dos valores de referência vêm sendo observados em diversos pontos de monitoramento (CETESB, 2013). No entanto, a rede de monitoramento da CETESB é composta apenas por poços tubulares utilizados para o abastecimento público em áreas urbanas e não existem levantamentos específicos que contemplem a problemática em áreas rurais. Tal fato justifica a realização desse estudo, que tem como objetivo a avaliação das concentrações de nitrato, a qualidade e o quimismo das águas subterrâneas do SAB frente às fontes de poluição difusa e pontual na área rural do município de São José do Rio Preto (SP).

2 ÁREA DE ESTUDO

O município de São José do Rio Preto está situado na porção norte do Estado de São Paulo, inserida na bacia hidrográfica dos rios Turvo-Grande, definida como Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos 15 (UGRHI 15). Com uma população de aproximadamente 402 mil habitantes (IBGE, 2013) e área total de 434 km^2 , o município possui cerca de 340 km^2 ocupados pela área

rural.

O clima da região é do tipo Aw, segundo a classificação climática de Köppen, definido como tropical chuvoso, com inverno seco e verões chuvosos. A precipitação anual média é de 1220 mm (SÃO PAULO, 2011). O mês mais seco (julho) possui precipitação inferior a 60 mm e o mais chuvoso (janeiro) apresenta precipitação média inferior a 300 mm (UNICAMP, 2013).

A área está assentada sobre sedimentos da Formação Adamantina, com topografia suave dominada por colinas médias de topos aplainados, com interflúvios apresentam áreas médias de $1 \text{ a } 4 \text{ km}^2$. A rede de drenagem é de média a baixa densidade e apresentam entalhamento médio inferior a 20 m , com declividades entre $2 \text{ e } 10\%$ (SÃO PAULO, 2011).

No município de São José do Rio Preto, são reconhecidas duas unidades aquíferas pertencentes ao Sistema Aquífero Bauru (SAB): os aquíferos Adamantina e Santo Anastácio, além dos sistemas aquíferos Guarani e Serra Geral (SAG e SASG). Para o abastecimento público na área urbana, grandes volumes são extraídos de poços no SAG e a complementação da demanda atendida por poços no SAB.

O Aquífero Adamantina, associado aos litotipos da formação homônima, ocorre sob a forma de um aquífero livre, cuja espessura máxima no município de São José do Rio Preto alcança 150 m , com recarga direta por infiltração da água de chuva ao longo de sua área de exposição. Sotoposto ao Aquífero Adamantina, encontra-se o Aquífero Santo Anastácio, associado aos arenitos da mesma unidade, com espessura média de 50 m (SÃO PAULO, 2011).

O projeto de Levantamento Censitário de Unidades de Produção Agrícola do Estado de São Paulo (Projeto LUPA), realizado pela Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo apontou a existência de 475 poços na área rural de São José do Rio Preto, sem, entretanto, especificar se são poços tubulares ou poços escavados (SÃO PAULO, 2008). O principal aquífero explorado na área rural do município de São José

do Rio Preto é o SAB, com 86 poços perfurados, segundo dados do Sistema de Informações de Águas Subterrâneas (SIDAS) do Departamento de Águas e Energia Elétrica do Estado de São Paulo (DAEE).

3 MÉTODOS

Os trabalhos de campo consistiram inicialmente na caracterização das propriedades agrícolas na área rural do município, com o objetivo de se avaliar as principais atividades agrícolas desenvolvidas, bem como os tipos de adubos e fertilizantes nitrogenados utilizados. Posteriormente, foram efetuadas as coletas das amostras de água subterrânea em duas campanhas de coleta. A primeira campanha de amostragem foi realizada entre 28/05 e 20/06/2012 e a segunda entre 26/11 e 12/12/2012. O mapa da Figura 1 representa a distribuição espacial das propriedades.

3.1 Levantamentos de Campo

Para a sistematização dos levantamentos de campo foi elaborada uma ficha de cadastro a ser preenchida em cada propriedade visitada. Essa ficha foi subdividida em três partes: Dados Gerais da Propriedade, Dados da Captação e Dados do Local, compilando, respectivamente, as informações a respeito da localização e área das propriedades, do poço e/ou da captação utilizada e as informações referentes às características do cultivo e utilização de fertilizantes.

O cadastro inicial englobou 100 propriedades e, a partir dele, foram selecionados 60

poços a serem amostrados ao longo da segunda etapa do projeto. A seleção dos pontos de amostragem buscou representar da melhor maneira possível o universo de propriedades cadastradas, levando em consideração a representatividade das principais tipologias agrícolas, o tamanho das propriedades, a utilização de fertilizantes nitrogenados e o uso da água (Figura 1).

3.2 Coleta e Análise da Água Subterrânea

Foram medidos, em campo, os seguintes parâmetros físico-químicos: temperatura da água, temperatura do ar, pH, condutividade elétrica e alcalinidade. Essas informações foram anotadas em fichas específicas e as amostras foram encaminhadas ao laboratório da CETESB, responsável pelo restante das análises.

As amostras foram coletadas nos cavaletes dos poços ou na entrada dos reservatórios, acondicionadas em frascos específicos e preservadas de acordo com as normas do Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB, 2012).

Foram determinados os seguintes parâmetros: nitrato, nitrato amoniacal, nitrogênio kjeldahl, nitrito, sólidos totais dissolvidos, bicarbonato, sulfato, cloreto, fósforo total (apenas na segunda campanha), cálcio, magnésio, potássio e sódio. Os métodos analíticos utilizados seguiram aqueles preconizados pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SMEWW) (APHA; AWWA; WEF, 2005).

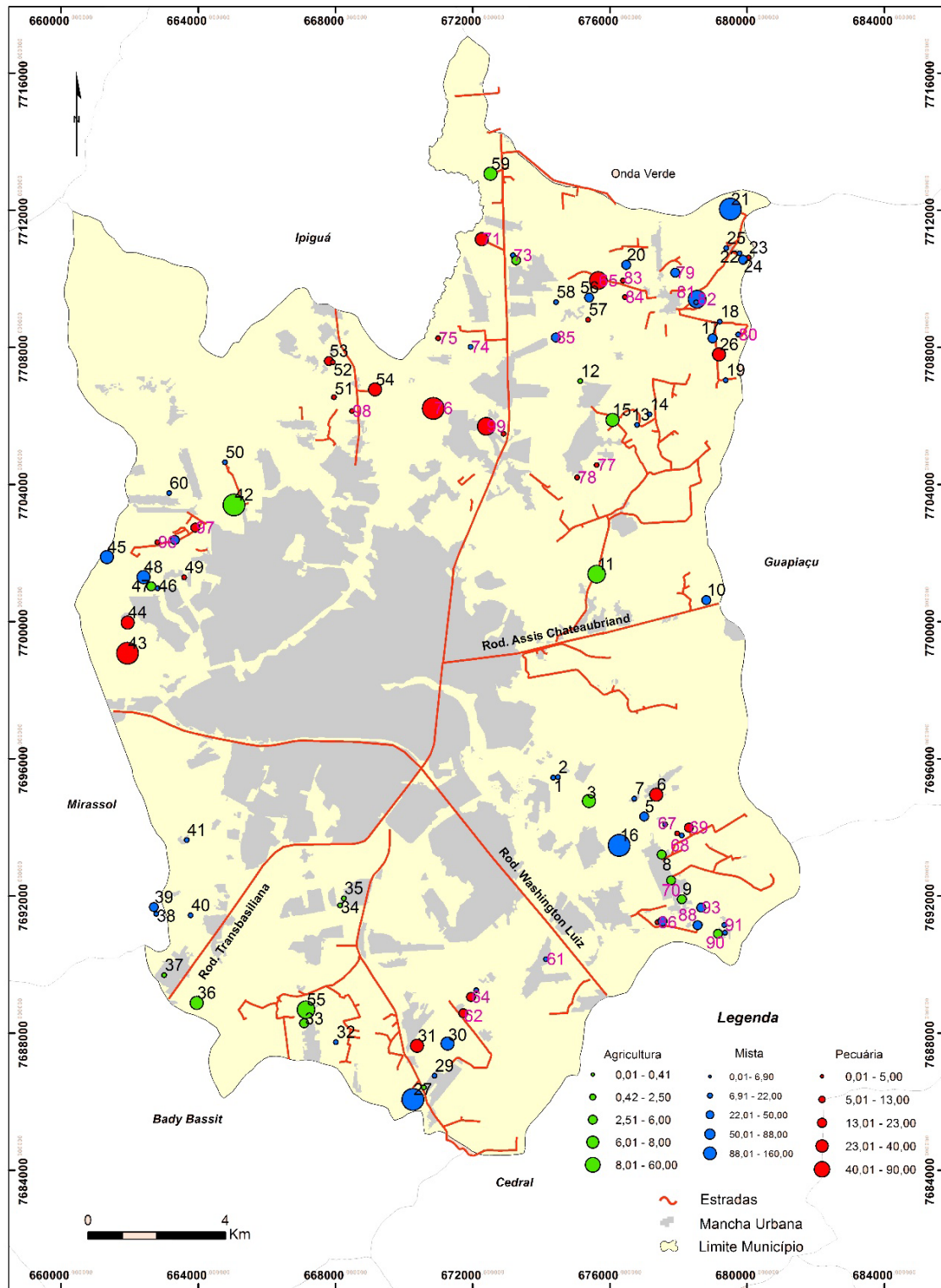


Figura 1 – Mapa das propriedades cadastradas e amostradas na área rural do município de São José do Rio Preto. Os números em preto indicam as propriedades amostradas e em rosa as propriedades apenas cadastradas. A escala dos símbolos utilizados para representar as propriedades faz referência ao tamanho das mesmas e os valores ao lado indicam as classes em hectares.

Figure 1 – Map of registered and sampled properties in rural area of São José do Rio Preto. The black numbers indicates the properties sampled and the rose just registered properties. The scale of the symbols used to represent the properties refers to the size of the properties and the values at the side indicates classes in hectares.

3.3 Análise e tratamento dos dados

Como forma de garantir a qualidade dos resultados das análises químicas laboratoriais, foram calculados os erros de balanço iônico, com erro máximo permitido de 10%. A expressão utilizada foi:

$$\text{Erro (\%)} = \left(\frac{\sum \text{ânions} - \sum \text{cátions}}{\sum \text{ânions} + \sum \text{cátions}} \right) * 100$$

Em que $\sum \text{ânions}$ representa a somatória da concentração, em meq L⁻¹, dos ânions e $\sum \text{cátions}$ representa a somatória da concentração, em meq L⁻¹, dos cátions.

No município de São José do Rio Preto, o erro médio observado na primeira campanha de amostragem foi de 9,6%, com desvio padrão de 9,18, enquanto na segunda campanha o erro médio foi de 3%, com desvio padrão de 9,95. Embora a distribuição não seja normal, há tendência em prevalecer erros negativos, indicando que as concentrações de cátions foram superestimadas, ou que as concentrações de ânions foram subestimadas.

Devido ao grande volume de dados gerados, optou-se por selecionar, para a avaliação da hidroquímica das águas subterrâneas para cada tipo de atividade, as médias dos principais parâmetros físico-químicos, cátions e ânions, a saber: pH, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, alcalinidade, nitrato, cloreto, sulfato, potássio, fósforo, cálcio, magnésio e sódio. Para a classificação hidroquímica foram construídos diagramas de Piper utilizando o *software* RockWorks® 14.

A comparação das concentrações dos compostos da série nitrogenada foi feita com base nos valores estabelecidos pela Portaria MS 2914/2011 (BRASIL, 2011), para o consumo humano, uma vez que na totalidade das propriedades os poços representam a

única fonte de abastecimento. Portanto, os valores orientadores devem considerar as restrições de qualidade da água para consumo humano.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das atividades agrícolas desenvolvidas nas propriedades cadastradas

As propriedades cadastradas apresentaram áreas variando de 0,53 até 378,2 hectares e, em função da atividade agrícola principal desenvolvida, elas foram divididas em três classes: Agricultura, Pecuária e Agricultura/Pecuária (Mista).

Apenas 19 propriedades cadastradas desenvolvem atividades exclusivamente agrícolas, nas quais predomina a floricultura para corte e a horticultura (Tabela 2). Distribuição semelhante já havia sido apontada pelo Projeto LUPA (SÃO PAULO, 2008)

Em relação à pecuária, 26 propriedades cadastradas tiveram essa atividade como principal, destacando-se o desenvolvimento de bovinocultura, e a criação de aves para corte (Tabela 1). Isto é concordante com o levantamento feito pelo Projeto LUPA (SÃO PAULO, 2008), que apontou a bovinocultura como a principal atividade das propriedades rurais do município de São José do Rio Preto.

Em 55 propriedades cadastradas são desenvolvidas, concomitantemente, atividades agrícola e pecuária. A horticultura é preponderante sobre as demais atividades agrícolas, seguida pela cana de açúcar, outras gramíneas para pastagem e braquiária. A bovinocultura é a atividade pecuária predominante nessa classe de propriedades, seguida pela suinocultura, avicultura de corte e equinocultura (Tabela 1).

Tabela 1 – Síntese das principais atividades agrícolas e pecuaristas desenvolvidas na área de estudos e sua quantificação por tipo de propriedade

Table 1 - Summary of main agricultural and livestock activities developed in the study area and their quantification by property type

	Agricultura	Pecuária	Agricultura e Pecuária
Total	19	26	55
Horticultura	5	-	17
Floricultura para Corte	5	-	5
Cana de Açúcar (Criação)	-	-	16
Gramíneas para pastagem	-	-	12
Braquiária	1	-	11
Bovinocultura (corte e/ou leite)	-	26	46
Avicultura de corte	-	7	16
Suinocultura	-	7	19
Equinocultura	-	5	14

Nota: Uma propriedade pode apresentar mais de um tipo de criação e/ou cultura.

Note: One property can have more than one type of farming and/or culture.

Em relação aos fertilizantes utilizados (Tabela 2), observa-se que nas propriedades onde são desenvolvidas atividades exclusivamente agrícolas, a quantidade de áreas que utilizam adubos químicos – sete propriedades – é muito próxima à quantidade de áreas que utilizam adubos químicos e orgânicos – seis

propriedades. Nas localidades em que ocorre o desenvolvimento de atividade mista, onze propriedades utilizam adubos químicos e nove utilizam adubos químicos e orgânicos; 21 proprietários rurais declararam não utilizam adubação.

Tabela 2 – Síntese dos tipos de adubos utilizados e sua quantificação por tipo de propriedade

	Orgânico	Químico	Químico e Orgânico	Não Usa	Não Informado
Agricultura	3	7	6	2	-
Agricultura e Pecuária	8	11	9	21	5

4.2 Composição Química das Águas Subterrâneas

A Tabela 3 apresenta os valores médios de pH e condutividade elétrica, assim como as concentrações médias de nitrato, cloreto, sulfato, potássio, fósforo, alcalinidade bicarbonato, cálcio, magnésio, sódio e sólidos totais dissolvidos, de acordo com a campanha de amostragem, e com o tipo de atividade desenvolvida na propriedade – agricultura, pecuária ou mista.

De maneira geral, observa-se que as amostras de água coletadas em poços de propriedades que exercem somente a pecuária apresentam os menores valores médios dos parâmetros químicos e físico-químicos, seguido pelas propriedades com atividades agrícolas consorciadas à pecuária

(misturas), enquanto as propriedades agrícolas possuem médias mais altas, em comparação com as outras propriedades.

As águas apresentam normalmente baixa salinidade, indicada pela condutividade elétrica média inferior a 200 $\mu\text{S cm}^{-1}$, com valores de pH geralmente muito próximos da neutralidade. Em termos de concentrações de ânions (em meq L^{-1}), essas águas são caracterizadas nas propriedades agrícolas e mistas pela seguinte relação $\text{rHCO}_3 \gg \text{rNO}_3 \approx \text{rCl} > \text{rSO}_4$ e as propriedades pecuárias: $\text{rHCO}_3 \gg \text{rCl} \approx \text{rNO}_3 > \text{rSO}_4$ (Tabela 4).

Para as concentrações de cátions maiores observa-se as seguintes relações: para as propriedades agrícolas $\text{rCa} > \text{rNa} \approx \text{rK} > \text{rMg}$; para as propriedades exclusivamente pecuárias $\text{rK} > \text{rCa} \approx \text{rNa} > \text{rMg}$; enquanto para as propriedades com

atividades mistas rNa>Ca≈rK>rMg (Tabela 4).

Tabela 3 - Síntese das médias das concentrações (mg L⁻¹) dos ânions, íons, STD, pH e condutividade, das águas subterrâneas do Sistema Aquífero Bauru na área rural do município de São José do Rio Preto

Table 3 - Summary of the mean concentrations (mg L⁻¹) of the anions, ions, total dissolved solids, pH and conductivity in the Bauru Aquifer System's groundwater in the rural area of the São José do Rio Preto

Campanha	Tipo de Propriedade	N	pH	CE	NO ₃	Cl	SO ₄	K	P	HCO ₃	Ca	Mg	Na	SDT
Primeira	Agricultura	16	6,84	188,45	2,53	0,83	0,50	6,97		95,75	18,90	4,43	4,35	121,00
	Pecuária	12	6,35	123,45	1,16	0,26	0,50	5,81		25,85	8,91	3,07	2,53	82,00
	Agricultura e Pecuária	32	6,53	179,55	1,87	0,69	0,50	6,30		36,35	13,40	3,17	4,74	100,00
Segunda	Agricultura	16	6,95	147,55	1,63	1,00	1,00	2,97	0,04	73,35	16,15	3,10	1,91	116,00
	Pecuária	12	6,23	123,00	0,99	1,00	1,00	3,10	0,03	40,20	5,77	2,46	1,02	100,00
	Agricultura e Pecuária	32	6,36	137,55	2,26	1,00	1,00	3,45	0,06	49,90	12,75	2,18	2,86	100,00

Tabela 4 - Síntese das concentrações dos compostos da série nitrogenada nas águas do SAB, na área rural de São José do Rio Preto. Os valores estão apresentados em mg L⁻¹

Table 4 - Summary of the results of the nitrogen series compounds concentrations in BAS water, from rural area in São José do Rio Preto. Concentrations are presented in mg L⁻¹

Parâmetro	VMP (mg L ⁻¹)	Primeira Campanha		Segunda Campanha	
		Limite de Detecção (mg L ⁻¹)	Faixa de Valores	Limite de Detecção (mg L ⁻¹)	Faixa de Valores
NO ₂	1	0,01	0,01 – 0,1	0,01	0,01
NH ₃	1,5	0,05	0,05	0,1	0,1 – 0,19
N Kjeldahl	-	0,3	0,03 – 0,3	0,5	0,5 – 0,58

Nota 1: o símbolo "-" indica que o parâmetro N Kjeldahl não possui VMP definido pela MS 2914/11.

Nota 2: Faixa de valores com apenas uma concentração indica que todas as amostras atingiram o limite de detecção do método.

Note 1: the symbol "-" indicates that the parameter N Kjeldahl has no PMV defined by MS 2914/11.

Note 2: The range of values with only a concentration indicates that all samples have reached the limit of detection of the method.

A compilação dos dados, e a posterior avaliação da composição hidroquímica das amostras coletadas na área rural do município de São José do Rio Preto, indicam que as águas do SAB são predominantemente bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas. Em alguns pontos ocorrem águas de composição bicarbonatada sódica e, eventualmente, águas sulfatadas ou cloretadas sódicas, conforme mostrado no diagrama de Piper, apresentado na Figura 2.

Observa-se que ocorre um pequeno aumento nas concentrações de magnésio da primeira para a segunda campanha e, na segunda campanha, também é possível notar um aumento nas concentrações de cloreto. As amostras com concentrações elevadas de sódio apresentam concentrações elevadas de cloreto.

O bicarbonato, principal ânion presente nas águas subterrâneas do SAB na área rural do município de São José do Rio Preto, e o

aumento de suas concentrações está diretamente associado à mineralização das águas, com o consequente aumento da condutividade elétrica. Isto pode ser observado no gráfico da Figura 3, que mostra a existência de

uma boa correlação, entre o aumento da condutividade elétrica e o aumento do íon bicarbonato, com coeficientes de determinação (r^2) de 0,80 e 0,81, para a primeira e segunda campanha, respectivamente.

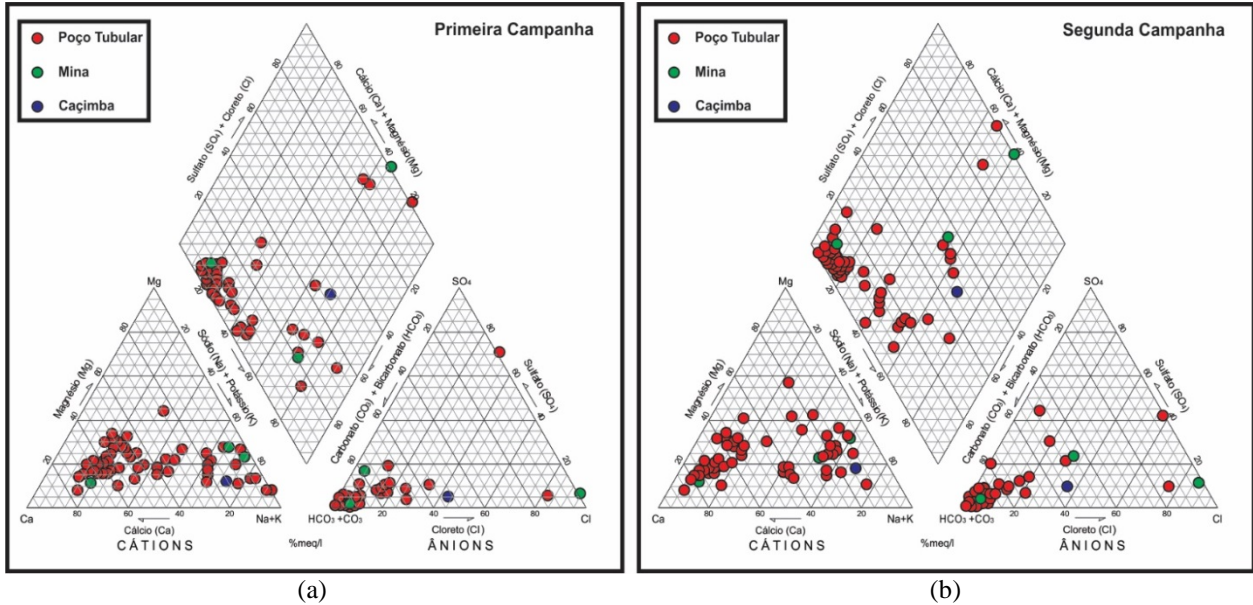


Figura 2 - Classificação das amostras de água do Sistema Aquífero Bauru, no município de São José do Rio Preto, (a) primeira campanha e (b) segunda campanha

Figure 2 - Classification of water samples of Bauru Aquifer System, in the city of São José do Rio Preto, (a) first campaign and (b) second campaign

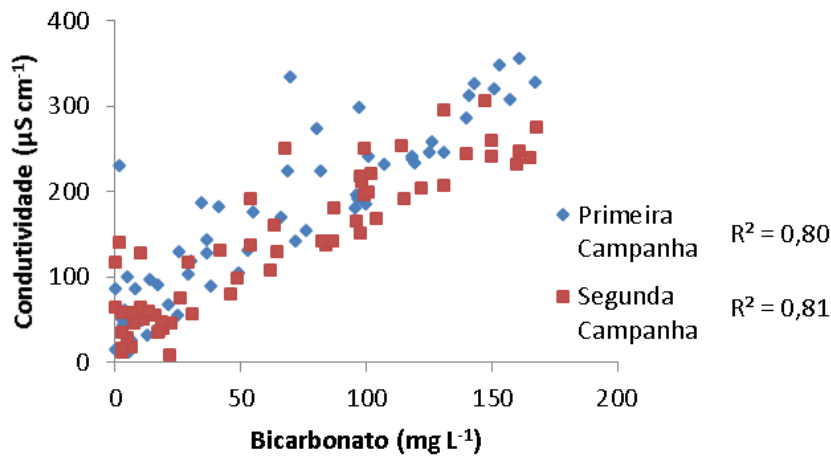
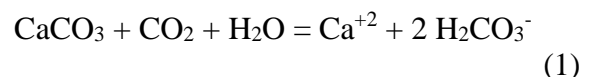


Figura 3 – Correlação entre as concentrações de bicarbonato e a condutividade elétrica.

Figure 3 – Correlation between bicarbonate and electrical conductivity.

O bicarbonato encontrado nas águas subterrâneas é proveniente principalmente da degradação da matéria orgânica, da dissolução de carbonatos (essencialmente calcita presente na forma de cimentos) e de feldspatos e, secundariamente, dos íons hidróxidos, silicatos, boratos, fosfatos e amônia (SILVA, 2009).

A reação de dissolução da calcita introduz cálcio e bicarbonato na solução, de acordo com a seguinte equação:



É possível observar uma boa correlação entre as concentrações de cálcio e

bicarbonato, evidenciado pelos coeficientes de determinação (r^2), de 0,56 para a primeira campanha e de 0,84 para a segunda campanha. Essa correlação indica que durante o processo de interação água/rocha, ocorre a dissolução da calcita (CaCO_3),

presente como cimento nos arenitos da Formação Adamantina. Esta é a reação principal responsável pela presença de bicarbonato e de cálcio nas águas subterrâneas do SAB na área rural em São José do Rio Preto (Figura 4).

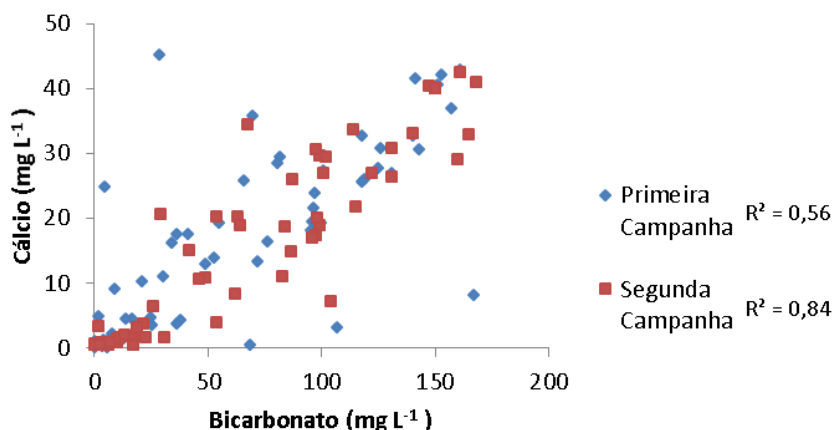
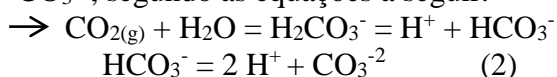


Figura 4 – Correlação entre a concentração de cálcio e bicarbonato nas duas campanhas realizadas em São José do Rio Preto

Figure 4 – Correlation between calcium and bicarbonate concentration for the two campaigns in São José do Rio Preto

O pH é a medida da concentração de íons H^+ na água, o principal fator que determina se a água é ácida ou básica. É decorrente da ionização do H_2CO_3 para HCO_3^- e para CO_3^{2-} , segundo as equações a seguir:



Assim, um aumento na alcalinidade leva a um aumento do pH. Esse comportamento, geralmente observado em águas subterrâneas envolvendo a dissolução de minerais,

pode ser identificado na Figura 5, que mostra uma boa correlação entre o pH e o bicarbonato.

Há boa correlação entre as concentrações de nitrato e cloreto, compostos cuja associação indica contaminação por ação antrópica, especialmente na primeira campanha. Os coeficientes de correlação são, respectivamente, iguais a 0,46 e 0,33 (Figura 6).

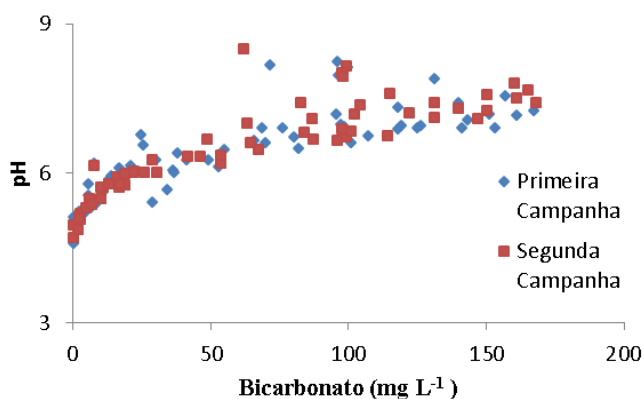


Figura 5 – Correlação entre o pH e o bicarbonato medido nas duas campanhas de coleta realizadas em São José do Rio Preto

Figure 5 – Correlation between measured pH and bicarbonate for the two sample campaigns in São José do Rio Preto

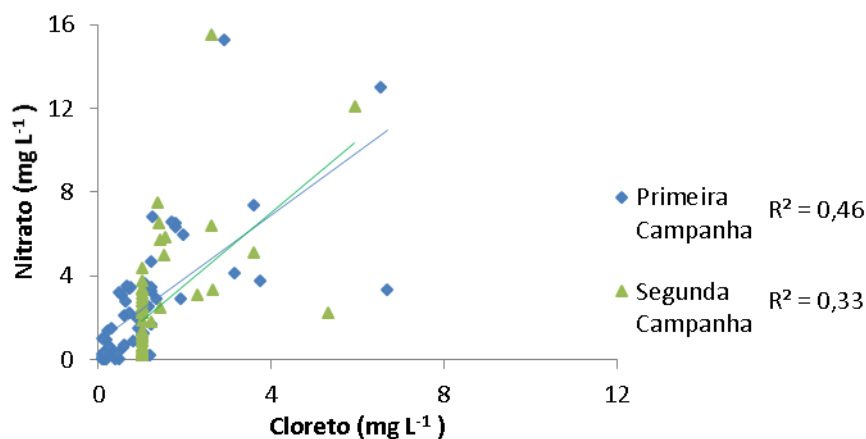


Figura 6 – Correlação entre as concentrações de nitrato e cloreto obtidas nas duas campanhas de coleta realizadas em São José do Rio Preto.

Figure 6 - Correlation between measured nitrate and chloride for the two sample campaigns in São José do Rio Preto.

4.3 Concentrações de Nitrato nas Águas Subterrâneas

Para a avaliação das concentrações de nitrato nas águas subterrâneas, assim como da possível ação antrópica e identificação das fontes relacionadas, as amostras foram divididas em três grupos, de acordo com a concentração observada de nitrato, e considerando-se o valor de alerta definido pela portaria MS2914: concentrações abaixo de 5, entre

5 e 10 e acima de 10 mg L⁻¹ NO₃-N.

Apenas duas amostras, coletadas próximas a área urbana do município, apresentaram concentrações de nitrato acima do limite de potabilidade de 10 mg L⁻¹ NO₃-N exigido pela Portaria MS2914 (BRASIL, 2011). Cada uma das amostras está associada a um tipo de atividade (pecuária e propriedades mistas), conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Síntese dos resultados das concentrações de nitrato acima de 5 mg L⁻¹ NO₃-N apresentadas nas águas do Aquífero Bauru, nas áreas rurais do município de São José do Rio Preto

Table 5 - Summary of results of nitrate concentrations above 5 mg L⁻¹ NO₃-N presented in the waters of the Aquifer Bauru, in rural areas of the city of São José do Rio Preto

Tipo de Propriedade	Descrição	Primeira Campanha	Segunda Campanha	Fonte	Tipo de Adubo Utilizado
		Nitrato (mg/L)	Nitrato (mg/L)		
Agrícola	SJRP 09	6,57	6,5	Floricultura para corte	Não Informado
	SJRP 28	6,34	5,72	Coco da Bahia	Não Informado
Pecuária	SJRP 27	13	12,1	Bovinocultura para corte	Não Utiliza
	SJRP 38	5,44	5,12	Ovinocultura de corte	Não Utiliza
	SJRP 40	6,83	7,52	Bovinocultura mista	Não Utiliza
	SJRP 43	15,28	15,5	Bovinocultura mista	Não Utiliza
Agricultura e Pecuária	SJRP 05	5,06	5	Bovinocultura mista e sorgo (para criação)	Químico
	SJRP 25	1,72	5,14	Bovinocultura mista e plantação de mandioca	Não Utiliza
	SJRP 29	7,36	6,43	Piscicultura e hortaliças	Orgânico
	SJRP 31	5,96	5,07	Bovinocultura de corte e ovinocultura de corte	Não Utiliza
	SJRP 39	6,51	5,85	Bovinocultura Mista e Abacaxi	Não Utiliza

A avaliação das informações da Tabela 5 indica que as propriedades em que as concentrações de nitrato nas águas subterrâneas excedem os valores de alerta no município de São José do Rio Preto, são as que desenvolvem atividades relacionadas à criação de animais consorciados à agricultura (mista) e à pecuária. O uso de adubos orgânicos no lugar dos químicos, bem como a estocagem de resíduos animais, corroboram a tese de que a utilização de fertilizantes

químicos não é fator determinante na contaminação observada. Ressalta-se que, mesmo as propriedades agrícolas que não apresentaram nenhuma amostra com concentrações acima do VMP, possuem as maiores concentrações médias de nitrato (Tabela 4). A distribuição espacial das concentrações de nitrato no município de São José do Rio Preto está apresentada na Figura 7.

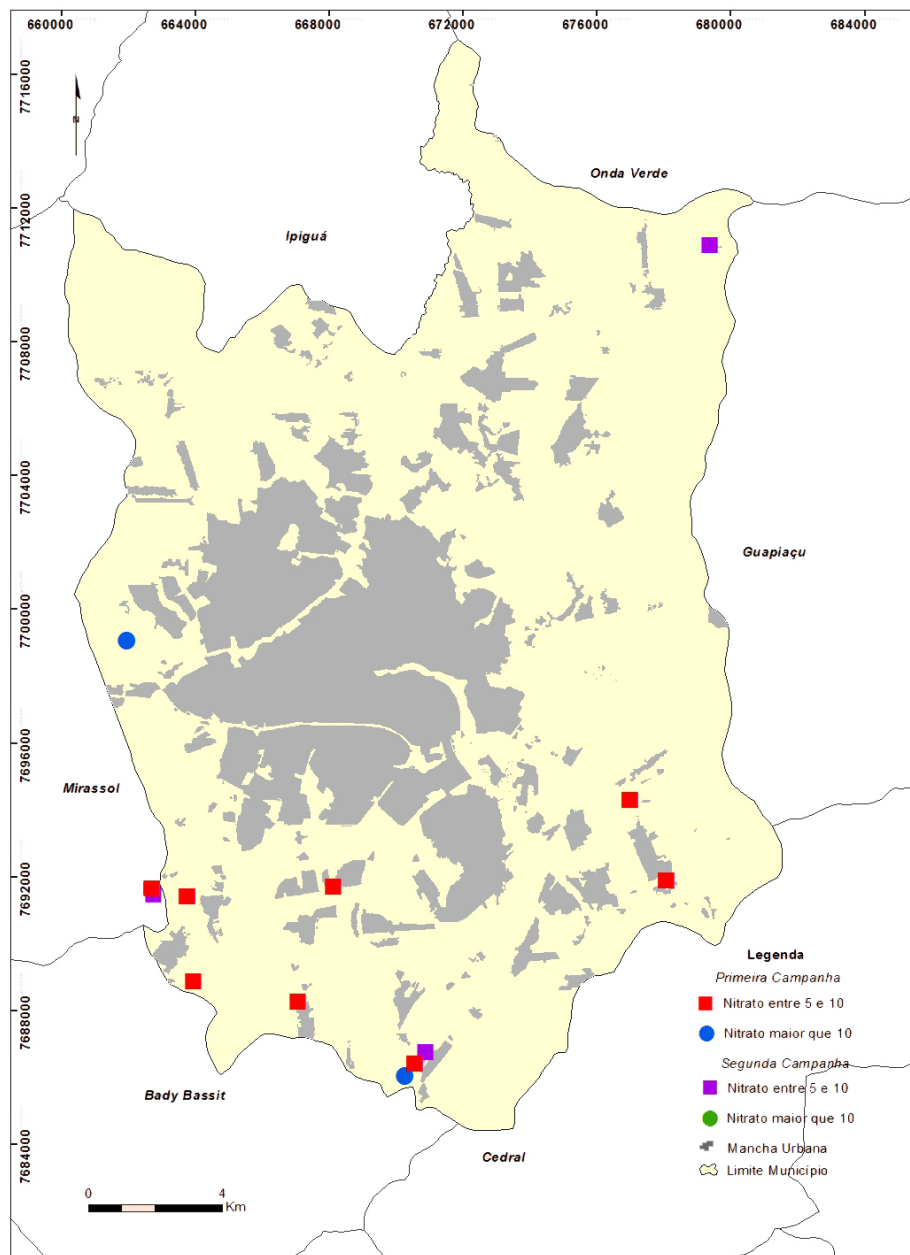


Figura 7- Mapa de distribuição das amostras com concentrações de nitrato acima de $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3\text{-N}$ no município de São José do Rio Preto.

Figure 7 – Samples distribution map presenting nitrate concentrations above $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3\text{-N}$ in São José do Rio Preto.

Em relação às tipologias, nas propriedades onde são empreendidas atividades agrícolas, foram medidas as maiores concentrações médias de nitrato (6,97 e 6,95 mg L⁻¹ NO₃-N, primeira e segunda campanha, respectivamente) e de cloreto (0,83 e 1,00 mg L⁻¹, primeira e segunda campanha, respectivamente) (Tabela 3).

A comparação entre as concentrações de nitrato nas águas subterrâneas do SAB entre as duas campanhas de coleta de água, indica que os valores obtidos na primeira campanha são um pouco maiores do que os da segunda, cerca de 5% (Figura 8). Esse fato pode estar associado ao transporte de nitrogênio durante o período chuvoso, pois a primeira campanha, realizada nos meses de ju-

nho e julho, período em que há aumento da quantidade de água no aquífero, devido a recarga ocorrida no período de chuva, aumentando o transporte do nitrogênio acumulado no solo até a zona saturada. A mesma conclusão foi constatada por Stadler et al. (2012), ao estudar regiões do deserto do Kalahari, percebeu que eventos de chuva excessiva aumentavam a quantidade de nitrato em aquíferos rasos. Em contraste, a segunda campanha, realizada em dezembro, época caracterizada por um rebaixamento no nível d'água, devido à pequena recarga ocorrida durante a estação seca, e, portanto, menor processo de lixiviação do nitrogênio do solo, ocorre a diminuição das concentrações de nitrato na água.

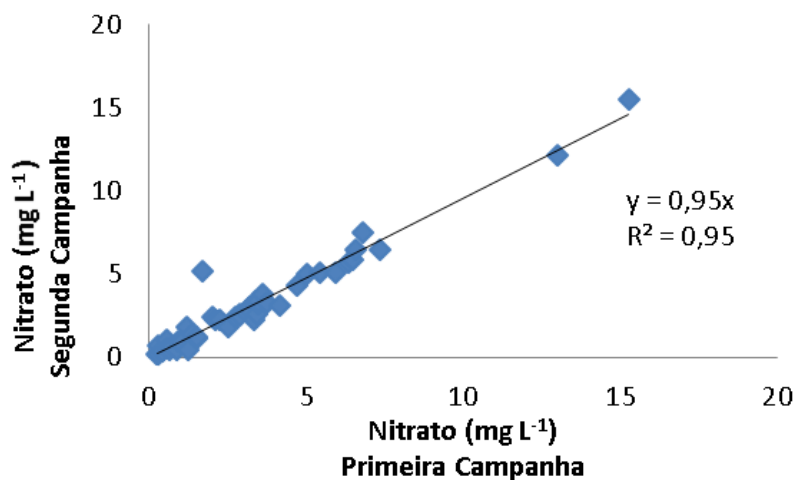


Figura 8 - Gráfico comparativo das concentrações de nitrato da primeira campanha versus a concentração de nitrato da segunda campanha. Deve ser observado uma diminuição nas concentrações da segunda campanha

Figure 8 - Comparative graph of nitrate concentrations in the first campaign versus nitrate concentration in the second campaign. It should be noticed a decrease in nitrate concentrations in the second sampling campaign

Em um cenário mais restritivo foram avaliadas as amostras coletadas durante a segunda campanha, com concentrações de nitrato acima de 3 mg L⁻¹ NO₃-N, correlacionando com as concentrações de cloreto e fósforo, buscando a separação de possíveis fontes. Considera-se aqui que altas concentrações de cloreto se relacionam a contaminações pontuais provenientes de sistemas de esgotamento *in situ* (fossa negra), ou dejetos de animais, enquanto altas

concentrações de fósforo se associam a contaminação por fontes agrícolas, como fertilizantes.

A Figura 9 não indica uma clara relação entre as fontes, pois as concentrações de fósforo e cloreto são extremamente variáveis. Isto pode estar relacionado ao fato de que, no município de São José do Rio Preto, das 60 propriedades amostradas, 31 possuem a agricultura em consórcio com a pecuária (mistas), portanto, pode haver

contribuição tanto de fertilizantes quanto de dejetos animais.

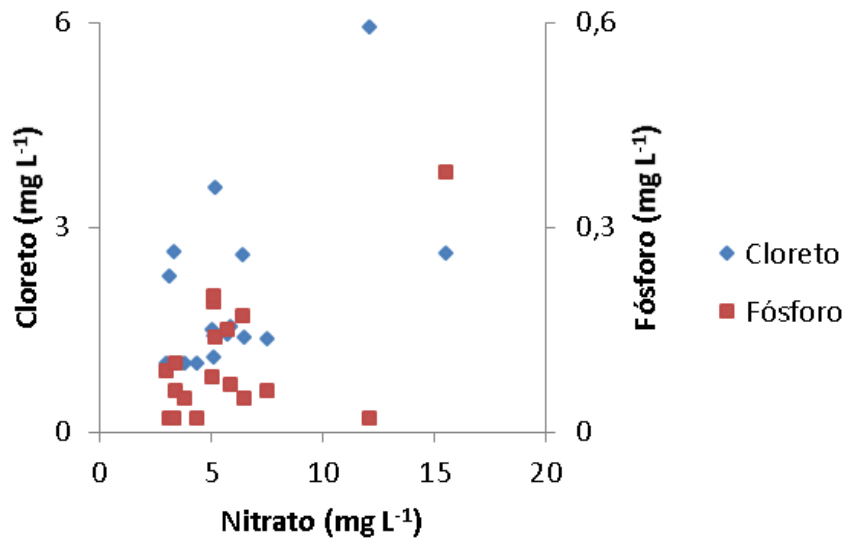


Figura 9- Concentração de nitrato versus cloreto e fósforo, para concentrações de nitrato superiores a 3 mg L⁻¹ NO₃-N.

Figure 9 - Nitrate Concentration versus chloride and phosphorus, for nitrate concentrations greater than 3 mg L⁻¹ NO₃-N.

5 DISCUSSÃO

Apesar de poucas amostras apresentarem concentrações de nitrato acima dos valores máximos permitidos pela legislação, observa-se uma correlação entre as concentrações de nitrato e cloreto, indicando que a principal fonte de contaminação das águas subterrâneas está associada ao saneamento *in situ* e/ou de adubo orgânico (dejetos animais). Há, portanto, um comprometimento das águas devido às atividades antrópicas. As maiores concentrações de nitrato nas águas subterrâneas do SAB estão associadas às propriedades que desenvolvem apenas a pecuária e atividades mistas. Deve-se considerar que essas concentrações representam fontes pontuais, que alcançam os poços devido à falta de critérios e cuidados na sua construção.

O fato da origem da contaminação, quando existente, não estar associada a adubos químicos ou de aplicação extensiva de fertirrigação, como observado na Europa e no meio oeste americano (UE, 2010; USGS, 2014), pode ser explicado pelas diferenças observadas no quadro agrícola, distinto entre essas três partes do globo.

Na Europa a prática agrícola é caracterizada pela extensiva utilização da fertirrigação com dejetos de origem animal, e sua aplicação muito antiga, datando da Idade Média. Enquanto na Europa a contaminação das águas subterrâneas está diretamente relacionada a história dessa prática agrícola, no Brasil a atividade agrícola é bem mais recente, tendo início na área de estudo apenas nos anos de 1950, após a II Guerra Mundial, portanto mesmo que a carga de nitrato lançada/disposta diretamente sobre o solo ser menor, o tempo de exposição também é menor.

Um segundo fator a ser considerado, quando se compara a área estudada com a situação observada no meio oeste americano, é a inexistência de extensas monoculturas na área rural de São José do Rio Preto. Nessas áreas, geralmente a carga de nitrato é alta devido à fertirrigação e adubação química e/ou orgânica intensiva. A área de estudo é caracterizada por pequenas propriedades agrícolas com carga baixa de nitrato e sem a utilização de adubação química intensiva.

Assim, ações de mitigação e proteção das águas subterrâneas em áreas rurais são importantes e devem ser embasadas não apenas na comparação das concentrações obser-

vadas com padrões de potabilidade. Este estudo mostrou que, mesmo águas classificadas como potáveis, podem apresentar indícios da introdução de substâncias antropogênicas.

6 CONCLUSÕES

Nas propriedades rurais cadastradas no município de São José do Rio Preto, desenvolvem-se principalmente atividades pecuárias consorciadas com a agricultura, seguido pelas propriedades onde se desenvolvem apenas a pecuária e por último as que desenvolvem apenas a agricultura.

As águas do SAB são caracterizadas como predominantemente bicarbonatadas cálcicas ou magnesianas. Em alguns pontos, ocorrem águas de composição bicarbonatada sódica e, eventualmente, águas sulfatadas ou cloretadas sódicas. A presença do bicarbonato está associada à dissolução de minerais carbonáticos presentes nos arenitos do Grupo Bauru, com aporte de CO₂ proveniente da atmosfera.

As concentrações de nitrato excederam os limites da Portaria MS2914/2011 em apenas dois pontos, nas duas campanhas de amostragem. Em nove propriedades foram encontradas concentrações de nitrato entre 5 e 10 mg L⁻¹ NO₃-N.

A comparação entre as concentrações de nitrato medidas nas duas campanhas de coleta de água indica que os valores obtidos na primeira campanha – realizada entre junho

e julho – são maiores do que os da segunda. Tal fato que pode estar associado ao transporte de nitrogênio durante a recarga ocorrida no período de chuva, aumentando o transporte do nitrogênio acumulado no solo até a zona saturada. A segunda campanha, realizada em dezembro, foi caracterizada pela diminuição das concentrações de nitrato na água. A pequena recarga ocorrida durante a estação seca implica em um rebaixamento no nível d'água, e, portanto, menor processo de lixiviação do nitrogênio do solo.

Apesar do baixo nível de comprometimento da qualidade das águas subterrâneas devido à contaminação por nitrato na área rural de São José do Rio Preto (SP), a observação pontual de concentrações de nitrato, associada à disposição de resíduos, deve servir como alerta aos gestores para que medidas de prevenção sejam tomadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à CATI de São José do Rio Preto, pela assistência durante os trabalhos de campo, em especial ao Engenheiro Agrônomo Andrey Vetorelli Borges e ao técnico Dorvano Alves Monteiro (*in memoriam*); à FUNDUNESP, pela bolsa de estudo que possibilitou a conclusão do projeto, ao editor associado e aos dois revisores anônimos que contribuíram para a melhoria do artigo.

REFERÊNCIAS

APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21^a ed. Washington: American Public Health Association. 2005. 1082 p.

BÖHLKE, J. K. Groundwater recharge and agricultural contamination. **Hydrogeology Journal**, Heidelberg, v.10, n.1, p.153-179, 2002.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011**. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, nº 239, 14 dez. 2011. Seção, p. 39 -46.

CETESB (São Paulo). **Relatório de qualidade das águas subterrâneas do estado de São Paulo: 2007-**

2009. São Paulo, 2010. 258 p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-subterraneas/111-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: 16 ago.2012.

CETESB (São Paulo). **Guia Nacional de Coletas e Preservação de Amostras: Água, Sedimentos, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos**. São Paulo, 2012. 327 p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/publicacoes/guia-nacional-coleta-2012.pdf>>. Acesso em: 16 ago.2012.

CETESB (São Paulo). **Qualidade das águas subterrâneas do estado de São Paulo 2010-2012**. São Paulo, 2013. 242 p. Disponível em:

<<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-subterraneas/111-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: 20 out.2013.

CONSELHO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS. Comunidade Econômica Europeia. **Directiva 91/676/CEE**, 1991. Disponível em: < <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=celex:31991L0676>> Acesso em: 24 jul. 2012.

EUA. Idaho Department of Environmental Quality. **Nitrates in Ground Water: A Continuing Issue for Idaho Citizens**. Boise: 2001. (Série Ground Water Quality Information, n. 1). Disponível em: < http://www.deq.state.id.us/media/471641-nitrates_issue_citizens.pdf>. Acesso em: 8 out. 2012.

FAO. **FAO Statistic Yearbook 2013: World Food and Agriculture**. Rome: FAO, 2013. p. 201 – 202.

FOSTER, S.; HIRATA, R.; GOMES, D.; D'ELIA, M.; PARIS, M. **Proteção da Qualidade da Água Subterrânea: um guia para empresas de abastecimento de água, órgãos municipais e agências ambientais**. São Paulo: Servmar, 2006. p. 63 – 67.

IBGE. **Censo Demográfico 2013**. Brasília, 2013.

LIAO, L.; GREEN, C. T.; BEKINS, B. A.; BÖHLKE, J. K. Factors controlling nitrate fluxes in groundwater in agricultural areas. **Water Resources Research**, Hoboken, v. 48, n. 6, p. 1-18, 2012.

NISHIKIORI, T.; TAKAMATSU, T.; KOHZU A.; NAKAJIMA, Y.; WATANABE, M. Distribution of nitrate in groundwater affected by the presence of an aquitard at an agricultural area in Chiba, Japan. **Environmental Earth Sciences**, Heidelberg, v.67, n.5, p. 1531 – 1545, 2012.

PAULA E SILVA, F.; CHANG, H.K.; CAETANO-CHANG, M.R. Estratigrafia de subsuperfície do Grupo Bauru (K) no Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 35, n. 1, p. 77-88, 2005.

PROCEL, S. **Contaminação por Nitrato e sua relação com o crescimento urbano no Sistema Aquífero Bauru em Presidente Prudente (SP)**. 2011. 132 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Agricultura e Abastecimento Coordenadoria de Assistência Técnica Integral. Instituto de Economia Agrícola. **Levantamento Censitário de Unidades de Produção Agrícola do Estado de São Paulo - LUPA 2007/2008**. São Paulo: SAA/CATI/IEA, 2008. Disponível em: <<http://www.cati.sp.gov.br/projetolupa>>. Acesso em:

9 out. 2013.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Estado do Meio Ambiente. Secretaria de Estado de Saneamento e Recursos Hídricos. **Projeto São José do Rio Preto: restrição e controle de uso de água subterrânea**. São Paulo: IG/DAEE, 2011. 142p.

SILVA, R. S. **Caracterização hidroquímica dos sistemas aquíferos Bauru e Guarani no município de Bauru**. 2009. 101 f. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Federal Paulista, Rio Claro, 2009.

SPALDING, R. F.; EXNER, M. E. Occurrence of Nitrate in Groundwater: A review. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 22, n. 3, p. 392 – 402, 1993.

STADLER, S.; TALMA, A. S.; TREDoux, G.; WRABEL, J. Identification of sources and infiltration regimes of nitrate in the semi-arid Kalahari: Regional differences and implications for groundwater management. **African Journals Online**, Grahamstown, v. 38, n. 2, p. 213-224, 2012.

STRADIOTO, M. R. **Hidroquímica e Aspectos Diagenéticos do Sistema Aquífero Bauru na Região Sudoeste do Estado de São Paulo**. 2007. 103 f. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2007.

UE. Comissão Europeia; Direção-Geral do Ambiente. **A Directiva «Nitratos» da União Europeia**, 2010. Disponível em: < http://bookshop.europa.eu/pt-a-directiva-nitratos-da-uni-o-europeia-pbKH3009235/?pgid=y8dIS7GUWMDSR0EAlMEUUsWb0000qM56h7KZ;sid=iSVAjYzf5_xAgd4IUxje-Ku76xEZe_8G811c=?CatalogCategoryID=h2YKABstrXcAAAEjXJEY4e5L>. Acesso em: 24 jul. 2012.

UNICAMP. Centro de pesquisas meteorológicas e climáticas aplicadas a agricultura. **Clima dos Municípios Paulistas**, 2013 Disponível em: <<http://www.cepagri.unicamp.br/outras-informacoes/clima-dos-municipios-paulistas.html>>. Acesso em: 18 ago.2013.

USGS. **A National Look at Nitrate Contamination of Ground Water**. Disponível em: < http://water.usgs.gov/nawqa/nutrients/pubs/wcp_v39_no12/>. Acesso em 18 mar. 2014.

VARNIER, C.; IRITANI, M. A.; VIOTTI, M.; ODA, G. H.; FERREIRA, L. M. R. Nitrato em água subterrânea do Sistema Aquífero Bauru, área urbana do

município de Marília (SP). **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 31, n. 1/2, p. 1- 21, 2010.

WHO. Health criteria and other supporting information: International programme on chemical safety. 2ed. Geneva: WHO, 1996. 973 p. (Guidelines for

Drinking-Water Quality, v. 2).

WHO. Protecting Groundwater for Health: Managing the Quality of Drinking-water Sources. 1.ed. Londres: WHO, 2006. 697 p.