

Ocorrência de bromato em águas destinadas ao consumo humano

Occurrence of bromate in water intended for human consumption

RESUMO

Sergio Dovidauskas* 

Isaura Akemi Okada 

Felipe Rodrigues dos Santos 

Marina Miyuki Okada 

Rita de Cássia Briganti 

Marco Antonio Moreira Souto 

Introdução: Bromato é mutagênico e um provável carcinogênico em seres humanos. Normalmente não ocorre em águas para consumo humano, mas a contaminação pode ocorrer por águas residuárias industriais e pela desinfecção por ozonização (se brometo estiver presente) ou pelo uso de solução de hipoclorito de qualidade insatisfatória. **Objetivo:** Descrever as concentrações de bromato nas águas de abastecimento de 89 municípios do estado de São Paulo (Brasil), os perfis físico-químicos das águas nas quais o contaminante ocorre e uma ação conjunta entre Laboratório de Saúde Pública, Grupo de Vigilância Sanitária e de duas Vigilâncias Sanitárias dos municípios onde foram encontrados níveis importantes de bromato. **Método:** Foram analisadas 4.853 amostras em 21 parâmetros físico-químicos (incluindo concentração de bromato) e dois microbiológicos. Para análise multivariada foram incluídos quatro parâmetros demográficos. **Resultados:** O bromato foi encontrado em 224 amostras (4,6% do total) de 17 municípios. As concentrações variaram entre 3 e 199 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 56 amostras (1,1% do total) apresentaram teores acima do valor máximo permitido. A Análise de Componentes Principais nesses 17 municípios indicou KBrO_3 como a forma predominante de contaminação. Os índices de contaminação de dois municípios diminuíram a partir da disponibilização para as Vigilâncias Sanitárias de laudos que incluíram os resultados de bromato. **Conclusões:** Os dados sugerem que o monitoramento das concentrações de bromato deveria ser incluído na rotina do Programa de Vigilância da Água para Consumo Humano do estado de São Paulo. As notificações das Vigilâncias Sanitárias junto aos responsáveis pelo abastecimento de água de dois municípios foram importantes para a melhoria da qualidade da água fornecida à população em relação à contaminação.

PALAVRAS-CHAVE: Bromato; Água para Consumo Humano; Controle da Contaminação da Água; Vigilância Sanitária

ABSTRACT

Introduction: Bromate is mutagenic and a probable carcinogen in humans. It usually does not occur in water for human consumption, but contamination can occur by industrial wastewater and in the disinfection process by ozonization (if bromide is present) or by the use of hypochlorite solution of unsatisfactory quality. **Objective:** Describe bromate concentrations in the water supply of 89 municipalities in the state of São Paulo (Brazil), the physicochemical profiles of the waters in which the contaminant occurs, and a joint action between the Public Health Laboratory, the Sanitary Surveillance Regional Group and two Sanitary Surveillance of municipalities where important levels of bromate were found. **Method:** 4,853 samples were analyzed in 21 physicochemical parameters (including bromate concentration) and 2 microbiological parameters. For multivariate analysis, 4 demographic parameters were included. **Results:** Bromate was found in 224 samples (4.6% of the total) from 17 municipalities. The concentrations ranged between 3 and 199 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 56 samples (1.1% of the total) presented levels above the Maximum Allowed Value. Principal Component Analysis in these 17 municipalities indicated KBrO_3 as

Centro de Laboratório Regional,
Instituto Adolfo Lutz, Ribeirão Preto,
SP, Brasil

* E-mail: sergio.dovidauskas@ial.sp.gov.br

Recebido: 22 nov 2021

Aprovado: 27 abr 2022



the predominant form of contamination. The contamination rates of two municipalities decreased from the availability to the Sanitary Surveillance of reports that included bromate results. **Conclusions:** The data suggest that the monitoring of bromate concentrations should be included in the routine of the Water Surveillance Program for Human Consumption in the state of São Paulo. The notifications of the Sanitary Surveillance with those responsible for the water supply of two municipalities were important to improve the quality of the water supplied to the population in relation to contamination.

KEYWORDS: Bromate; Water for Human Consumption; Water Contamination Control; Health Surveillance

INTRODUÇÃO

O íon bromato (BrO_3^-) é um agente oxidante forte com potencial padrão E^0 igual a 1,44 V em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , cuja força é similar à dos oxidantes permanganato (MnO_4^- ; $E^0 = 1,51$ V) e cério IV (Ce^{4+} , $E^0 = 1,44$ V)¹. A maioria dos bromatos metálicos, como bromato de sódio (NaBrO_3) ou de potássio (KBrO_3), é solúvel em água. NaBrO_3 e KBrO_3 são substâncias usadas principalmente em produtos cosméticos para cabelos e no tingimento de tecidos que utilizam corantes contendo enxofre. A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer da Organização Mundial da Saúde concluiu que existe evidência suficiente para considerar o íon bromato como cancerígeno, baseando-se em experimentos envolvendo altas doses em animais. Porém, para seres humanos, os dados são ainda insuficientes para a mesma conclusão e, nesse caso, afirma-se que é possivelmente cancerígeno. Não obstante, o bromato é reconhecidamente mutagênico, tanto *in vitro* como *in vivo*².

A água destinada ao consumo humano normalmente não contém o íon bromato, e a legislação brasileira estabelece um valor máximo permitido (VMP) igual a 0,01 mg L^{-1} (ou 10 $\mu\text{g L}^{-1}$)³. Porém, a contaminação pode ocorrer por três modos principais²: (i) quando os mananciais são atingidos por águas residuárias industriais contendo NaBrO_3 ou KBrO_3 ; (ii) quando da desinfecção por ozonização, se na água estiver presente o íon brometo (Br^-) - a reação química entre brometo e ozônio (O_3), resultando na conversão de brometo para bromato, depende de vários fatores como concentrações de Br^- e O_3 , pH e quantidade de matéria orgânica na água; (iii) quando se utiliza solução de hipoclorito de sódio (NaOCl) de qualidade inadequada para o processo de desinfecção - a solução de NaOCl é produzida pela eletrólise de solução aquosa de cloreto de sódio (NaCl) que pode, naturalmente, conter pequenas quantidades de brometo de sódio (na eletrólise, brometo é transformado em bromato e a qualidade da solução de hipoclorito para fins de desinfecção de água é, em parte, função do conteúdo desse contaminante).

No Brasil, o Programa Nacional de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (Vigiagua) é constituído de um conjunto de ações adotadas pelas autoridades de Saúde Pública para que exista um controle não somente sobre a presença de bromato e de outros contaminantes, mas também para garantir o acesso da população à água em quantidade adequada e qualidade compatível com o padrão de potabilidade estabelecido pela legislação vigente³. As ações do Vigiagua são atribuições das Secretarias de Saúde municipais, estaduais e do Distrito Federal, além do Ministério da Saúde, por meio da Coordenação Geral de Vigilância em Saúde Ambiental.

No estado de São Paulo (Brasil), a qualidade dos mananciais de água é monitorada pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), uma agência vinculada à Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente. A CETESB periodicamente publica relatórios sobre a qualidade das águas interiores, costeiras e subterrâneas^{4,5,6}. O monitoramento da qualidade da água para verificar a potabilidade, por sua vez, é uma das ações do Programa de Vigilância da Água para Consumo Humano (Proágua), coordenado pelo Centro de Vigilância Sanitária da Coordenadoria de Controle de Doenças da Secretaria de Estado da Saúde. Esse monitoramento, feito por agentes das Vigilâncias Sanitárias Municipais, inclui a coleta de amostras para análise e, no momento da coleta, são avaliados: pH, temperatura e cloro residual livre (CRL). Após a refrigeração, as amostras são enviadas ao laboratório para análise de: cor aparente, turbidez, concentração de fluoreto, coliformes totais e *Escherichia coli*, totalizando oito parâmetros na avaliação da qualidade da água. O laboratório responsável pelas análises do Proágua de 90 municípios da região nordeste do estado de São Paulo (Figura 1) é o Núcleo de Ciências Químicas e Bromatológicas do Instituto Adolfo Lutz - Regional de Ribeirão Preto (NQBRP). Segundo dados do censo de 2010 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), nessa região vivem aproximadamente 3,3 milhões de habitantes, e a ação antrópica sobre os mananciais está aumentando pela urbanização e industrialização crescentes.



Fonte: Adaptada pelos autores a partir de <http://www.igc.sp.gov.br> e <https://portaldemapas.ibge.gov.br>, 2021.

Figura 1. Região em que o laboratório Núcleo de Ciências Químicas e Bromatológicas do Instituto Adolfo Lutz - Regional de Ribeirão Preto (NQBRP) colabora no monitoramento da qualidade da água destinada ao consumo humano (em azul).



Em virtude da ocorrência de altas concentrações de nitrato nas águas de abastecimento de um município da região⁷, o Departamento de Águas e Energia Elétrica do estado de São Paulo decidiu pela restrição da captação da água subterrânea na área urbana desse município por seis anos⁸. Em 2014, o NQBRP aumentou o número de parâmetros analisados pelo Proágua de oito para 23, com o objetivo de obter uma caracterização mais detalhada da qualidade da água fornecida à população e, assim, foram incluídas a medida da condutividade e as determinações das concentrações de 14 íons (lítio, sódio, amônio, potássio, cálcio, magnésio, clorito, bromato, cloreto, brometo, clorato, nitrato, fosfato e sulfato). Os principais resultados incluíram: um mapeamento pormenorizado da qualidade da água por meio da Análise de Componentes Principais (ACP)⁹, com a identificação de um município com perfil físico-químico único na região¹⁰; um segundo município com importante contaminação da água subterrânea por nitrato foi identificado na região¹¹; descrição detalhada das correlações entre as concentrações de nitrato nas águas e os demais parâmetros analisados¹²; e avaliação da qualidade da fluoretação das águas dos municípios por meio de duas abordagens diferentes¹³.

Motivado pelos resultados obtidos descritos no parágrafo anterior, em 2018, o NQBRP iniciou uma segunda fase de estudos cujas principais características foram: (i) aumento do número de amostras analisadas para aqueles municípios onde foram encontrados níveis relevantes de nitrato, lítio e bromato no estudo anterior; (ii) introdução das determinações das concentrações do herbicida glifosato e de seu principal metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), pois não existiam estudos abrangentes no Brasil sobre a presença de glifosato e AMPA nas águas de abastecimento, como os já realizados pelo NQBRP para o nitrato, por exemplo; e (iii) introdução de variáveis demográficas na ACP, com o objetivo de realizar uma investigação preliminar sobre a influência dos fatores sociais, econômicos e de saúde nos perfis físico-químicos associados às águas contaminadas, obtidos por análise multivariada de dados.

O objetivo deste trabalho foi descrever os resultados obtidos na segunda fase da pesquisa em relação ao bromato, realizada durante um ano de forma ininterrupta, seguindo a estratégia de analisar não somente a presença do contaminante, mas também os perfis físico-químicos das águas nas quais o contaminante ocorre. Esses resultados provocaram uma ação conjunta entre o NQBRP, o Grupo de Vigilância Sanitária de Ribeirão Preto e as Vigilâncias Sanitárias Municipais das duas cidades onde foram encontrados níveis importantes de bromato.

MÉTODO

No total foram analisadas 4.853 amostras de água, com a amostragem ocorrendo entre 18 de março de 2019 e 17 de março de 2020, seguindo plano estabelecido no estudo anterior⁹. Para análise físico-química, foram coletadas amostras de água em frascos plásticos limpos (capacidade entre 250 e 1.000 mL). Para análise microbiológica, foram coletadas 100 mL de amostra de água em frascos plásticos ou bolsas (modelo *Thio Bag*) com capacidade de

120 mL, estéreis e descartáveis, que continham tiosulfato de sódio para neutralização do CRL. As coletas foram realizadas por agentes das Vigilâncias Sanitárias em cada um de 89 municípios da região (as análises das amostras do Proágua do município de Franca não foram realizadas pelo NQBRP). Esses agentes também realizaram as medições de temperatura, pH e CRL no momento da coleta. Por fim, as amostras foram refrigeradas (4°C) e enviadas ao NQBRP.

No laboratório de análises microbiológicas, as determinações da presença ou ausência de coliformes totais e *E. coli* foram realizadas pelo método cromogênico e fluorogênico (sistema Colilert, Idexx Laboratories/USA).

No laboratório de análises físico-químicas, os reagentes utilizados (marcas Sigma-Aldrich e Merck) eram de grau analítico. No preparo de soluções aquosas utilizou-se água tipo I, obtida em purificador marca Millipore, modelo Milli-Q Direct 8. Medidas de condutividade foram realizadas usando-se condutivímetro da marca Metrohm, modelo 912. A cor aparente foi determinada usando-se colorímetro da marca Digimed, modelo DM-COR. Para as medidas de turbidez foi usado um turbidímetro da marca Tecnopeon, modelo TB-1000. As concentrações dos íons lítio, sódio, amônio (expresso como NH₃), potássio, cálcio e magnésio foram determinadas por cromatografia de íons usando cromatógrafo marca Metrohm, modelo 930 Compact IC Flex Deg, por método validado^{10,14}. O bromato foi determinado por cromatografia de íons em um método desenvolvido e validado (limites de detecção e de quantificação de bromato iguais a 3 e 8 µg L⁻¹, respectivamente)¹⁵. Esse método incluiu também as determinações de glifosato, AMPA, fluoreto, clorito, cloreto, nitrato, fosfato e sulfato. Em relação ao correspondente método cromatográfico para ânions desenvolvido e validado no estudo anterior¹⁰, no presente método não foram incluídas as determinações de brometo e clorato uma vez que não foi possível obter uma resolução satisfatória dos respectivos picos cromatográficos sem prejuízo da resolução e quantificação dos analitos que estavam sendo introduzidos no estudo (glifosato e AMPA), sobre os quais o NQBRP tem particular interesse.

Para se obter quatro variáveis demográficas, as informações de cada município sobre o número de habitantes (variável NHAB), produto interno bruto *per capita* (variável PIBpc) e índice de desenvolvimento humano municipal (variável IDHM) foram pesquisados no *website* do IBGE (<https://cidades.ibge.gov.br>), enquanto o número de hospitalizações devido à diarreia e à gastroenterite foi obtido no *website* do Ministério da Saúde do Brasil (<http://www2.datasus.gov.br/DATASUS/index.php>) - esse número foi transformado em hospitalizações para cada mil habitantes (variável HOSP).

No processamento dos dados foram usados os *softwares* Microsoft Excel® 2013, Origin® 9.1Pro e The Unscrambler®X 10.3. Para redução da matriz inicial de dados experimentais, constituída de 4.853 linhas/amostras e 23 colunas/variáveis, inicialmente cada município foi representado pela respectiva série de médias nas 21 variáveis físico-químicas, e os dois resultados microbiológicos (presença/ausência de coliformes totais e *E. coli*) foram



combinados calculando-se a porcentagem de resultados positivos para cada município (variável %MB+). Finalmente, os quatro dados demográficos foram incluídos, resultando na matriz constituída de 89 linhas (municípios) e 26 colunas (variáveis).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O bromato foi encontrado em 224 amostras (4,6% do total) oriundas de 17 municípios da região, destacando-se Ribeirão Preto (121 amostras contaminadas) e Batatais (38 amostras contaminadas). As concentrações variaram entre 3 e 199 $\mu\text{g L}^{-1}$, e 56 amostras (1,1% do total) apresentaram teores acima do VMP - as amostras com concentrações entre os limites de detecção e de quantificação foram incluídas na análise por serem consideradas informações relevantes¹⁶ à Saúde Pública em relação à presença do contaminante mutagênico e provável carcinogênico. Esses números são muito superiores aos obtidos no estudo anterior em que 42 amostras de oito municípios estavam contaminadas (1% do total, concentrações entre 5 e 30 $\mu\text{g L}^{-1}$, 16 amostras com teores acima do VMP). Naquele estudo, Ribeirão Preto e Batatais também haviam se destacado, com 19 e sete amostras contaminadas, respectivamente. O aumento na proporção de amostras contaminadas com bromato (de 1% para 4,6%) pode ser atribuído, pelo menos em parte, ao aumento do número de amostras analisadas para os municípios onde se suspeitou inicialmente de contaminação de acordo com os dados do estudo anterior. Por outro lado, o aumento no número de municípios nos quais

bromato foi encontrado (de oito para 17) pode ser atribuído, pelo menos em parte, ao fato de também terem sido aumentados os números de amostras analisadas onde se encontraram níveis importantes de lítio e nitrato, o que favoreceu a detecção do bromato em municípios onde não havia sido encontrado. Em resumo: o aumento do número de amostras analisadas onde haviam sido encontrados níveis relevantes de bromato, lítio e nitrato contribuiu para a elevação dos índices de contaminação das águas da região por bromato.

A Tabela exhibe alguns detalhes importantes sobre a ocorrência de bromato nas águas dos 17 municípios, dispostos em ordem decrescente de concentração média de bromato: (i) embora representem apenas 19% do total de municípios, a população associada atinge mais de 1,3 milhão de habitantes (40,5% do total da região); (ii) as quatro maiores concentrações médias obtidas são de municípios que utilizam exclusivamente manancial subterrâneo para o abastecimento, contudo, neste estudo não foi possível relacionar características deste tipo de manancial com as contaminações por bromato observadas; (iii) existem municípios com elevadas porcentagens de contaminação (%Cont), como Ribeirão Preto (41,2%), Batatais (25,0%) e Pradópolis (24,1%), evidenciando que parte significativa das populações desses municípios ficou exposta ao contaminante (%Cont foi definida como a relação entre o número de amostras contaminadas e o número de amostras analisadas, expressa em porcentagem); (iv) o número de amostras com concentrações de bromato

Tabela. Ocorrência de bromato em águas destinadas ao consumo humano de 17 municípios do nordeste do estado de São Paulo.

Cidade	Nº hab.	Manancial	n_A	n_{Cont}	%Cont	Bromato		
						Média $\mu\text{g L}^{-1}$	$c > 10 \mu\text{g L}^{-1}$	$8 \leq c \leq 10 \mu\text{g L}^{-1}$
Ribeirão Preto	604.682	subterrâneo	294	121	41,2	3,90	40	12
Dobrada	7.939	subterrâneo	57	3	5,3	3,60	1	0
Brodowski	21.107	subterrâneo	29	1	3,4	3,30	1	0
Pradópolis	17.377	subterrâneo	29	7	24,1	2,90	3	1
Batatais	56.476	subterrâneo+superficial	152	38	25,0	2,00	5	3
Patrocínio Paulista	13.000	subterrâneo+superficial	33	5	15,2	1,70	2	1
Viradouro	17.297	subterrâneo+superficial	27	2	7,4	0,90	2	0
Sales Oliveira	10.568	subterrâneo	24	3	12,5	0,90	1	0
Ipuã	14.148	subterrâneo+superficial	29	3	10,3	0,72	0	0
Barretos	112.101	subterrâneo+superficial	167	15	9,0	0,50	0	0
São Carlos	221.950	subterrâneo+superficial	56	1	1,8	0,44	0	1
Borborema	14.529	subterrâneo+superficial	71	5	7,0	0,42	1	0
Orlândia	39.781	subterrâneo+superficial	24	1	4,2	0,41	0	1
Jaboticabal	71.662	subterrâneo+superficial	155	6	3,9	0,27	0	2
Santa Rita do Passa Quatro	26.478	superficial	94	9	9,6	0,21	0	0
Olímpia	39.781	subterrâneo+superficial	128	2	1,6	0,09	0	0
Porto Ferreira	51.400	superficial	115	2	1,7	0,08	0	0
TOTAL	1.340.276	-	1.484	224	15,1	1,31	56	21

n_A : número de amostras; n_{Cont} : número de amostras contaminadas; %Cont: porcentagem de amostras contaminadas.
Fonte: Elaborada pelos autores, 2021.



próximos ao VMP ($8 \mu\text{g L}^{-1} \leq c \leq 10 \mu\text{g L}^{-1}$) é significativo (21 amostras, 0,4% do total) - quando somado ao número de amostras que apresentaram teores acima do VMP (1,1%), verifica-se que 1,5% do total de amostras exibiu nível de bromato que requer atenção especial.

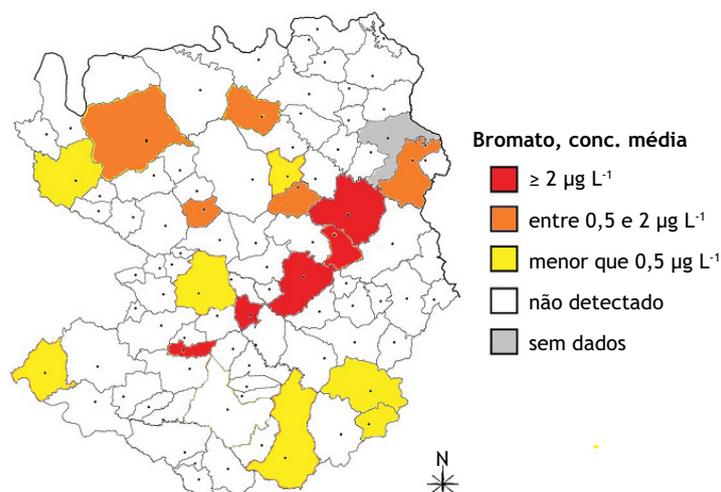
A Figura 2 exibe a localização dos municípios indicados na Tabela. É possível constatar que os cinco municípios com maiores concentrações médias de bromato estão próximos entre si, aproximadamente no centro da região, e outros cinco municípios com concentrações médias intermediárias estão dispersos principalmente no centro-norte da região, e os demais localizam-se principalmente no centro-sul.

No intuito de se obter informações sobre a distribuição de águas contaminadas exibida na Figura 2, investigou-se a possibilidade da realização de uma ACP. Contudo, a matriz de correlações, calculada a partir da matriz de 89 municípios e 26 variáveis, mostrou que a concentração média de bromato nas águas dos municípios não se relacionou significativamente com nenhuma das outras 25 variáveis (considerou-se como significativa uma correlação de Pearson r maior ou igual a $|0,3|$, ou $r \geq |0,3|$)¹⁷. Dessa forma, não foi possível associar um perfil físico-químico às águas contaminadas por bromato, nem relacionar à variável microbiológica (%MB+) ou as demográficas (NHAB, PIBpc, IDHM e HOSP). Em particular, tendo em vista que tem sido sugerido que o nitrato possa ser usado como um indicador para a identificação de outras substâncias de interesse para a Saúde Pública¹⁸ como, por exemplo, os contaminantes emergentes¹⁹, e considerando que a região apresenta municípios com águas subterrâneas contaminadas por nitrato^{7,9,11,12}, deve ser ressaltado que a correlação extremamente baixa entre as concentrações de bromato e nitrato ($r = -0,06$) sugere que são diferentes as formas de contaminação de ambos - em áreas urbanas do estado de São Paulo, estudos relacionaram altas concentrações de nitrato nas águas subterrâneas a locais densamente povoados e/ou com

ocupação mais antiga, presença de cemitérios, latrinas e fossas mal construídas e redes antigas de coleta de esgoto (com maior probabilidade de vazamentos)⁴.

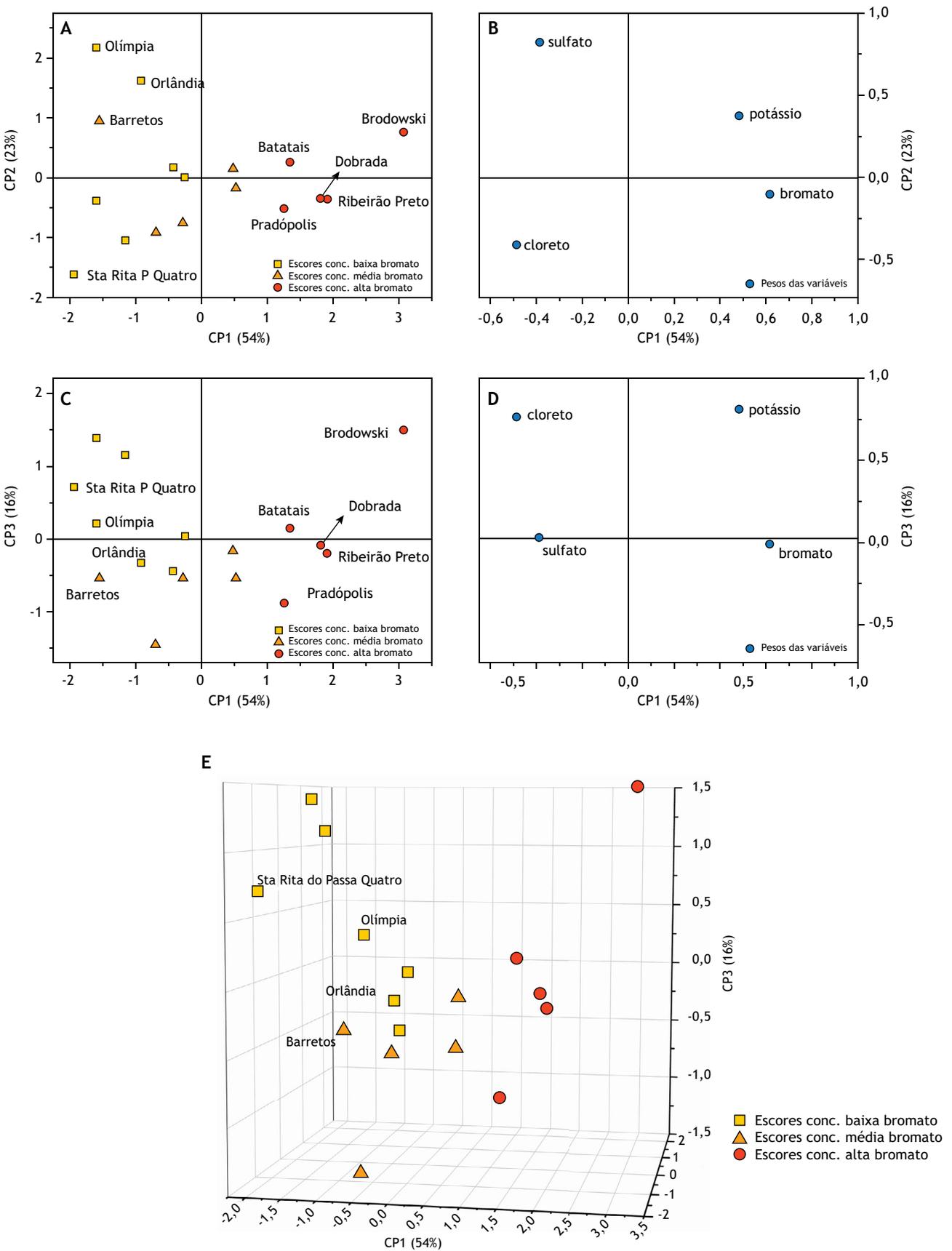
Constatada a ausência de variáveis correlacionadas com a contaminação de bromato nas águas quando foram considerados todos os municípios, procedeu-se à investigação das variáveis apenas daqueles incluídos na Tabela, com o objetivo de pesquisar características comuns dentro do grupo. Assim, foi construída uma nova matriz incluindo os 17 municípios e as 26 variáveis. A respectiva matriz de correlações indicou que a concentração média de bromato se correlacionou significativamente ($r \geq |0,3|$) com 12 variáveis: NHAB, %MB+, condutividade, turbidez, cor aparente, pH, temperatura e com as concentrações médias de fosfato, sulfato, cloreto, potássio e sódio. Porém, a ACP envolvendo os 17 municípios da Tabela e essas 13 variáveis apresentou uma variância explicada baixa, sendo 29,0% para a primeira componente principal (CP1), 21,0% para a segunda componente principal (CP2) e 13,0% para a terceira componente principal (CP3), totalizando 63,0% no espaço CP1/CP2/CP3, comprometendo inferências mais robustas a respeito da disposição dos municípios no gráfico de escores e da disposição das variáveis no gráfico de pesos.

No intuito de se obter um modelo descritivo de maior variância explicada, selecionaram-se as variáveis que apresentaram as maiores correlações com as concentrações médias de bromato no grupo de municípios da Tabela, dessa forma, foram selecionadas as concentrações médias de cloreto ($r = -0,539$), potássio ($r = 0,524$) e sulfato ($r = -0,500$). A ACP resultante apresentou uma variância explicada em três dimensões igual a 93,0%, distribuídas da seguinte forma: 54,0% em CP1, 23,0% em CP2 e 16,0% em CP3 (Figura 3). No gráfico de escores do espaço CP1/CP2 (Figura 3A), é possível observar que os municípios com as maiores concentrações médias de bromato se localizam à direita, mesma posição das variáveis bromato e potássio no gráfico de



Fonte: Adaptada pelos autores a partir de <http://www.igc.sp.gov.br>, 2021.

Figura 2. Mapeamento da ocorrência de bromato em águas destinadas ao consumo humano da região nordeste do estado de São Paulo.



Fonte: Elaborada pelos autores, 2021.

Figura 3. Análise de Componentes Principais (ACP) das águas contaminadas por bromato (17 municípios, quatro variáveis).

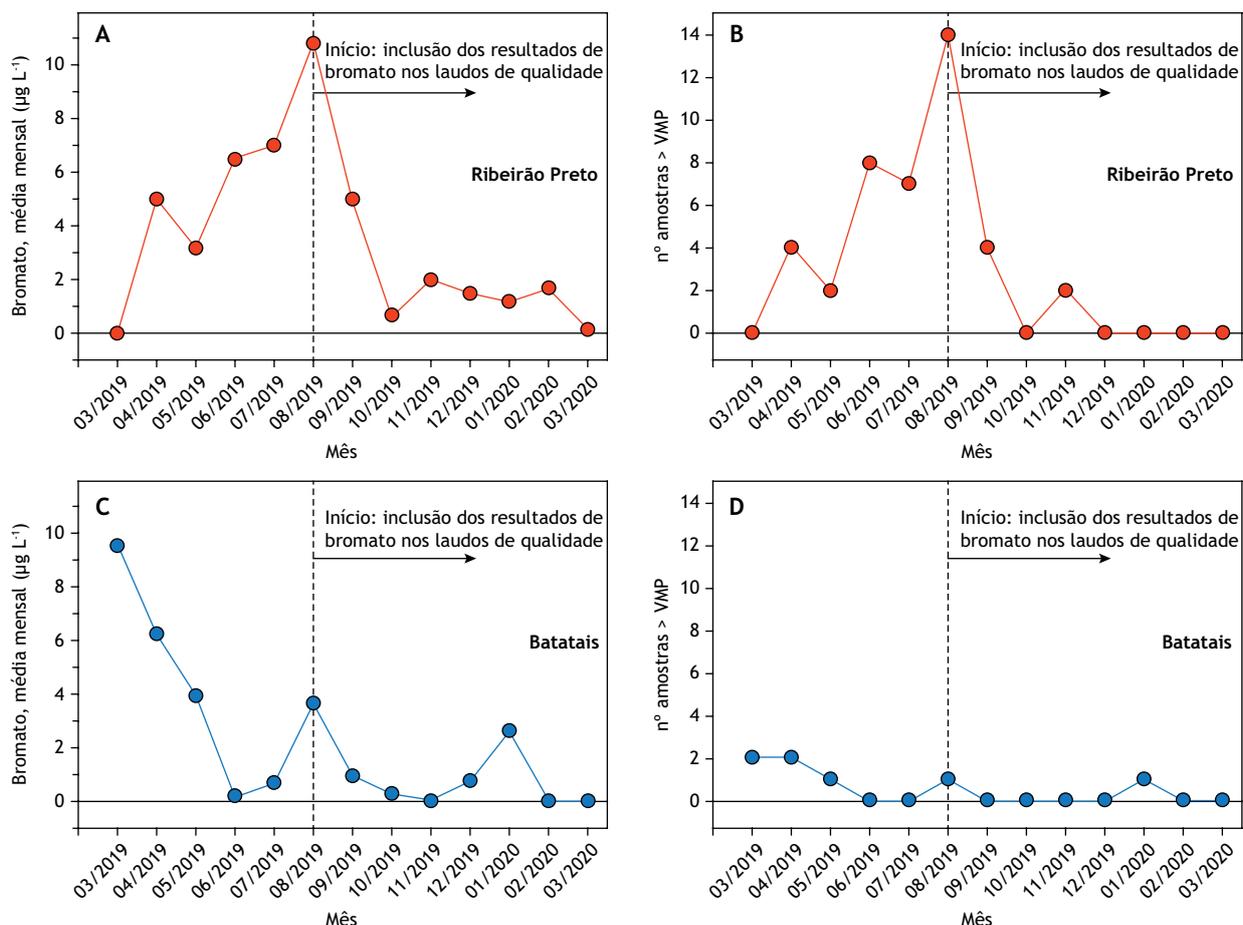


pesos (Figura 3B), o que sugere que a forma predominante de contaminação nos cinco municípios de maiores concentrações médias é KBrO_3 . Os demais municípios distribuem-se na Figura 3A em ordem decrescente de concentrações médias de bromato à medida que o escore em CP1 diminui, mas a separação entre as concentrações intermediárias e as baixas não é evidente, embora se distribuam ao longo de CP2 conforme apresentem maiores teores de sulfato (como os municípios de Olímpia, Orlândia e Barretos, na parte positiva de CP2) ou de cloreto (como o município de Santa Rita do Passa Quatro, na parte negativa de CP2), como indica o gráfico de pesos (Figura 3B). Em particular, a posição do município de Barretos, aparentemente distante dos demais municípios que apresentam concentrações médias intermediárias de bromato, é resultado de sua concentração média de sulfato, a 3ª maior entre os 17 municípios. Sulfato não é uma variável importante em CP3 (Figura 3D), e o escore de Barretos nessa componente (igual a -0,53) é compatível com os escores dos municípios de concentração intermediária, que variam de -0,17 a -1,44, assim, no espaço CP1/CP3 (Figura 3C) é possível constatar a aproximação de Barretos aos outros municípios de concentrações intermediárias de bromato. A Figura 3E exibe a distribuição dos 17 municípios no espaço tridimensional CP1/CP2/CP3, em que se pode constatar a direção preferencial

das maiores concentrações entre CP1 e CP3 (definidas principalmente pelas concentrações médias de bromato e potássio), uma direção preferencial das concentrações menores visualizada com a inclusão de CP3 (influenciada principalmente pela concentração média de cloreto) e os municípios com concentrações intermediárias em posições também intermediárias entre as duas principais direções.

A constatação de que KBrO_3 é a forma predominante de contaminação nos cinco municípios de maiores concentrações médias de bromato poderia sugerir que atividades industriais estariam impactando os mananciais de água da região. Contudo, desde o estudo anterior, o NQBRP investiga essa contaminação e, até o momento, não foi possível localizar fontes de contaminação desse tipo, em adição, as ocorrências são aleatórias, em regiões diferentes de um mesmo município. Considerada improvável a contaminação da água por resíduos industriais contendo KBrO_3 , resolveu-se pesquisar outras possíveis fontes - esse fato será discutido a seguir.

No início desse estudo constatou-se que, com a elevação dos índices de contaminação devido ao aumento do número de amostras analisadas com níveis relevantes de bromato, lítio e nitrato,



Fonte: Elaborada pelos autores, 2021.

Figura 4. Concentrações médias mensais de bromato nas águas de Ribeirão Preto (A) e Batatais (C), e número mensal de amostras de água com teores acima do valor máximo permitido (VMP) em Ribeirão Preto (B) e Batatais (D), no período de 18/03/2019 a 17/03/2020.



havia a necessidade de uma intervenção. Por exemplo: nos três primeiros meses de aquisição de dados, foram encontrados níveis importantes de bromato em todas as áreas urbanas do município de Ribeirão Preto (central, norte, sul, leste e oeste). Uma vez que no nordeste do estado de São Paulo a desinfecção da água é realizada pelo uso de solução de hipoclorito, resolveu-se investigar se havia alguma relação entre essa solução e os níveis de bromato encontrados. Inicialmente escolheram-se dois municípios, Ribeirão Preto e Batatais, cujos níveis eram altos e que apresentavam as maiores porcentagens de contaminação. Como o estudo não previa ações nos municípios, o NQBRP reuniu-se com o respectivo Grupo de Vigilância Sanitária e, como primeiro passo, resolveu-se adicionar os resultados de bromato nos laudos de qualidade das amostras de água do Proágua dos dois municípios, com o objetivo de criar instrumentos para que as Vigilâncias Sanitárias Municipais notificassem os serviços responsáveis pelo abastecimento a respeito das contaminações, visto que uma provável fonte de contaminação poderia ser a utilização de produto de qualidade insatisfatória para o processo de desinfecção da água (por exemplo: soluções de hipoclorito para uso industrial podem conter bromato). A inclusão dos resultados de bromato começou a partir de agosto de 2019 e, a partir do mês seguinte,

observou-se uma queda acentuada tanto na média mensal da concentração de bromato como no número de amostras com concentrações acima do VMP, principalmente para o município de Ribeirão Preto (Figura 4). Em vista dessas reduções nos índices de contaminação, não foram planejadas outras ações nos municípios uma vez que os serviços de abastecimento, após as notificações, conseguiram melhorar a qualidade da água fornecida à população no que tange à presença do contaminante bromato.

CONCLUSÕES

Considerando que o bromato é mutagênico e um provável carcinogênico em seres humanos, os níveis desse contaminante encontrados nas águas de abastecimento da região nordeste do estado de São Paulo, bem como a frequência com que esses níveis ocorreram, sugerem que o monitoramento desse íon deveria ser incluído na rotina do Proágua. Em adição, esse trabalho mostrou que as notificações das Vigilâncias Sanitárias aos responsáveis pelo abastecimento de água dos municípios em relação às contaminações foram cruciais para a tomada de medidas que resultaram na melhoria da qualidade da água fornecida à população em relação à presença do bromato.

REFERÊNCIAS

1. Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch SR. Fundamentals of analytical chemistry. 8a ed. Belmont: Thomson; 2004.
2. World Health Organization - WHO. Guidelines for drinking water quality, fourth edition incorporating the first addendum. 4a ed. Geneva: World Health Organization; 2017.
3. Ministério da Saúde (BR). Portaria N° 888, de 4 de maio de 2021. Altera o anexo XX da portaria de consolidação GM/MS N° 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial União. 7 maio 2021.
4. Companhia Ambiental do estado de São Paulo - Cetesb. Qualidade das águas subterrâneas no estado de São Paulo. São Paulo: Companhia Ambiental do estado de São Paulo; 2019[acesso 22 out 2021]. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-subterraneas/publicacoes-e-relatorios/>
5. Companhia Ambiental do estado de São Paulo - Cetesb. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo. São Paulo: Companhia Ambiental do estado de São Paulo; 2020[acesso 22 out 2021]. Disponível em <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/publicacoes-e-relatorios/>
6. Companhia Ambiental do estado de São Paulo - Cetesb. Qualidade das águas costeiras no estado de São Paulo. São Paulo: Companhia Ambiental do estado de São Paulo; 2021[acesso 22 out 2021]. Disponível em <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-costeiras/publicacoes-e-relatorios/>
7. Dovidauskas S, Okada IA, Souza JAd, Novas MADJH, Rossato RA. A interação entre vigilância sanitária e laboratório de saúde pública na detecção de contaminação por nitrato em água subterrânea. *Vigil Sanit Debate*. 2015;3(1):97-104. <https://doi.org/10.3395/2317-269x.00259>
8. Departamento de Águas e Energia Elétrica - DAEE. Portaria DAEE N° 860, de 27 de março de 2017. Prorroga por mais dois anos os efeitos da portaria DAEE-1066, de 27 de março de 2015, que prorrogou por dois anos a portaria DAEE-965, de 27 de março de 2013 reti-ratificada em 13 de abril de 2013, delimitando uma área de restrição e controle temporário para os usos ou interferências em recursos hídricos subterrâneos no município de Monte Azul Paulista. Diário Oficial do Estado. 28 mar 2017.
9. Dovidauskas S, Okada IA, Iha MH, Cavallini AG, Okada MM, Briganti RC et al. Mapeamento da qualidade da água de abastecimento público no nordeste do Estado de São Paulo (Brasil). *Vigil Sanit Debate*. 2017;5(2):53-63. <https://doi.org/10.22239/2317-269X.00862>
10. Dovidauskas S, Okada IA, Iha MH, Cavallini AG, Okada MM, Briganti RC. Parâmetros físico-químicos incomuns em água de abastecimento público de um município da região nordeste do Estado de São Paulo (Brasil). *Vigil Sanit Debate*. 2017;5(1):106-15. <https://doi.org/10.22239/2317-269X.00840>
11. Dovidauskas S, Okada IA, Iha MH, Cavallini ÁG, Oliveira MA. Abordagem na detecção de situação de risco potencial à saúde, relacionada à qualidade da água: um exemplo. *Period Tchê Quim*. 2018;15(29):123-35.
12. Dovidauskas S, Okada IA, Iha MH, Cavallini ÁG. Concentrações de nitrato em águas de abastecimento público de 88 municípios da rede regional de atenção à saúde 13 do estado de São Paulo, Brasil. *Rev Inst Adolfo Lutz*. 2019;78:1-15. <https://doi.org/10.53393/rial.2019.v78.34231>



13. Dovidauskas S, Okada IA, Iha MH, Cavallini ÁG, Okada MM, Briganti RC. Avaliação da qualidade da fluoretação de águas de abastecimento público em 88 municípios da região nordeste do estado de São Paulo (Brasil). *Vigil Sanit Debate*. 2017;5(3):14-23. <https://doi.org/10.22239/2317-269X.00926>
14. Dovidauskas S, Okada IA, Santos FR. Determinação de baixas concentrações de lítio em águas de abastecimento público por cromatografia de íons: validação de método. *Rev Inst Adolfo Lutz*. 2019;78:1-5. <https://doi.org/10.53393/rial.2019.v78.35856>
15. Dovidauskas S, Okada IA, Santos FR. Validation of a simple ion chromatography method for simultaneous determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid and ions of public health concern in water intended for human consumption. *J Chromat A*. 2020;1632:1-8. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461603>
16. Thompson M, Ellison SLR, Wood R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. *Pure Appl Chem*. 2002;74(5):835-55. <https://doi.org/10.1351/pac200274050835>
17. Mukaka MM. A guide to appropriate use of correlation coefficient in medical research. *Malawi Med J*. 2012;24(3):69-71.
18. Schaidler LA, Swetschinski L, Campbell C, Rudel RA. Environmental justice and drinking water quality: are there socioeconomic disparities in nitrate levels in US drinking water? *Environ Health*. 2019;18:1-15. <https://doi.org/10.1186/s12940-018-0442-6>
19. Bilal M, Adeel M, Rasheed T, Zhao Y, Iqba HMN. Emerging contaminants of high concern and their enzyme-assisted biodegradation: a review. *Environ Int*. 2019;124:336-53. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.011>

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro (Processo Fapesp nº 2017/24883-0) e pela bolsa concedida a Felipe Rodrigues dos Santos (Processo Fapesp nº 2018/20342-7).

Contribuição dos Autores

Dovidauskas S - Concepção, planejamento (desenho do estudo) e redação do trabalho. Okada IA - Concepção, planejamento (desenho do estudo), aquisição, análise, interpretação dos dados e redação do trabalho. Santos FR, Okada MM, Briganti RC, Souto MAM - Aquisição, análise, interpretação dos dados e redação do trabalho. Todos os autores aprovaram a versão final do trabalho.

Conflito de Interesse

Os autores informam não haver qualquer potencial conflito de interesse com pares e instituições, políticos ou financeiros deste estudo.



Licença CC BY-NC atribuição não comercial. Com essa licença é permitido acessar, baixar (download), copiar, imprimir, compartilhar, reutilizar e distribuir os artigos, desde que para uso não comercial e com a citação da fonte, conferindo os devidos créditos de autoria e menção à *Visa em Debate*. Nesses casos, nenhuma permissão é necessária por parte dos autores ou dos editores.