

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM GEOLOGIA AMBIENTAL

ALUANA ARIANE SCHLEDER

**Avaliação da ocorrência de  $\text{NO}_3^-$ , coliformes e atrazina em aquífero  
cárstico, Colombo, PR.**

Curitiba

2016

**Aluana Ariane Schleder**

Avaliação da ocorrência de  $\text{NO}_3^-$ , coliformes e atrazina em aquífero cárstico,  
Colombo, PR.

Dissertação apresentada em formato de Artigo como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Geologia, no Curso de Pós-Graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Ernani Francisco da Rosa Filho

Co-orientadora: Dra. Lucília Maria Parron Vargas

Curitiba

2016



## DEDICATÓRIA

*Este trabalho é dedicado a todos aqueles que incansavelmente lutam pela preservação das águas subterrâneas!*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pela oportunidade de aprendizagem ao longo da vida.

Ao professor, Dr. *Ernani Francisco da Rosa Filho*, pela orientação, respeito e pelos ensinamentos fundamentais à execução deste trabalho.

À doutora, *Lucilia Maria Parron Vargas* (Embrapa), pela coorientação, pelo apoio técnico de idas ao campo, compras de reagentes para execução deste trabalho, e incentivo e principalmente pela amizade dedicada a mim em todos os momentos.

Ao professor, Dr. *Sandro Froehner*, pelas excelentes orientações e apoio na compra dos gases necessários para as análises.

Ao doutor *Fabício Augusto Hansel* (Embrapa) e a doutoranda *Tamires*, pelo apoio técnico na condução dos experimentos e análises cromatográficas no momento em que eu mais precisava.

Ao professor querido, Dr. *Luiz Eduardo Mantovani*, pelos ensinamentos, e pela oportunidade concedida a mim nesses dois anos em compartilhar com ele ideias e conhecimentos.

Ao amigo, Dr. *Juan Masías Sáñez Pacheco*, pela experiência profissional compartilhada e pela amizade.

A estatística *Luziane Franciscan* (Embrapa) pelo apoio nas análises estatísticas.

À secretária da pós-graduação da Geologia pelo atendimento cordial.

Aos alunos estagiários (Leonardo Palagano, Nicole Hauari), pelo apoio na elaboração dos mapas usados neste trabalho.

Aos técnicos e principalmente ao químico amigo *Alexsandro Gregório* do Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas (LPH), pelo apoio no processamento das análises físico-químicas e principalmente pelos momentos alegres e extrovertidos que vivenciamos.

Ao geólogo *Marcos Justino Guarda* (Sanepar) e o senhor *Francisco* pelo apoio técnico.

A todos os proprietários rurais residentes no município de Colombo, que autorizaram as coletas mensais de água.

As amigas, Natália Kosinski, Nicole Sotero, Hulyana Brum pelos momentos bons e alegres.

Aos meus familiares, pelo apoio, incentivo, e confiança sempre a mim despendido.

Ao meu pai, Adilson Schleder, principalmente pelo carinho e paciência em me levar e trazer nos momentos em que mais precisava.

A *CAPES*, pela concessão da bolsa de mestrado e apoio financeiro.

E a todos aquele que por ventura tenha me esquecido, mas que contribuíram com este trabalho.

**A todos**

**Meus sinceros agradecimentos**

*“A essência do jovem é aprender a aprender.*

*Principalmente de aprender as lições da vida.*

*É a autodidática em sua área de atuação,  
a aptidão de construir e modificar conhecimentos.*

***“Que nós possamos ousar pensar como normalmente não pensamos”.***

(Sikberto R. Marks)

## RESUMO

A vulnerabilidade de aquíferos do tipo cársticos à contaminação por compostos do tipo agroquímicos ocorre em função de sua estrutura morfológica. No entanto, há pouca informação disponível para o hemisfério sul. O objetivo deste estudo foi avaliar a ocorrência de  $\text{NO}_3^-$ , coliformes e atrazina em poços rasos e profundos no aquífero cárstico paranaense sob influência agrícola. O estudo foi realizado em uma área de agricultura intensiva sobre aquífero cárstico da bacia hidrográfica do Alto Iguaçu/Ribeira no município de Colombo, norte da cidade de Curitiba. O estudo foi realizado no período entre 2014 e 2015 em 15 poços rasos e 7 poços profundos, para análise de físico-química, bacteriológica,  $\text{NO}_3^-$  e atrazina na água. A análise qualitativa da atrazina foi realizada por CG-EM (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa). As análises das concentrações de  $\text{NO}_3^-$  e coliformes totais e fecais foram realizadas seguindo a metodologia padronizada. O  $\text{NO}_3^-$  foi encontrado em maior concentração em todos os poços rasos, variando entre  $0,14 \text{ mg L}^{-1}$  e  $40,22 \text{ mg L}^{-1}$  ao contrário das outras espécies da série nitrogenada. Nos poços profundos, as concentrações foram menores entre  $1,24 \text{ mg L}^{-1}$  e  $17,86 \text{ mg L}^{-1}$ . A análise de coliformes totais e fecais apresentou a mesma tendência do  $\text{NO}_3^-$  em termos de concentração e no decorrer do tempo. Atrazina foi detectada em 5 poços rasos e 4 profundos. Processos de desnitrificação podem estar contribuindo como filtro na retenção de  $\text{NO}_3^-$  no aquífero cárstico. Características físico-químicas da atrazina, conexões entre as fraturas do aquífero cárstico e alta condutividade hidráulica entre elas também foram consideradas como fatores determinantes no destino dos pesticidas.

Palavras-Chave: horticultura, lixiviação, poços profundos, águas subterrâneas, herbicida.

## ABSTRACT

The vulnerability of the karst type aquifers to contamination by agrochemicals compounds of type occurs due to its morphological structure. However, there is little information available for the southern hemisphere. The aim of this study was to evaluate the occurrence of  $\text{NO}_3^-$ , fecal coliforms and atrazine in shallow and deep wells in the karst aquifer of Paraná watershed of the Upper Iguassu/Ribeira. The study was conducted in an intensive agricultural area of karst aquifer in the municipality of Colombo, north of Curitiba – Capital of the Paraná state. The study was conducted between 2014 and 2015 in fifteen shallow wells and seven deep wells. Physical, chemical, bacteriological, and  $\text{NO}_3^-$  concentrations in the water samples were carried out following standard methodologies. Qualitative analysis of atrazine were performed by gas chromatography mass spectrometry. In all the shallow wells,  $\text{NO}_3^-$  concentrations were found in higher concentrations, ranging from 0.14 to 40,22  $\text{mg L}^{-1}$ , than other species of the nitrogen series. In deep wells,  $\text{NO}_3^-$  concentrations were lower between 1,24  $\text{mg L}^{-1}$  and 17,86  $\text{mg L}^{-1}$ . The analysis of total and fecal coliforms showed similar tendency in terms of  $\text{NO}_3^-$  concentration and time. Atrazine was detected in five deep and four shallow wells. Denitrification processes could contribute as a filter in  $\text{NO}_3^-$  retention in the karst aquifer. Physical and chemical characteristics of atrazine, connections between fractures of the karst aquifer and high hydraulic conductivity between them were also considered as determinant factors in the fate of pesticides.

Keywords: horticulture, leaching, deep wells, groundwater herbicide.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 EVOLUÇÃO DOS PARÂMETROS NITROGÊNIO KJELDAHL (TKN), NITROGÊNIO AMONÍACAL TOTAL (NH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> ), NITRATOS (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) ENTRE 1997 E 2012. (FONTE: LPH, 2014). .....	2
FIGURA 2 MAPA GEOLÓGICO DA ÁREA DE ESTUDO, COLOMBO, BRASIL. ....	12
FIGURA 3 ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS DA FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA DOS POÇOS PROFUNDOS (A) E POÇOS RASOS (B). ....	17
FIGURA 4 MAPA GEOLÓGICO DA ÁREA DE ESTUDO E LOCALIZAÇÃO DOS POÇOS MONITORADOS EM COLOMBO, BRASIL. ....	26
FIGURA 5 DIAGRAMAS DE CAIXA APRESENTANDO AS CONCENTRAÇÕES MÉDIAS DE NITRATO NOS POÇOS RASOS E PROFUNDOS RESPECTIVAMENTE NO ANO DE 2014 E 2015. VALORES EXTREMOS ESTÃO REPRESENTADOS ATRAVÉS DOS PONTOS PRETOS. ....	28
FIGURA 6 MAPA DE DISTRIBUIÇÃO DE NITRATO NOS POÇOS RASOS. A ÁREA EXPERIMENTAL ESTÁ REPRESENTADA PELO CONTORNO EM VERMELHO. ....	29
FIGURA 7 CONCENTRAÇÃO RELATIVA DA ATRAZINA NOS POÇOS RASOS. ....	32
FIGURA 8 CONCENTRAÇÃO RELATIVA DA ATRAZINA NOS POÇOS PROFUNDOS. ....	32

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - IDENTIFICAÇÃO E PROFUNDIDADE DOS POÇOS MONITORADOS. ....	14
TABELA 2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA ATRAZINA EM TEMPERATURA ENTRE 20 A 25 °C.....	18
TABELA 3 RESULTADOS PARA FÍSICO-QUÍMICA EM AMOSTRAS DE ÁGUA DOS POÇOS RASOS .....	45
TABELA 4 RESULTADOS PARA FÍSICO-QUÍMICA EM AMOSTRAS DE ÁGUA DOS POÇOS PROFUNDOS.....	50

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. TEMA DA PESQUISA.....	1
1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO (ARTIGO) .....	1
1.3. REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2. OBJETIVOS.....	10
2.1. OBJETIVO GERAL.....	10
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	10
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	10
3.1. ÁREA DE ESTUDO.....	10
3.2. ASPECTOS SOCIOECONÔMICOS.....	13
3.3. USO E OCUPAÇÃO DO SOLO .....	13
3.4. AMOSTRAGEM .....	13
3.5. ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA .....	15
3.6. ANÁLISE BACTERIOLÓGICA.....	17
3.7. ANÁLISE DA ATRAZINA.....	18
3.8. EXTRAÇÃO DA ATRAZINA .....	19
3.9. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	19
3.10. TRATAMENTO DOS RESULTADOS OBTIDOS .....	20
3.11. MAPAS.....	21
4. CAPÍTULO 1 – AVALIAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , COLIFORMES E ATRAZINA EM AQUÍFERO CÁRSTICO, COLOMBO, PR.....	21
4.1. RESUMO .....	22
4.2. ABSTRACT.....	22
4.3. INTRODUÇÃO .....	23
4.4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	25
4.4.1. AMOSTRAGEM.....	25

4.4.2. ANÁLISE DO NITRATO E COLIFORMES .....	26
4.4.3. ANÁLISE DA ATRAZINA .....	26
4.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.5.1. ANÁLISE DA OCORRÊNCIA DE NITRATO E COLIFORMES NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS .....	28
4.5.2. ANÁLISE DA OCORRÊNCIA DE ATRAZINA NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS .....	31
4.6. CONCLUSÃO.....	33
4.7. AGRADECIMENTOS .....	34
4.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	34
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40
6. ANEXOS.....	45

## **1. Introdução**

### **1.1. Tema da pesquisa**

O presente trabalho de pesquisa atende a um tema relevante no campo de recursos hídricos, mais especificamente águas subterrâneas localizadas na zona rural do município de Colombo no estado do Paraná.

A presença de contaminantes como nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), coliformes fecais e atrazina na área de sistema cárstico está diretamente relacionando a produção agrícola local.

O estudo busca contribuir para a preservação, conservação e controle da qualidade da água em nível de aquífero; a qual representa se não fonte única, a mais importante de água potável no abastecimento da população local e vizinha.

Pelo exposto, pretende-se que esta pesquisa seja fonte de consulta para trabalhos futuros, proporcionando informações em relação às águas do aquífero cárstico da zona rural da Região Metropolitana de Curitiba.

### **1.2. Estrutura da dissertação**

Este estudo teve início em 2014 no mestrado de Geologia da Universidade Federal do Paraná, na linha de pesquisa de recursos hídricos. Dentro das linhas de pesquisas “recursos hídricos”, foi acolhido a iniciativa de estudar a contaminação das águas subterrâneas, especificamente do aquífero cárstico localizado no município de Colombo no estado do Paraná, por compostos do tipo agroquímicos como, nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), coliformes e atrazina, a partir de análises físico-químicas, bacteriológicas e cromatográficas dos contaminantes presentes. Apesar de já confirmado o aumento das concentrações de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) na água do aquífero pelo monitoramento de 16 anos realizados no Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas (LPH), até agora,

a preocupação com a contaminação do aquífero por pesticidas é incipiente (FIGURA 1).

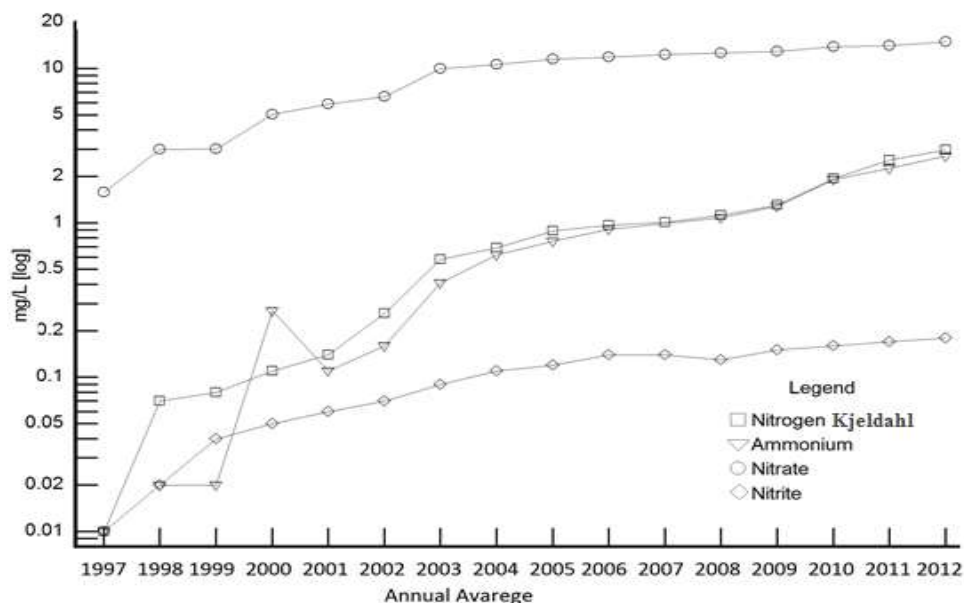


FIGURA 1 EVOLUÇÃO DOS PARÂMETROS NITROGÊNIO KJELDAHL (TKN), NITROGÊNIO AMONIACAL TOTAL (NH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>), NITRATOS (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ENTRE 1997 E 2012. (FONTE: LPH, 2014).

Optou-se em apresentar a dissertação em formato de um artigo científico. Esse formato é muito mais prático e objetivo que o modelo de dissertação tradicional, uma vez que propicia uma divulgação mais prática e rápida dos resultados obtidos.

O trabalho foi iniciado por meio de um levantamento de revisão bibliográfica da vulnerabilidade à contaminação, por compostos do tipo agroquímicos de aquíferos cársticos. Não somente do aquífero cárstico da região metropolitana de Curitiba, bem como dos aquíferos cársticos localizados nos Estados Unidos, Europa e Ásia. Foi revisado suas potencialidades, no que se refere a excelentes reservatórios de água potável que abastecem as populações humanas, bem como suas limitações com estrutura carstificada que o caracterizam como mais vulneráveis a contaminação dentre todos os outros aquíferos. Discutiu-se ainda, alguns conceitos quanto ao comportamento do herbicida atrazina, coliformes e do NO<sub>3</sub><sup>-</sup> no meio ambiente, além dos efeitos toxicológicos a saúde humana decorrente das altas concentrações. Esta revisão foi apresentada na parte introdutória do artigo.

Durante o processamento das análises provenientes das coletas de água dos poços, verificou-se inicialmente que o uso e ocupação do solo em áreas cársticas é o fator determinante e ditador da qualidade da água subterrânea. As concentrações dos contaminantes nos poços rasos, em todos os casos, foram maiores do que as concentrações encontradas nos poços profundos. Este é um dos resultados obtidos neste trabalho que servem como alerta de que é só questão de tempo para a água do aquífero se tornar imprópria para o consumo humano. Os resultados da ocorrência de atrazina na água subterrânea são preocupantes. Embora, suas concentrações não tenham sido quantificadas, foi possível perceber através da análise cromatográfica qualitativa que a área relativa detectada é muito maior que área relativa da atrazina padrão. Conseqüentemente, está muito acima dos valores máximos permitidos estipulados pela legislação europeia, americana, bem como a brasileira.

O artigo está dentro da formatação exigida pela revista sugerida para futuro envio para publicação.

### **1.3. Revisão da Literatura**

Ao longo dos anos, a agricultura vem contribuindo para grandes perdas da qualidade da água no mundo e para a degradação de grandes mananciais. A contaminação pode se dar pelo uso excessivo e muitas vezes desordenado de compostos do tipo agroquímicos como fertilizantes nitrogenados e pesticidas aplicados nas áreas de plantação (REGITANO *et al.*, 2011).

O uso de substâncias para controle de pragas é uma prática muito antiga. Substâncias naturais como a nicotina foi utilizada pela primeira vez como pesticida vegetal no século XVII. Já em 1929 foi utilizado pela primeira vez o pesticida sintético, éter ditiocianodietílico (PERES *et al.*, 2003). Entretanto, foi na II Guerra mundial que Paul Müller identificou as propriedades de pesticida do composto orgânico DDT 1,1-bis (4-clorofenil)-2, 2,2-tricloetano. A partir daí, a indústria de agrotóxicos cresceu consideravelmente em todas as regiões do mundo (ZAMBRONE, 1986). Na década de 70 com a consolidação

dos princípios da “Revolução Verde” ocorreu uma grande explosão de síntese de pesticidas e outros compostos orgânicos (REGITANO *et al.*, 2011).

Segunda a Legislação Americana a EPA (*Environmental Protection Agency*), pesticida é qualquer substância pura ou mistura de substância capaz de prevenir, destruir, repelir qualquer praga (USEPA, 2014). Segundo a Legislação Brasileira, tais substâncias recebem a denominação de “Agrotóxicos” (Lei Federal nº 7.802 de 11/07/1989).

No Brasil esses compostos tornaram-se mais disponíveis nas décadas de 1960 e 1970, como uma alternativa para reduzir os danos causados por pragas, tanto em lavouras como em rebanhos (PERES *et al.*, 2005). Desde então o uso pesticidas no processo produtivo agrícola brasileiro é crescente, tornando o Brasil o maior consumidor de pesticidas do mundo, com uma fatia de 19% do mercado mundial, e o segundo maior produtor de área de cultivo, perdendo apenas para os Estados Unidos que possui 17% deste mercado (ANVISA, 2008, CREMONESE *et al.*, 2012). Em 2013 o Brasil alcançou um volume comercializado de 500 mil toneladas de ingredientes ativos, sendo que o estado do paranaense está dentre os três estados que mais utilizam pesticidas: Mato Grosso (20%), São Paulo (15%) e Paraná (14%) (CREMONESE *et al.*, 2012). Tais dados mostram grande dependência do sistema produtivo agrícola por esses compostos evidenciando a necessidade de pesquisas sobre seu comportamento no ambiente.

Estudos como os de Barbash e Resek, (1997); Madsen e Sogaard, (2014) apresentam os pesticidas e fertilizantes nitrogenados como a segunda maior causa de contaminação das águas subterrâneas e ecossistemas fluviais, perdendo apenas para o esgoto doméstico. Esta contaminação ocorre em diversas regiões do mundo, desde países desenvolvidos da Europa e América do Norte, Japão, como em países em desenvolvimento como o Brasil. A intensificação com que se tem encontrado estes poluentes em diferentes compartimentos ambientais tem sido motivo de preocupação no mundo todo, tornando relevante a realização de pesquisas que forneçam subsídios para a proteção de ambientes vulneráveis, como os aquíferos cársticos, os quais são fonte de água para abastecimento da população mundial (FOSTER, 2002).

Muito destes compostos, devido à característica físico-química, podem ser classificados como, carcinogênicos, teratogênicos ou mutagênicos, além da capacidade de bioacumulação (HERNÁNDEZ *et al.*, 2011). No entanto, considerando as áreas agrícolas, a contaminação também pode se dar por grandes quantidades de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), geralmente presente nos fertilizantes, e pesticidas, o qual tem sido considerado um problema relevante em muitos países (ANDRADE e STIGTER, 2009).

Das várias classes e compostos existentes, os pesticidas são os que apresentam maior toxicidade decorrente da sua complexidade molecular e de seus mecanismos de transformação e movimentação no meio ambiente (água, solo, organismo, plantas) (ROJAS *et al.*, 2014). Além dos pesticidas, o intensivo uso de fertilizantes contribui para o aumento da concentração de  $\text{NO}_3^-$  na água. O  $\text{NO}_3^-$  é a forma mais tóxica e mais estável das espécies contendo nitrogênio. Tipicamente, o consumo de água contaminada com  $\text{NO}_3^-$  pode levar a metemoglobinemia, mais conhecido como “síndrome do bebe azul” (WHO, 2011) e em adultos pode resultar em causa o câncer no estômago (BOUMAN *et al.*, 2002).

Tanto pesticidas como o  $\text{NO}_3^-$  podem ter alta mobilidade no solo e, conseqüentemente, a contaminação de águas superficiais e subterrâneas pode ser iminente. A mitigação dos possíveis impactos nos ecossistemas terrestres e aquáticos é melhor alcançada a partir do entendimento dos mecanismos envolvidos (DAMS, 2006). A mobilidade ditará a magnitude da toxicidade e da contaminação das águas subterrâneas. Quando em altas concentrações, o comportamento dos nutrientes e dos pesticidas tem maior chance de serem lixiviados no solo podendo atingir águas subterrâneas (PINGALI e ROGER 1995; ARMAS *et al.*, 2005; DAMS, 2006; ZHANG *et al.*, 2011). A eutrofização (excesso de nutrientes) em águas superficiais é um processo natural. Entretanto, pode ser acelerado acentuadamente pelo uso excessivo de nutrientes agrícolas (nitrogênio e fósforo) produzidos pelas atividades humanas, comprometendo quantitativamente e qualitativamente a qualidade das águas (TUNDISI e TAKAKO MATSUMURA, 2008). O cenário da contaminação, pode ser ainda mais agravado com o uso excessivo de pesticidas, considerando que muitas espécies tóxicas podem ser geradas pela metabolização dos pesticidas (MADSEN *et al.*, 2014).

Para entender o risco ambiental da contaminação de aquíferos é necessário estudar os vários aspectos que podem facilitar ou não a contaminação de suas águas, como por exemplo, o uso e a ocupação do solo, os tipos de solos, as propriedades intrínsecas dos compostos, a vulnerabilidade do aquífero a contaminação por estes contaminantes, dentre outros (WORRALL e KOLPIN, 2004). A interação e a dependência dessas variáveis são complexas e demandam mais estudos que visem alternativas para amenizar os impactos de degradação (BAROLDI *et al.*, 2012).

Quando se trata do  $\text{NO}_3^-$ , Rivett *et al.*, (2008) apontam alternativas eficazes de mitigar a contaminação das águas subterrâneas através do processo natural de desnitrificação que é a conversão anaeróbia de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) ou nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) em nitrogênio gasoso. Já o transporte de pesticidas pode ser atenuado pela vegetação riparia que serve como zona tampão (JALALI, 2005).

Os aquíferos são de especial interesse porque produzem e estocam grandes reservas de água potável para o abastecimento humano e contribuem para irrigação de grandes áreas agrícolas (NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1984). Quando a água cai sobre a superfície do solo, percola a zona insaturada, onde ocorre a atenuação dos contaminantes e chega ao aquífero. Primeiramente no aquífero livre, até atingir o aquífero confinado. (PRONK *et al.*, 2009). Diferentemente dos aquíferos confinados, os quais se encontram entre duas camadas impermeáveis de rocha e a pressão hidrostática da água é maior; nos aquíferos livres (freático) a pressão da água é igual à pressão atmosférica e geralmente acompanha a forma do terreno, tornando-o mais vulnerável a contaminação antrópica. Quando se pensa em fluxo de líquidos em meio poroso, é possível afirmar que a água subterrânea é um agente transportador de resíduos (PRONK *et al.*, 2009).

Dentro deste contexto, os aquíferos cársticos detêm grande importância no abastecimento público, sendo fonte de água potável para aproximadamente 25% da população mundial. Segundo Ford e Williams (2007), em algumas cidades importantes da Europa como Bristol, Londres, Paris e Viena, o aquífero cárstico contribui totalmente ou parcialmente no

abastecimento público e em outros países europeus contribuem com 50% da água potável.

No Brasil, os aquíferos cársticos estão representados pelos grupos geológicos *Bambuí*, situado ao longo dos estados de Minas Gerais, Goiás e Bahia, o grupo *Una* no estado da Bahia, grupo *Corumbá* no estado de Mato Grosso do Sul, pelas rochas não carbonatadas e pelo grupo Açungui abrangendo boa parte do estado do Paraná e São Paulo (AULER e FARRANT, 1996). Os grupos geológicos são constituídos por diversos conjuntos litológicos, os quais muitas vezes são separados entre si por falhas de cavalgamentos, que são sobreposições de rochas mais antigas sobre rochas mais jovens (FIORI, 1992). O grupo geológico Açungui é formado pelo empilhamento de camadas geológicas denominadas por: Formações Capiru, Votuverava e Antinha (FIORI, 1992). É na Formação Capiru que o aquífero cárstico paranaense originou. Esta formação teve origem no Proterozóico Superior e distribui-se numa faixa com direção SW-NE com largura entre 9 a 19 km, abrangendo total ou parcialmente os municípios da região metropolitana de Curitiba (MINEROPAR, 2001). As rochas carbonáticas desta Formação são representadas por extensos pacotes de metacalcários dolomíticos e calcíticos, comumente com estruturas de dissolução química ao longo de suas fraturas, conferindo às mesmas a presença de dolinas, grutas, sumidouros, aquífero cárstico dentre outros. O conjunto de todas essas estruturas é denominado Sistema Cárstico (MINEROPAR, 2001).

O aquífero cárstico apresentado neste estudo é composto por uma sequência de rochas de metacalcários dolomíticos e calcíticos, intercalados por rochas de filitos e quartzito, orientado segundo a direção geral NE-SW. Transversalmente a esta direção, na direção NW-SE estão representados os diques de diabásios caracterizando a compartimentação do aquífero cárstico (MINEROPAR, 2001).

É característico do aquífero cárstico o armazenamento de água do tipo secundário e grande número de fraturas que se repetem por todo o aquífero, que possibilitam boa porosidade e permeabilidade. Além das fraturas, presença de diques de diabásio e rochas de filitos que formam unidades com um comportamento hidráulico e condições de fluxo diferenciados e independentes, não havendo comunicação entre uma unidade e outra em nível subterrâneo,

mas sim em nível da drenagem de superfície que interligam estas unidades (MINEROPAR, 2001). As compartimentações presentes no aquífero compostas por rochas impermeáveis, podem propiciar que o aquífero se comporte de forma livre, chamado aquífero freático ou aquífero confinado e estão associadas à condutividade hidráulica do aquífero cárstico, em que, muitas vezes pode apresentar diferentes variações de valores de condutividade hidráulica tornando-o ainda mais heterogêneo e anisotrópico. Estudo realizado por Bottura e Albuquerque Filho (1990), em um aquífero cárstico do estado de São Paulo, apontam valores discrepantes de condutividade hidráulica que vai de  $7,1 \text{ L.s}^{-1}$  a  $97,4 \text{ L.s}^{-1}$ . Assim, dependendo da posição e direção do fluxo da água, da estrutura e intercalações geológicas, as medidas de parâmetros hidráulicos apresentam grandes variações. Para Hindi *et al.*, (2013), o potencial hídrico do aquífero cárstico da região de Colombo, situa-se entre 9 e  $12 \text{ L.s}^{-1}$  por  $\text{km}^2$ , com valores de vazão de exploração por poços entre 100 e  $160 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  (HINDI *et al.*, 2013).

O aquífero cárstico do estado do Paraná, situado na zona rural de Colombo, é considerada fonte única ou parcial de abastecimento de água para os municípios de Colombo, Almirante Tamandaré, Bocaiúva do Sul, Campo Magro, Campo Largo e Itaperuçu (HINDI *et al.*, 2013). Este aquífero apresenta vários fatores que o tornam mais vulnerável à contaminação por pesticidas e nutrientes em relação a outros aquíferos (MAHLER *et al.*, 2008; MILEK *et al.*, 2011). Por apresentarem solos agricultáveis e estrutura geológica formada por condutos e fraturas facilita a entrada de contaminantes por meio de fluxo vertical (MAHLER *et al.*, 2008). A infiltração da água da chuva ocorre de forma difusa à conexão das águas superficiais com as subterrâneas, o qual muitas vezes resulta em contaminação do aquífero por ação antrópica realizada em superfície (VESPER *et al.*, 2001). O aquífero cárstico é o resultado da dissolução do carbonato das rochas calcárias pela água rica em ácido carbônico que precipita no solo (FORD e WILLIAMS, 2007). Os processos de formação do aquífero cárstico não são homogêneos. Vários fatores intervêm, tais como: variação na composição química da rocha, diferença no grau de fraturamento, posição estratigráfica relativa e clima. A ação conjugada desses fatores faz com que determinadas áreas sejam mais susceptíveis a dissolução, enquanto outras apresentam maior resistência à dissolução da rocha (FORD e WILLIAMS, 2007). Diversos estudos (GOLDSCHIEDER, 2005; HAARSTAD e

LUDVIGSEN, 2007; MAHLER e MASSAI, 2007; YU *et al.*, 2015) vêm abordando a vulnerabilidade de aquíferos cársticos à contaminação por pesticidas e fertilizantes. Entretanto, esses estudos são dirigidos para aquíferos situados na Europa, América do Norte, América Central e China. Por exemplo, Robert *et al.*, (1999) nos Estados Unidos, identificaram uma contaminação generalizada por pesticidas na água, sendo detectados pesticidas em quase 100% das amostras de águas superficiais e 50% detectados nas amostras poços profundos. Younes e Galal-Gorchev, (2000) e Arias-Estévez *et al.*, (2008) sustentam que, a contaminação das águas subterrâneas por pesticidas é a principal via de exposição humana a toxicidade desses contaminantes.

Entre os pesticidas, os herbicidas são os mais amplamente utilizados no tratamento controle de pragas em áreas agrícolas, especialmente os herbicidas do grupo das triazinas (GARMOUMA *et al.*, 1997). A atrazina (2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-s-triazina), é um herbicida sistêmico pré e pós-emergente que atua no controle anual de plantas daninhas em culturas de milho, cana-de-açúcar, sorgo (VELISEK *et al.*, 2012). Também é aplicada próxima a rodovias e ferrovias para os mesmos fins (ATSDR, 2003). A atrazina é o pesticida mais frequentemente detectado no mundo, pelo sua eficácia no combate a pragas e baixo custo (HALLBERG, 1989; STOLTENBERG *et al.*, 1990; ENVIRONMENT CANADÁ, 1993; JAYACHANDRAN *et al.*, 1994; ZHANG *et al.*, 2011; HILLEBRAND *et al.*, 2014). Segundo Agência de Defesa Agrônômica– ADAPAR, a atrazina está no ranking dos principais pesticidas usados na região metropolitana de Curitiba perdendo apenas para o glifosato, paraquat, mancozebe e deltametrina (ADAPAR, 2014). A atrazina é moderadamente solúvel na água ( $S_w$  de 33 mg L<sup>-1</sup>;  $K_{oc}$  de 100 mL<sup>-1</sup>) e o seu deslocamento no solo é limitado pela adsorção à certos coloides constituintes da matéria orgânica do solo (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006). Quando a atrazina é aplicada, tende a permanecer por vários dias no solo ou na planta alvo. Entretanto, quando ocorre sua lixiviação para a água subterrânea, pode bioacumular nos organismos aquáticos e a metabolização da sua molécula tende a ser muito mais tóxica que a de origem (ATSDR, 2003). Os efeitos tóxicos da atrazina nos seres humanos vêm sendo abordados em estudos, tais como alterações no sistema reprodutivo e causa de câncer no sistema reprodutor feminino (ATSDR, 2003). O objetivo deste estudo foi avaliar

a ocorrência de  $\text{NO}_3^-$ , coliformes e atrazina em poços rasos e profundos no aquífero cárstico paranaense, sob influência agrícola.

## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo geral**

Avaliar a ocorrência de  $\text{NO}_3^-$ , coliformes e atrazina em aquífero cárstico, Colombo, PR.

### **2.2. Objetivos específicos**

Identificar e quantificar as principais formas de nitrogênio na água do aquífero

Identificar a ocorrência de atrazina nas águas do aquífero

Delimitar poços vulneráveis a contaminação por compostos do tipo agroquímicos

## **3. Material e métodos**

### **3.1. Área de estudo**

A área de estudo está localizada nas zonas de Colombo, localizada ao norte de Curitiba, Brasil, sobre uma porção do aquífero cárstico (FIGURA 2). Está situada na bacia hidrográfica do Ribeira/Iguaçu, com 125.19 km<sup>2</sup> e um perímetro de 82.5 km<sup>2</sup>, e abrange as sub-bacias do rio Capivari, Ribeirão das Onças e Bacaetava. O clima da região o Cfb, ou seja, subtropical úmido mesotérmico (IAPAR, 1978; ITCF, 1987).

A média do índice pluviométrico anual é 1.400 mm e as precipitações de chuvas nesta região ocorrem durante todo o ano, com maior intensidade no

verão (dezembro, janeiro e fevereiro) e redução durante no inverno (junho, julho e agosto) (IAPAR, 1978; ITCF, 1987). A temperatura média da região de 16 °C. Este é um fator climático de grande importância para a dissolução das rochas calcárias pelo CO<sub>2</sub> para o aquífero cárstico subtropical, uma vez que, ela varia a capacidade de dissolução da água (YUAN, 1997). Para esse autor, devido a maior precipitação em regiões de clima tropical em relação as regiões de clima temperado a carstificação é maior nos aquíferos cársticos de clima tropical. As classes de solo existentes na região são cambissolos distróficos, latossolos vermelho-amarelo álico, cambissolos hidromórficos gleyzados de espessuras variadas (EMATER, 1997). Em Colombo, o relevo é bastante montanhoso, variando de 900 a 1.100 metros (EMATER, 1997).

A área de estudo, é uma região onde predomina a agricultura denominada hortifrutigranjeiro, o qual é uma prática agrícola que abrange produção de frutas, legumes e hortaliças, além da criação de alguns animais, como o frango, porco, ou mesmo a apicultura. A horticultura está mais concentrada na sub-bacia de Água Comprida, na sub-bacia do Bacaetava que é vizinha de um importante polo de produção de hortaliças da Região Metropolitana, que é a bacia de Fervida, em Colombo.

O cultivo de hortaliças geralmente está associado ao uso de maiores quantidades de fertilizantes nitrogenados (JALALI, 2005). Isso porque a produção de hortaliças geralmente ocorre durante todo ano e o tempo de crescimento da planta é relativamente curto, além de apresentarem baixa eficiência na absorção de nutrientes e com a irrigação, eles tendem a lixiviar rapidamente para águas mais profundas (MCLAY *et al.*, 2001; DI e CAMERON, 2002).

Para adubação, além do uso de fertilizantes sintéticos, geralmente é aplicado o esterco de galinha, um adubo orgânico composto por fezes e urina de frango, palhas, folhas secas e terra, dentre outros. Este tipo de adubação é considerado uma das principais fontes de coliformes fecais nas águas subterrâneas (GOULDING, 2000).

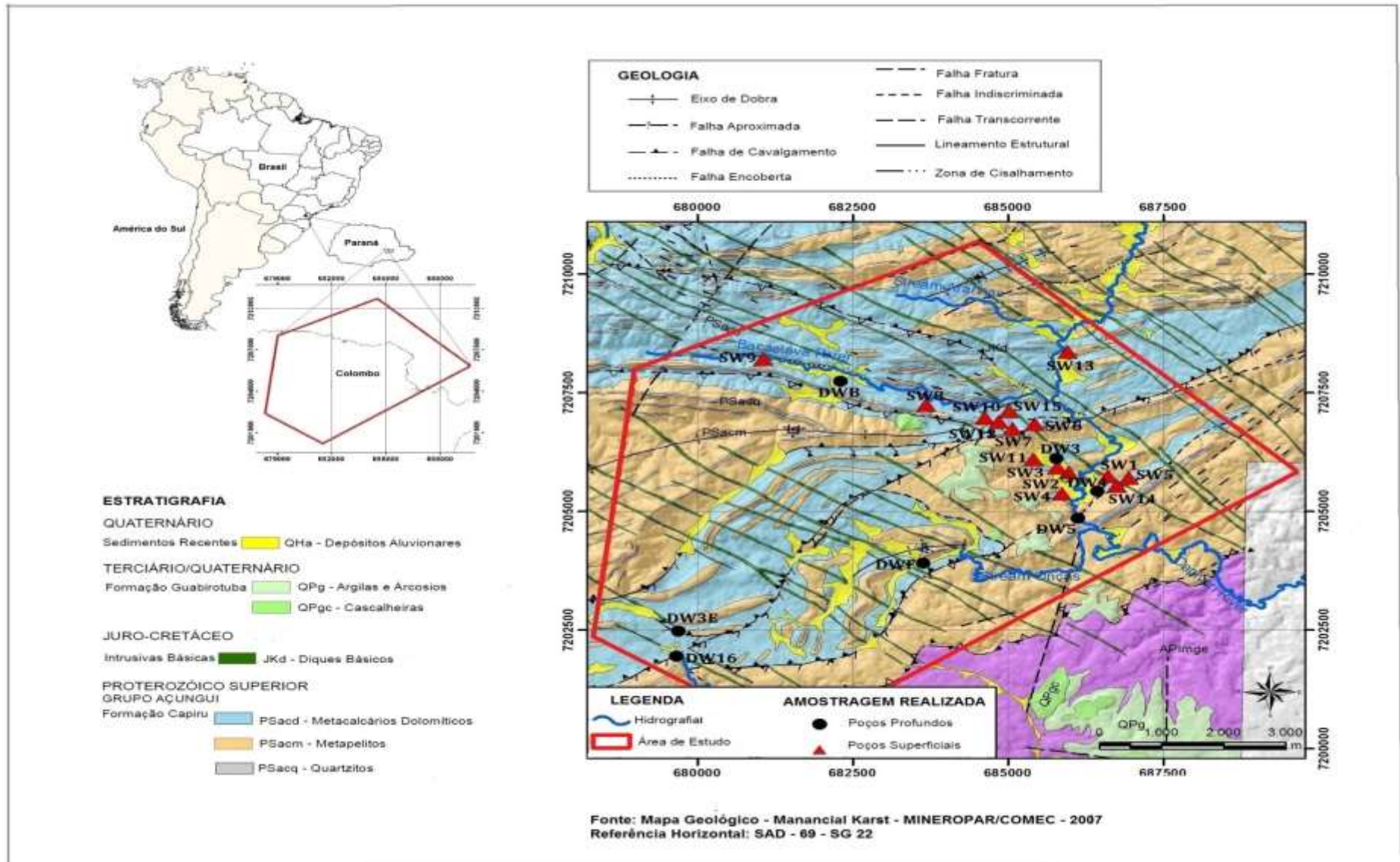


FIGURA 2 MAPA GEOLÓGICO DA ÁREA DE ESTUDO, COLOMBO, BRASIL.

### **3.2. Aspectos socioeconômicos**

O município de Colombo tem 232.432 habitantes (IBGE, 2015) e faz parte do “Cinturão Verde” da região rural de Curitiba. Aproximadamente 56% da área são formada por florestas secundárias e reservas legais (DAROLT, 2000). A atividade econômica na região está fundamentada na agricultura familiar (principalmente a horticultura convencional, seguida da horticultura hidropônica e orgânica), e a indústria do calcário e mineração de mármore dolomíticos e calcíticos. A presença de pesticidas em água foi detectada na bacia do Ribeira e Iguaçu por Medeiros (1984). A EMATER- PR (Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural) apoia o desenvolvimento de agricultura sustentável, com uso racional de pesticidas ou a substituição da agricultura convencional por orgânica.

### **3.3. Uso e ocupação do solo**

Para avaliação das alterações ambientais, foi realizado um levantamento do uso e ocupação do solo ao entorno de cada poço monitorado durante todas as campanhas de amostragens. Também, foram utilizadas imagens de satélite e principalmente fotos-aéreas do Google Earth, (2014), contemporâneas ao período das coletas de água. Ocorre o predomínio de agricultura intensiva (39%) da área total, seguido por floresta secundária (42%), áreas desmatadas (13%), mineração de calcário (2%) áreas de campo natural (2%), pinus (1%) e bracinga (1%).

### **3.4. Amostragem**

Para as análises laboratoriais físico-químicas,  $\text{NO}_3^-$  e bacteriológicas a amostragem de água foi realizada mensalmente entre julho de 2014 a março de 2015 em 15 poços rasos (SW1, SW2, SW3, SW4, SW5, SW6, SW7, SW8,

SW9, SW10, SW11, SW12, SW13, SW14, SW15) e em 7 poços profundos (DWF, DW3, DW4, DW5, DW3E, DW16, DWB) já implantados, totalizando 116 amostras de água. Para análise da atrazina, em setembro de 2015 foi realizada uma campanha de amostragem de água em 11 poços rasos (SW1, SW2, SW3, SW6, SW8, SW9, SW10, SW11, SW13, SW14, SW15) e em dezembro de 2015 em 7 poços profundos (DWF, DW3, DW4, DW5, DWB, DW3E, DW16). As profundidades dos poços rasos variam de 2 a 12 metros e a dos poços profundos de 48 a 300 metros (TABELA 1).

TABELA 1 - IDENTIFICAÇÃO E PROFUNDIDADE DOS POÇOS MONITORADOS.

Identificação (poço raso)	Profundidade (m)	Identificação (poço profundo)	Profundidade (m)
SW1	11	DW3	48
SW2	8	DW4	100
SW3	8	DW5	71
SW4	7,2	DWB	51
SW5	9	DWF	*
SW6	2	DW3E	65,5
SW7	7	DW16	300
SW8	10.5		
SW9	10.5		
SW10	12		
SW11	7		
SW12	11		
SW13	7		
SW14	9		
SW15	6,5		

\* o poço DWF é uma fonte jorrante

As amostras de água dos poços rasos foram coletadas com *bailers* descartáveis e as amostras dos poços profundos foram coletadas da torneira que se encontra em cada poço. Os poços rasos têm 1,5 metros de diâmetro e estavam fechados com tampas de concreto na parte superior para evitar a introdução de contaminantes físicos. Em todas as coletas em campo foram utilizados o *branco de campo* o consiste em, uma quantidade de água destilada colocada em um frasco de coleta, transportada até o local do poço de monitoramento, manuseada como se fosse uma amostra e retornada ao laboratório para análise (CETESB, 1988). Isto foi feito para cada poço raso (SWW) e para cada poço

profundos (DWW) e os frascos foram retornados ao laboratório para análise e identificação de possível contaminação cruzada. Para análise da atrazina, as amostras de água foram armazenadas em garrafas de vidro âmbar com capacidade de 1 L ( pré-lavadas com acetato de etila e metanol), já para as análises físico-químicas e bacteriológicas, as amostras foram armazenadas em garrafas de polipropileno e frascos estéreis, respectivamente. Para assegurar a estabilidade do analíto, as amostras foram armazenadas a 4 °C até a chegada no laboratório. No momento de cada coleta, foram obtidos também os valores do nível dinâmico de cada poço amostrado.

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas (LPH) do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná, Brasil.

### 3.5. Análise físico-química

Os parâmetros pH, condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, turbidez e temperatura foram monitorados e analisados *in situ* através de uma sonda multiparamétrica AP- 7000 AquaProbe. Em laboratório foram analisadas as espécies iônicas: nitrogênio total, nitrogênio amoniacal total ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ), nitrogênio Kjeldahl, nitrogênio orgânico ( $\text{N}_{\text{org}}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ). Foram realizadas determinações de alcalinidade total sob a forma de ( $\text{CaCO}_3$ ), dureza total sob a forma de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), dióxido de carbono livre ( $\text{CO}_2$ ), sólidos totais dissolvidos, acidez sob a forma de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), fluoreto ( $\text{F}^-$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ) e sílica dissolvida ( $\text{SiO}_2$ ), potássio (K), ferro total (Fe) e Mangânes, conforme (ANEXO 1). Para determinação dos valores de nitrato foi utilizado equipamento de espectrofotometria UV VIS, (Macherey-Nagel - Nanocolor Vis) pelo método de redução do cádmio.

Com o intuito de determinar possíveis relações entre parâmetros analisados, foi feita uma análise dos componentes principais para caracterizar as propriedades físico-químicas da água. No poços profundos as duas primeiras componentes principais acumularam 91,02% da variância total. O primeiro fator mostra as maiores cargas fatoriais para condutividade elétrica, que, apresentou valores máximos de  $462 \mu\text{S cm}^{-1}$ . De maneira geral, os valores de condutividade elétrica estão correlacionados com a composição das rochas carbonáticas do aquífero cárstico. Alcalinidade total mede a dureza de carbonatos nas águas subterrâneas,  $\text{HCO}_3^-$ . Em aquíferos cársticos a dureza total é função das concentrações dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  em solução, sendo geralmente expressa em teor de calcita e dolomita (CaMg), assim como a ação de possíveis processos de misturas e troca iônica no interior do aquífero. O segundo fator foi caracterizado pelas variáveis: acidez e  $\text{CO}_2$ . Quantidades elevadas do bicarbonato  $\text{HCO}_3^-$  representado pela alcalinidade total presente nas amostras coletadas são devidos à presença de  $\text{CO}_2$  atmosférico ou resultante da decomposição de matéria orgânica e da dissolução de minerais carbonáticos. Portanto, a água da região apresenta características de água bicarbonatada, cálcica- magnesiânica, conforme as projeções apresentadas na análise.

Para os poços rasos, as duas primeiras CPs acumularam 88,88% da variância total. O primeiro fator mostra as maiores cargas fatoriais para condutividade elétrica, alcalinidade total,  $\text{HCO}_3^-$ , sólidos totais dissolvidos. O segundo fator foi caracterizado pelas variáveis pH,  $\text{N}_{\text{total}}$  e  $\text{NO}_3^-$  conforme apresentados na (FIGURA 3).

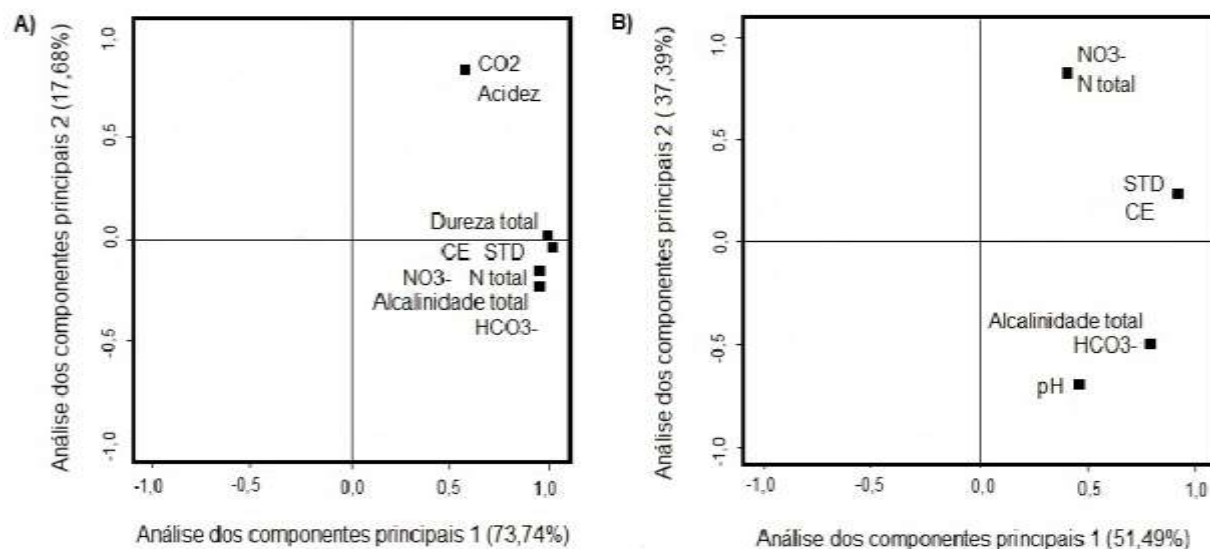


FIGURA 3 ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS DA FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA DOS POÇOS PROFUNDOS (A) E POÇOS RASOS (B).

Poços rasos apresentaram baixos valores de pH 5,5, indicando uma água com características ácida, baixa condutividade elétrica ( $<125 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), decorrente de menor tempo de contato com a rocha do aquífero, sólidos totais dissolvidos com média de concentração de  $81 \text{ mg L}^{-1}$ , baixa alcalinidade total  $30,9 \text{ mg L}^{-1}$  ou seja, poucas substâncias presentes na águas capazes de neutralizar os ácidos, consequentemente baixo teor de bicarbonato  $37,9 \text{ mg L}^{-1}$  (FIGURA 3). As formas de nitrogênio tais com o nitrogênio amoniacal total ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ), nitrogênio orgânico ( $\text{N}_{\text{org}}$ ), e nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) em todas as amostras apresentaram valores menores do que o limite de detecção do método analítico ( $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ ). As relações destas variáveis podem caracterizar a dinâmica da água da chuva diluída na água do aquífero., Por estarem mais próximos a superfícies, em poços rasos a concentração de cada componente da água é muito variável (DRAGON *et al.*, 2015).

### 3.6. Análise bacteriológica

Análise bacteriológica foi realizada por teste de contagem pelo método do substrato cromogênico. Em laboratório, cada frasco de amostra de água foi

adicionado o conteúdo de um frasconete contendo o substrato cromogênico (Colilert®). O frasco foi fechado e agitado levemente e colocados em placas de contagem para determinar o número mais provável de coliformes (NMP) em 100 mL de amostra de água. Após, incubar a 35,5° C durante 24 horas, se a amostra apresentou cor amarela havia presença de coliformes totais. Se a amostra desenvolveu fluorescência azul, havia presença de coliformes fecais (*Escherichia coli*) e se as amostras mantiveram transparência o resultado foi negativo, tanto para coliformes totais como para os fecais. O método seguido foi com base no Standard Methods (APHA, 2012).

### 3.7. Análise da atrazina

Para avaliar a importância do uso da atrazina na agricultura, foi feita uma busca e avaliação dos principais compostos vendidos e utilizados na agricultura da região de Colombo. Estes dados foram fornecidos pelo banco de dados da Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR, 2014) juntamente com o banco de dados do Sistema de Monitoramento do Comércio e Uso de Agrotóxicos do Estado do Paraná - SIAGRO, (Decreto Estadual nº 6.107 de 19 de janeiro de 2010, DOE 8143 de 19/01/2010). Para compreender o comportamento do herbicida no meio ambiente, as propriedades físico-químicas da atrazina estão apresentadas na (TABELA 2).

TABELA 2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA ATRAZINA EM TEMPERATURA ENTRE 20 A 25 °C.

Parâmetros	Classe	Fórmula	$S_w$ mgL <sup>-1</sup>	Log $K_{ow}$	$K_{oc}$ m Lg <sup>-1</sup>	DT <sub>50</sub> água (dias)	Gus	$K_H$ PA (m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
<b>Atrazina</b>	Herbicida	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	35	2,7	100	86	3,20	1,5x10 <sup>-4</sup>

$S_w$  solubilidade em água, coeficiente de partição  $K_{ow}$  entre o octanol e água (como o valor de log),  $K_{oc}$  coeficiente de sorção de carbono orgânico no solo, GUS Índice de vulnerabilidade das Águas Subterrâneas,  $K_h$  constante da lei de Henry, DT<sub>50</sub> meia-vida.

### 3.8. Extração da atrazina

O método e protocolo de extração seguido foi desenvolvido por Lacorte *et al.*, (2000). Em uma amostra de 1 litro de um lote de amostras foram adicionados  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  de Atrazina Pestanal (99% de pureza, Sigma- Aldrich, Alemanha), como padrão de substituição antes da extração. As amostras foram inicialmente filtradas utilizando uma membrana de celulose com 0,45 mm de poro e 47 mm de diâmetro (Merck Millipore - Darmstadt, Alemanha). Foi extraída 1 litro de amostra de água usando cartucho de extração em fase sólida C18 SPE (Milford, MA, EUA). O cartucho foi primeiro descontaminado (*clean-up*) com 3 mL de acetato de etila, 3 mL de metanol e 3 mL de água ultrapura (Milli-Q, Millipore, Bedford, MA), e em seguida, as amostras foram percoladas através de um sistema de vácuo (JT Baker - Phillipsburg, NJ ) a uma vazão de  $6 \text{ mL min}^{-1}$ . Posteriormente, os cartuchos foram secos sob vácuo durante 15 minutos para remover o excesso de água e, em seguida, a extração foi realizada com 6 mL de acetato de etila e 6 mL de metanol. O extrato foi seco com um fluxo suave de nitrogênio analítico utilizando um bloco de aquecimento ( $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , Marconi, SP, BRA) e reconstituído em  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de acetato de etila. Todas as amostras foram transferidas para *vials* para análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM).

### 3.9. Análise cromatográfica

A identificação da atrazina por CG-EM, foi realizada utilizando um cromatógrafo gasoso Varian 431 acoplado à espectrometria de massas Varian 220 MS equipado com uma coluna capilar de VF- 1ms (30 metros de comprimento x 0,25 milímetros de diâmetro interno x 25 milímetros de espessura de filme). O forno do CG foi programado a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e mantido a 4 min, depois à  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 52.5 min à  $4 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ . A temperatura da interface de CG e fonte de íons foram  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. O espectrômetro de massa *ion trap* foi operado por ionização de impacto de elétrons com

energia de ionização de 70 eV e corrente de emissão de 300 mA. Um fluxo constante de gás Hélio de 1.0 mL min<sup>-1</sup> foi utilizado como gás de arraste. O volume de injeção foi de 1 µL em um modo de *splitless* (1 min) com a temperatura do injetor a 250 °C. A partir da dissociação induzida por colisão, três íons do fragmento de massa foram selecionados para a Atrazina. Foram preparados solução de atrazina padrão (99% de pureza, Sigma-Aldrich, Missouri, EUA) 3 µg L<sup>-1</sup> e Colestano como padrão interno (Sigma Chemical Company, St. Louis, EUA) 10 mg mL<sup>-1</sup> em acetato de etila e foram mantidos em -4 °C. Foram preparadas 5 amostras de branco com água mineral natural (Serra da Graciosa). Para identificação dos compostos foi utilizado o programa *Automatic Mass Spectral Deconvolution and Identification System* (AMDIS) (versão 2.17, 2012). A atrazina foi identificada através do íon m/z 200 no tempo de retenção 29.7 (min). A identificação do colestano foi através do íon m/z 217 no tempo de retenção 59.3 (min). O valor da área dos sinais foram obtidos relacionando a razão dos sinais das áreas (atrazina /colestano) com a concentração da atrazina das amostras, com o objetivo de obter resultados qualitativos.

### 3.10. Tratamento dos resultados obtidos

Para a análise dos parâmetros físico-químicos dos poços, foram utilizadas análises de fatores via componentes principais (CPs), tendo por objetivo avaliar possíveis interações entre parâmetros. Para seleção das variáveis padronizadas utilizou-se de dois critérios: eliminação das variáveis com comunalidades inferiores a 0.70 e retenção dos fatores de acordo com o critério de Kaiser (1958), que apresentaram ao mesmo tempo autovalores iguais ou superiores a 1 (um) e acumulam uma porcentagem da variabilidade total superior a 70%.

Para o tratamento dos valores de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, a estatística foi realizada por análises de Desvios, que é uma generalização da ANOVA aplicada em modelos lineares generalizados e a regressão considerou: valores de

concentração x meses das coletas x nível dinâmico. O ajuste do modelo para os dados foi efetuado com uso das distribuições de probabilidade *Gamma* e *Normal*. As comparações entre tratamentos foram feitas pelo teste de Tukey 5%, quando se trata de tratamentos qualitativos/ ou fatores.

Para identificação da atrazina foi utilizado o programa *Automatic Mass Spectral Deconvolution and Identification System* (AMDIS) (versão 2.17, 2012). A atrazina foi identificada através do íon m/z 200 no tempo de retenção 29.7 (min). A identificação do colestano foi através do íon m/z 217 no tempo de retenção 59.3 (min). O valor da área dos sinais foi obtido relacionando a razão dos sinais das áreas (atrazina /colestano), com o objetivo de obter resultados qualitativos.

### **3.11. Mapas**

Para caracterizar o grau de contaminação por  $\text{NO}_3^-$  em poços rasos, foi criado um mapa de distribuição do nitrato utilizando o software QGis 1.6 (versão France). O processo de construção do mapa foi com base nas médias de concentrações de  $\text{NO}_3^-$  de todas as coletas.

## **4. Capítulo 1 – Avaliação da ocorrência de $\text{NO}_3^-$ , coliformes e atrazina em aquífero cárstico, Colombo, PR.**

**Avaliação da ocorrência de  $\text{NO}_3^-$ , coliformes e atrazina em um aquífero cárstico, Colombo, PR.**

**Evaluation of occurrence of  $\text{NO}_3^-$ , Coliform and atrazine in a karst aquifer, Colombo, PR.**

#### 4.1. RESUMO

*A vulnerabilidade de aquíferos do tipo cársticos à contaminação por atividades agropecuárias ocorre em função de sua estrutura geomorfológica. No entanto, existem poucos estudos desta natureza no Brasil. O objetivo deste estudo foi avaliar a ocorrência de nitrato, coliformes e atrazina em poços rasos e profundos no aquífero cárstico paranaense sob influência de atividades agrícolas. O estudo foi realizado em uma área de agricultura intensiva sobre aquífero cárstico da bacia hidrográfica do Alto Iguaçu/Ribeira no município de Colombo-PR. As campanhas amostrais foram realizadas no período entre 2014 e 2015 em 15 poços rasos e 7 poços profundos, para análise de físico-química, bacteriológica,  $\text{NO}_3^-$  e atrazina na água. O  $\text{NO}_3^-$  foi encontrado em maior concentração em todos os poços rasos, variando entre  $0,14 \text{ mg L}^{-1}$  e  $40,22 \text{ mg L}^{-1}$ . Nos poços profundos, as concentrações foram menores, entre  $1,24 \text{ mg L}^{-1}$  e  $17,86 \text{ mg L}^{-1}$ . A análise de coliformes totais e fecais apresentou a mesma tendência do comportamento do  $\text{NO}_3^-$ . A atrazina foi detectada em 5 poços rasos e 4 profundos. Características físico-químicas da atrazina, assim como, as fraturas do aquífero cárstico e alta condutividade hidráulica podem ser consideradas como fatores determinantes no destino de tal pesticida.*

**Palavras-chave:** *águas subterrâneas, pesticidas, poços rasos, poços profundos, agricultura.*

#### 4.2. ABSTRACT

*The vulnerability of karst aquifers to contamination by agrochemicals compounds was studied. Such contamination occurs due to its geomorphological structure. However, those aquifers are important to provide potable water, there is a lack of studies about karst aquifers in Brazil. The aim of this study was to evaluate the occurrence of nitrate, coliforms and atrazine in shallow and deep wells in the karst aquifer in Paraná States under the influence of agricultural activities. This study was conducted in an intensive agricultural area located inside the basin of the Upper Iguassu/Ribeira in the city of Colombo-PR. The sampling campaigns were carried out between 2014 and 2015 in fifteen shallow wells and seven deep wells. Nitrate, total and fecal coliforms and atrazine were analyzed. The nitrate was found in higher concentration in all shallow wells, ranging from  $0.14 \text{ mg L}^{-1}$  and  $40.22 \text{ mg L}^{-1}$ . In deep wells, the lower concentrations were between  $1.24 \text{ mg L}^{-1}$  e  $17.86 \text{ mg L}^{-1}$ .*

*The analysis of total and fecal coliforms showed the bias for nitrate. Atrazine was detected in five shallow wells and in four deep wells. Physico-chemicals characteristics of atrazine as well as fractures of the karstic aquifer and high hydraulic conductivity can be considered as determining factors in the fate of pesticides.*

**Keywords:** *groundwater, pesticides, shallow wells, deep wells, agriculture.*

### 4.3. INTRODUÇÃO

Compostos do tipo agroquímicos vêm sendo apontados por diversos estudos como um dos principais grupos de contaminantes dos recursos hídricos (águas subterrâneas e superficiais) (Hildebrandt *et al.*, 2008; Andrade e Stigter 2009; Komárek *et al.*, 2010; King *et al.*, 2013; Madsen e Sogaard, 2014). Muito destes compostos, devido à característica físico-química, podem ser classificados como, carcinogênicos, teratogênicos ou mutagênicos, além da capacidade de bioacumulação (Hernández *et al.*, 2011). No entanto, considerando as áreas agrícolas, a contaminação também pode se dar por grandes quantidades de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), geralmente presente na composição dos fertilizantes, e também por pesticidas, os quais têm sido considerados relevantes na problemática de contaminação de águas subterrâneas (Andrade e Stigter, 2009). Pesticidas, de modo geral, são usados intensivamente com o objetivo de aumentar a produtividade, todavia ignorando os impactos ecotoxicológicos (Viel *et al.*, 1998; Meyer *et al.*, 2003; Levario-Carillo *et al.*, 2004).

A ausência de dados sobre a ocorrência de pesticidas e o aumento das concentrações de nitrato no aquífero cárstico localizado nas zonas rurais do município de Colombo-PR, a qual é uma das maiores regiões agrícolas do Brasil, nos guiam frente ao problema da possível poluição das águas subterrâneas que são utilizadas diretamente para abastecimento público. Este aquífero é caracterizado pela alta vulnerabilidade decorrente da sua estrutura morfológica (Halawani *et al.*, 1999;. Hatoum, 2007). Aquíferos são, em muitos lugares, quando não a única, a única ou a principal fonte de água potável para consumo humano e irrigação.

Dentro deste contexto, os aquíferos cársticos detêm grande importância no abastecimento público, sendo fonte de água potável para aproximadamente 25% da população mundial (Goldscheiber, 2005). Segundo Ford e Williams (2007), em algumas cidades importantes da Europa como Bristol, Londres, Paris e Viena, o aquífero cárstico contribui totalmente no abastecimento público. Alguns países são totalmente dependentes desta fonte de água (50% da água potável).

O aquífero cárstico do estado do Paraná, situado na Região Metropolitana de Curitiba, é considerada fonte única ou parcial de abastecimento de água para os municípios de Colombo, Almirante Tamandaré, Bocaiúva do Sul, Campo Magro, Campo Largo e Itaperuçu (Hindi *et al.*, 2013). Este aquífero apresenta vários fatores que o tornam mais vulnerável à contaminação por pesticidas e nutrientes em relação a outros aquíferos (Mahler *et al.*, 2008; Milek *et al.*, 2011). Por apresentarem solos agricultáveis e estrutura geológica formada por condutos e fraturas facilita a entrada de contaminantes por meio de fluxo vertical (Mahler *et al.*, 2008). A infiltração da água da chuva ocorre de forma difusa à conexão das águas superficiais com as subterrâneas, o qual muitas vezes resulta em contaminação do aquífero por ação antrópica realizada em superfície (Vesper *et al.*, 2001). O aquífero cárstico é o resultado da dissolução do carbonato das rochas calcárias pela água rica em ácido carbônico (Ford e Williams, 2007). Os processos de formação do aquífero cárstico não são homogêneos. Vários fatores intervêm, tais como: variação na composição química da rocha, diferença no grau de fraturamento, posição estratigráfica relativa e clima. A ação conjugada desses fatores faz com que determinadas áreas sejam mais susceptíveis a dissolução, enquanto outras apresentam maior resistência à dissolução da rocha (Ford e Williams, 2007). Diversos estudos (Goldscheider, 2005; Haarstad e Ludvigsen, 2007; Mahler e Massai, 2007; Yu *et al.*, 2015) vêm chamando a atenção da vulnerabilidade de aquíferos cársticos à contaminação por pesticidas e fertilizantes. A maioria destes estudos, no entanto, são para áreas situadas na Europa, América do Norte, América Central e China. Por exemplo, Robert *et al.*, (1999) em um estudo nos Estados Unidos, identificaram uma contaminação generalizada por pesticidas, sendo detectados pesticidas em quase 100% das amostras de águas superficiais e 50% em amostras de poços profundos. Younes e Galal-Gorchev, (2000) e Arias-Estévez *et al.*, (2008) sustentam que, a contaminação das águas subterrâneas por pesticidas é a principal via de exposição humana a toxicidade desses contaminantes.

Entre os pesticidas, a classe dos herbicidas é a mais utilizada na agricultura. Destaca-se a atrazina, um herbicida do grupo das triazinas (Garmouma *et al.*, 1997). A atrazina (2-cloro-4-(etilamino)-6-(isopropilamino)-s-

triazina), é um herbicida sistêmico pré e pós-emergente que atua no controle anual de plantas daninhas em culturas de milho, cana-de-açúcar, sorgo (Velisek *et al.*, 2012). Também é aplicada próxima a rodovias e ferrovias para os mesmos fins (ATSDR, 2003). A atrazina é o pesticida mais frequentemente detectado no mundo, pelo sua eficácia no combate a pragas e baixo custo (Hallberg, 1989; Stoltenberg *et al.*, 1990; Environment Canadá, 1993; Jayachandran *et al.*, 1994; Zhang *et al.*, 2011; Hillbrandt *et al.*, 2014). Segundo a Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR), a atrazina é o segundo pesticida mais consumido na região metropolitana de Curitiba (ADAPAR, 2014). A atrazina é moderadamente solúvel na água ( $S_w$  de 33 mg L<sup>-1</sup>;  $K_{oc}$  de 100 mL<sup>-1</sup>) e o seu deslocamento no solo é limitado pela adsorção à certos coloides constituintes da matéria orgânica do solo (Environmental Protection Agency, 2006). Quando a atrazina é aplicada, tende a permanecer por vários dias no solo ou na planta alvo. Contudo, quando transportada por lixiviação, pode bioacumular nos organismos aquáticos e a metabolito gerado tende a ser muito mais tóxico que a própria atrazina (ATSDR, 2003). Os efeitos tóxicos da atrazina nos seres humanos vêm sendo abordados em estudos, tais como alterações no sistema reprodutivo e causar câncer no sistema reprodutor feminino (ATSDR, 2003).

O objetivo deste estudo foi avaliar a ocorrência de nitrato, coliformes e atrazina em poços rasos e profundos no aquífero cárstico paranaense, sob influência agrícola.

#### **4.4. MATERIAIS E MÉTODOS**

##### **4.4.1. Amostragem**

O plano de amostragem consistiu na coleta mensal de água para análise de nitrato e coliformes totais e fecais, no período de 12 meses (2014 a 2015). Os poços, já existentes, estão localizados nas zonas agrícolas de Colombo-PR. Os poços foram assim distribuídos com suas respectivas identificações: 15 poços rasos (SW1, SW2, SW3, SW4, SW5, SW6, SW7, SW8, SW9, SW10, SW11, SW12, SW13, SW14, SW15) e 7 poços tubulares profundos (DWF, DW3, DW4, DW5, DW3E, DW16, DWB). Já a atrazina foi analisada em uma única campanha, em setembro de 2015, com amostragem em 11 poços rasos (SW1, SW2, SW3, SW6, SW8, SW9, SW10, SW11, SW13, SW14, SW15) e em dezembro de 2015 em 7 poços tubulares profundos (DWF, DW3, DW4, DW5, DWB, DW3E, DW16). As localizações dos poços estão representadas no mapa da Figura 4.

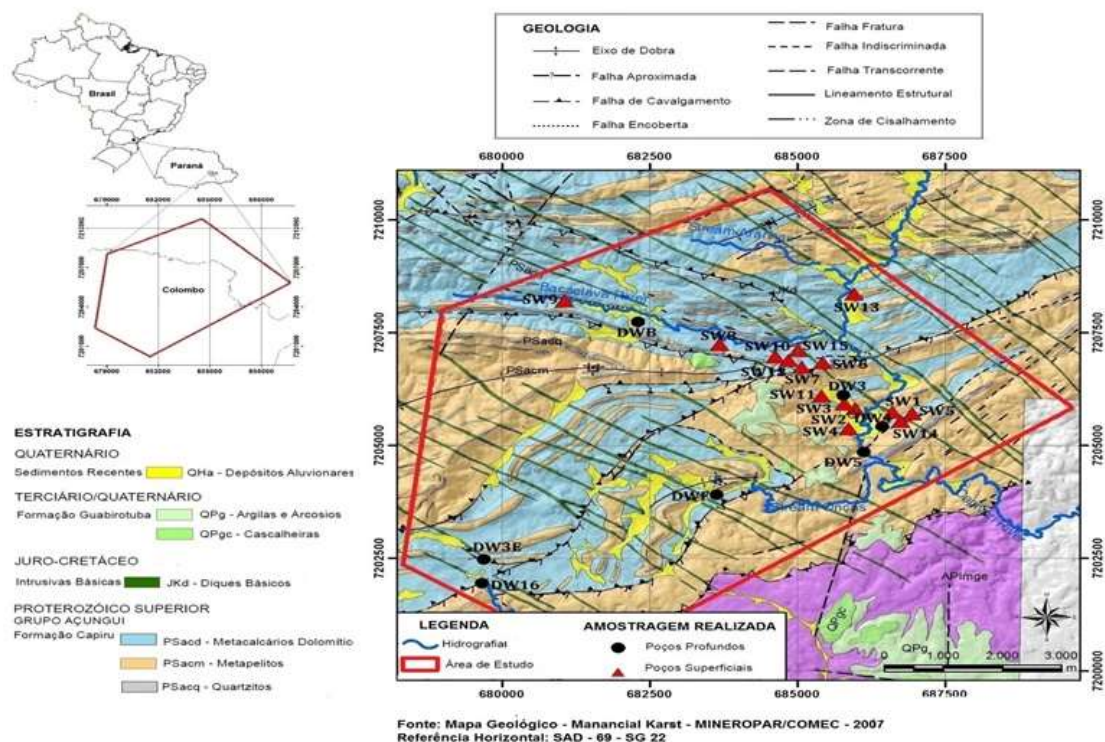


Figura 4 Mapa geológico da área de estudo e localização dos poços monitorados em Colombo, Brasil.

#### 4.4.2. Análise do nitrato e coliformes

A análise de nitrato foi realizada com base no método de redução do cádmio descrito no Standard Methods for Water and Wastewater Examination (APHA, 2012), quantificado pela intensidade da emissão no ultra-violeta visível.

A análise bacteriológica foi realizada por teste de contagem pelo método do substrato cromogênico, onde foi determinado o valor mais provável de coliformes (NMP) em 100 mL de amostra de água (APHA, 2012). Após, incubação a 35,5° C durante 24 horas, a coloração amarela da amostra indicava a presença de coliformes totais. O desenvolvimento de fluorescência indicava a presença de coliformes fecais (*Escherichia coli*). A transparência das amostras era indicativa de resultado negativo para coliformes fecais e totais.

#### 4.4.3. Análise da atrazina

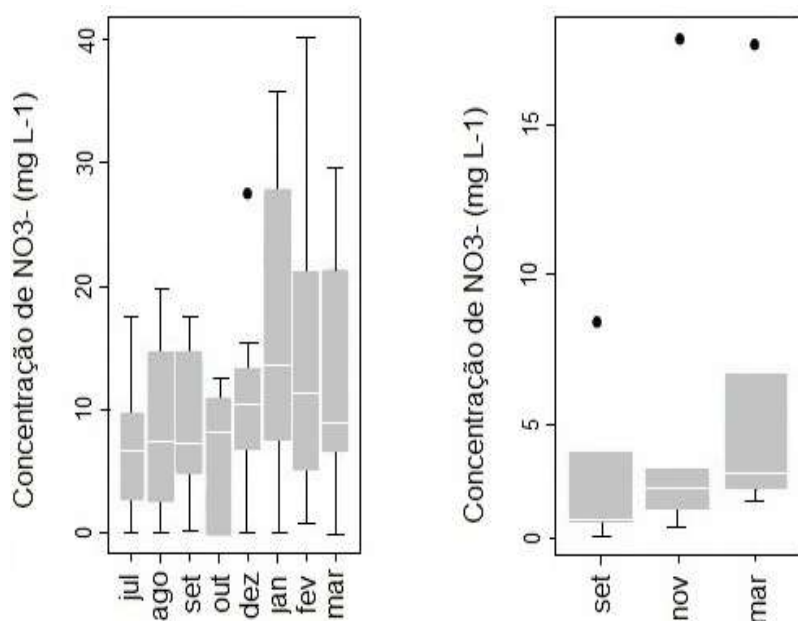
A atrazina é um herbicida, com as seguintes propriedades físico-químicas: solubilidade em água ( $S_W = 35 \text{ mg L}^{-1}$ ); coeficiente de partição octanol-água ( $\text{Log } K_{ow} = 2,7$ ); coeficiente de adsorção a matéria orgânica ( $K_{oc} = 100 \text{ mL g}^{-1}$ ); tempo de meia vida ( $T_{1/2} = 86$  dias na água); GUS (3,20); índice de volatilização ( $K_H = 1,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ). Segundo a Agência de Defesa Agropecuária do Paraná (ADAPAR) a atrazina é um dos pesticidas mais utilizados na área de estudo (ADAPAR, 2014).

A atrazina foi analisada segundo o procedimento por Lacorte *et al.* (2000). Resumidamente o método consistiu na extração com acetato de etila e posterior diluição para quantificação por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (modelo Varian 220 MS), equipado com uma coluna capilar de VF- 1ms (30 metros de comprimento x 0,25 milímetros de diâmetro interno x 25 milímetros de espessura de filme). O CG-MS foi programado a 70 °C e mantido a 4 min, depois à 280 °C durante 52.5 min à 4 °C.min<sup>-1</sup>. As condições cromatográficas foram as seguintes: temperatura da interface e fonte de íons foram 280 °C e 200 °C, respectivamente. O espectrômetro de massa *ion trap* foi operado por ionização de impacto de elétrons com energia de ionização de 70 eV e corrente de emissão de 300 mA. Um fluxo constante de gás Hélio de 1.0 mL min<sup>-1</sup> foi utilizado como gás de arraste. O volume de injeção foi de 1 µL em um modo de *splitless* (1 min) com a temperatura do injetor a 250 °C. A partir da dissociação induzida por colisão, três íons do fragmento de massa foram selecionados para a confirmação atrazina. Foram preparados solução de atrazina padrão (99% de pureza, Sigma-Aldrich, Missouri, EUA) 3 µg L<sup>-1</sup> e Colestanol como padrão interno (Sigma Chemical Company, St. Louis, EUA) 10 mg mL<sup>-1</sup> em acetato de etila e foram mantidos em -4 °C. Foram preparadas 5 amostras de branco com água mineral natural (Serra da Graciosa). Para identificação dos compostos foi utilizado o programa Automatic Mass Spectral Deconvolution and Identification System (AMDIS), versão 2.17 de 2012. A confirmação da presença de atrazina nas amostras foi através do íon m/z 200 no tempo de retenção 29,7 (min), em que foi correlacionada a área da atrazina e o padrão interno colestano identificado através do íon m/z 217 no tempo de retenção 59,3 (min). Para fins de interpretação da presença da atrazina foi discutido a razão entre as áreas da atrazina e do padrão interno (colestano).

#### 4.5. Resultados e discussão

#### 4.5.1. Análise da ocorrência de nitrato e coliformes nas águas subterrâneas

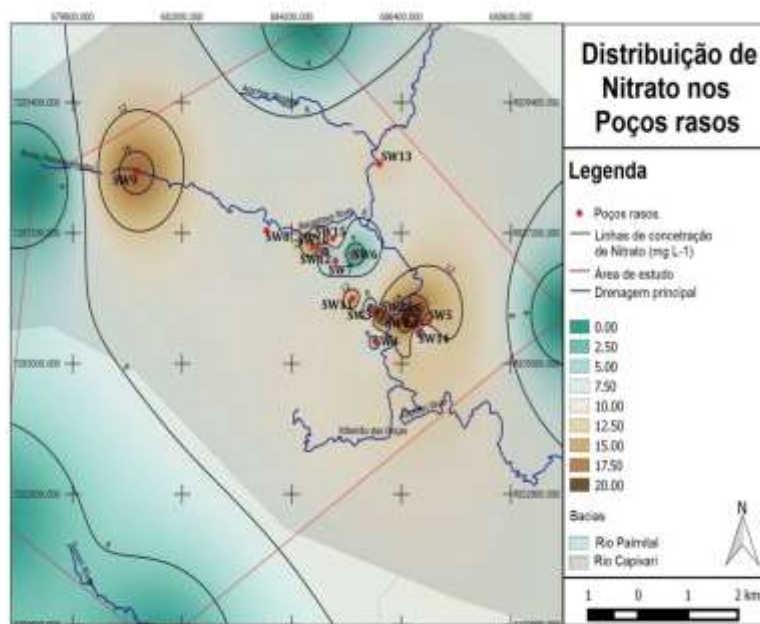
A distribuição e frequência do nitrato é mostrada na Figura 5, nos poços rasos e profundos (concentração x meses de amostragens). A concentração de nitrato nos poços rasos foi mais representativa nos meses de janeiro, fevereiro e março de 2015, enquanto que nos poços profundos, somente no mês de março de 2015. Os meses de janeiro a março correspondem aos meses mais chuvosos na região. A maior intensidade de chuvas pode ter contribuído para valores mais altos de atrazina neste período (Dragon *et al.*, 2015). Houve diferença significativa na concentração de  $\text{NO}_3^-$  nos poços rasos em relação aos profundos ( $p < 0,05$ ), no entanto, todos os resultados estão abaixo do valor máximo permitido pela Organização Mundial da Saúde (WHO, 2011) ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ) ou  $11 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ .



**Figura 5** Diagramas de caixa apresentando as concentrações médias de nitrato nos poços rasos e profundos respectivamente no ano de 2014 e 2015. valores extremos estão representados através dos pontos pretos.

Nos poços rasos o valor máximo, considerando o desvio padrão, foi de  $40,22 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto que o mínimo foi próximo ao limite de detecção do método utilizado. Já nos poços profundos o valor máximo foi  $17,86 \text{ mg L}^{-1}$ . Os valores extremos foram poucos representativos em comparação a média dos valores absolutos (os valores estão identificados nos diagramas da Figura 5).

A projeção das concentrações médias do nitrato é apresentada na Figura 3, resultante da composição de todas as amostras de água dos poços rasos. Este tipo de mapa é particularmente útil para gestão sustentável das águas subterrâneas, uma vez que, segue o padrão utilizado para a designação de poços localizados no aquífero livre, os quais estão vulneráveis à contaminação por nitrato.



**Figura 6** Mapa de distribuição de nitrato nos poços rasos. A área experimental está representada pelo contorno em vermelho.

A Figura 6 mostra maior concentração de nitrato nos poços SW1, SW2, SW5, SW9, SW10 e SW11. Os poços SW3, SW4, SW6, SW7, SW8 e SW12 apresentaram as menores concentrações.

Das 91 amostras coletadas e analisadas dos poços rasos, 11 apresentaram concentrações altas de nitrato entre 20 a 40  $\text{mg L}^{-1}$  e 80 amostras apresentaram valores abaixo de 20  $\text{mg L}^{-1}$ . Os poços SW13, SW14 e SW15 apresentaram concentração de nitrato entre 10 e 12  $\text{mg L}^{-1}$ , embora, estejam localizados próximos aos poços de maior concentração. Destacam-se valores altos de nitrato detectados nos poços rasos localizados na margem do rio Capivari: SW1 (40, 22  $\text{mg L}^{-1}$ ); SW2 (35,36  $\text{mg L}^{-1}$ ) e no rio Bacaetava SW9 (29,61  $\text{mg L}^{-1}$ ) indicando a existência de contaminação antrópica.

Das 25 amostras de água de água coletadas e analisadas dos poços profundos, 15 não indicaram a presença de nitrato, ou os valores estavam abaixo do limite de detecção do equipamento, 8 amostras apresentaram

concentração entre 5 e 10 mg L<sup>-1</sup> e em apenas duas, os valores foram acima de 17 mg L<sup>-1</sup>.

Nos poços profundos a concentração máxima de nitrato foi maior no poço DWB localizado próximo ao rio Bacaetava (17,86 mg L<sup>-1</sup>), seguido pelos poços DW3E (8,18 mg L<sup>-1</sup>) localizados próximo ao centro da cidade de Colombo, DW16 (6,63 mg L<sup>-1</sup>), DWF (6,10 mg L<sup>-1</sup>), DW5 (3,32 mg L<sup>-1</sup>), DW3 (2,83 mg L<sup>-1</sup>), DW4 (2,39 mg L<sup>-1</sup>), e localizado na várzea do rio Capivari.

O nitrato, quando em excesso, tende a percolar no solo com a água da chuva ou água da irrigação e, por conseguinte contaminar as águas subterrâneas (Jalali, 2005). Tal comportamento é justificado pela estrutura iônica do nitrato. Em contato com as partículas do solo, onde predominam cargas negativas, não ocorre atração eletrostática, por consequência a lixiviação é facilitada, favorecendo ao longo do tempo o incremento de seus teores em águas subterrâneas (Vasconcelos *et al.*, 2013; Hildebrandt *et al.*, 2014).

Parte do abastecimento público da região estudada, se não na sua totalidade, vem da captação de água de aquíferos, pelo bombeamento de poços profundos. Para Bouman *et al.*, (2001) a detecção do nitrato nos poços rasos e profundos é justificada por estarem localizados em áreas de agricultura intensiva. A Agência Ambiental Europeia (AAE, 2005) considera que a agricultura contribui com 50 a 80% do total da carga de nitrato nas águas subterrâneas. A literatura tem mostrado que em escala global as áreas de aquífero cárstico apresentam maior concentração de nitrato e são maiores em relação a outros aquíferos, decorrente da própria geologia associada a solos rasos, fluxo preferencialmente vertical, fraturas da dissolução das rochas carbonáticas e formação de dolinas (Richard *et al.*, 1996).

A profundidade dos poços foi determinante para as concentrações de nitrato nas águas subterrâneas. Os poços profundos com profundidade maior que 48 metros, a concentração de nitrato foi menor em comparação com os poços rasos com profundidade menor do que 20 metros. Processos de desnitrificação podem justificar tais valores (Rivett *et al.*, 2008). A diminuição da concentração de nitrato ao longo do tempo ou até mesmo a sua ausência, pode ser um indicativo de processos microbiológicos, acompanhado pelo aumento da concentração de N<sub>2</sub> (Rivett *et al.*, 2008). Coliformes totais e fecais estiveram presentes em todas as amostras dos poços rasos. Já para os poços profundos, dois poços (DW4 e DW3E) apresentaram somente coliformes totais nos meses setembro e novembro de 2014, porém não foi identificada a presença de coliformes fecais. A utilização de esterco aviário como fertilizante aditivo pode justificar este comportamento. Todavia, não está descartada a contribuição por

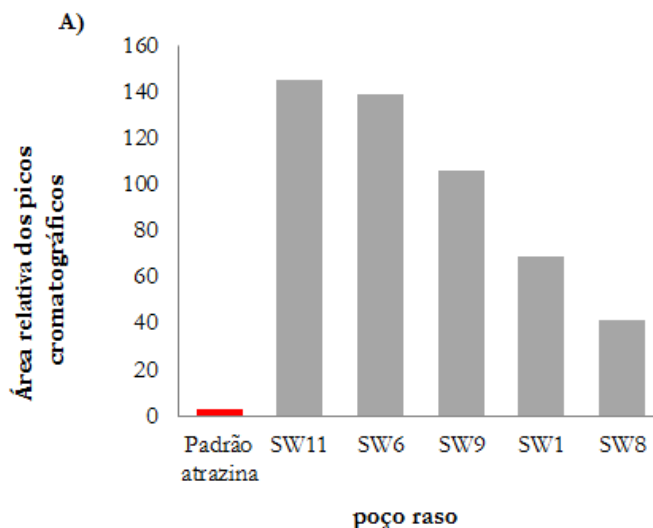
esgoto doméstico. Cita-se como exemplo um estudo realizado nos Estados Unidos, foi evidenciada a presença de coliformes em grandes profundidades provenientes de esgotos domésticos. A entrada desses contaminantes era facilitada, muitas vezes pela própria geomorfologia dos aquíferos cársticos (Chess, 1987). Assim como eventos de precipitação pluviométrica intensa e irrigação agrícola tendem a aumentar o nível piezométrico do aquífero livre, facilitado pelo escoamento superficial (Fritzsos, 2003).

#### 4.5.2. Análise da ocorrência de atrazina nas águas subterrâneas

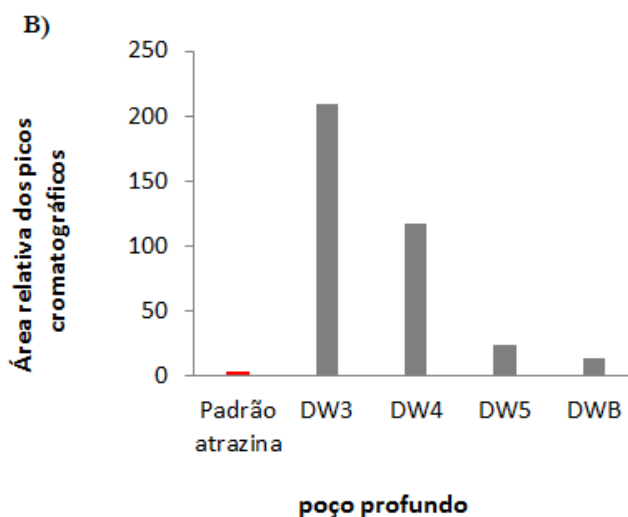
Os resultados das concentrações obtidas para atrazina representam as concentrações relativas à área da atrazina em relação a área do padrão interno (colestano), de acordo com a equação abaixo:

$$\text{Conc. relativa} = \frac{[\text{Área atrazina}]_{\text{padrão}}}{[\text{Área colestano}]_{\text{padrão}}} \times 3$$

As maiores concentrações foram encontradas nos poços: SW11, SW6, SW9, SW1, SW8 (Figura 7). Já nos poços profundos as maiores concentrações foram encontradas nos poços DW3, DW4, DW5, DWB (Figura 8). Para fins de comparação, o valor máximo permitido pela EPA é de  $3 \mu\text{g L}^{-1}$  (EPA, 2009). Nos poços SW2, SW3, SW10, SW13, SW14, SW15, DWF, DW3E e DW16 não foram encontrados atrazina, ou as concentrações estavam abaixo do limite de detecção do método.



**Figura 7 Concentração relativa da atrazina nos poços rasos.**



**Figura 8 Concentração relativa da atrazina nos poços profundos.**

Os poços próximos aos rios Capivari e Bacaetava apresentaram, além da atrazina, contaminação por nitrato.

Dos sete poços profundos monitorados, quatro apresentaram concentrações significativas de atrazina (DW3, DW4, DW5 e DWB). De onze poços rasos monitorados, cinco apresentaram atrazina (SW1, SW6, SW8, SW9, SW11). Os resultados mostram que a água do aquífero cárstico está

sendo contaminada com atrazina, possivelmente com concentrações acima da recomendada para consumo humano pela legislação americana (EPA, 2009).

Fatores como características físico-químicas da atrazina: baixa adsorção na matéria orgânica do solo,  $K_{oc} = 100 \text{ mg L}^{-1}$ , alta probabilidade de lixiviar do solo e atingir as águas subterrâneas se aplicado o índice de GUS  $3,3 \text{ mg L}^{-1}$  e meia-vida na água mais longa ( $T_{1/2} = 80$  dias e as características geomorfológicas do aquífero cárstico contribuem para a contaminação das águas subterrâneas (Thurman *et al.*, 1992; Mahler *et al.*, 2007; 2008).

Em um estudo feito por MacManus *et al.*, (2014) na Irlanda, o qual foram analisados no período de 2 anos, o comportamento de pesticidas em diversos tipos de aquíferos, evidenciou que reservatórios do tipo cársticos são os mais vulneráveis à contaminação por esses micropoluentes. Tal contaminação e comportamento pode ser explicado pela estrutura geológica do aquífero cárstico, o qual apresenta conexões entre fraturas com alta condutividade hidráulica entre elas. Quando a água passa pelas fraturas e atinge as cavidades onde fica armazenada, a condutividade hidráulica tende a diminuir. O pesticida pode, então, ficar acumulado nas cavidades (Atkinson, 1977 e Reh *et al.*, 2013).

Geralmente, os estudos do comportamento dos pesticidas são limitados no estudo do princípio ativo, não considerando os metabólitos gerados da sua degradação (Kolpin *et al.*, 2000). Os metabólitos dos pesticidas, frequentemente são mais tóxicos do que o seu composto de origem, além de serem relativamente mais estáveis e persistentes no ambiente (Pucarevic *et al.*, 2002). A desetilatrazina é o metabólito da degradação microbiológica da atrazina frequentemente detectado em águas subterrâneas (Pucarevic *et al.*, 2002). Neste estudo não foi confirmado a desetilatrazina que poderia estar associada à degradação microbiológica.

#### 4.6. CONCLUSÃO

Os valores das concentrações de  $\text{NO}_3^-$  em todos os poços estão abaixo dos valores máximos recomendados pela *World Organization Health* ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ). No entanto, foram encontrados valores de  $\text{NO}_3^-$  mais elevados nos poços rasos do que nos poços profundos, indicando uma possível contaminação. Contudo, a presença de coliformes não descarta a contaminação por esgoto doméstico ou até mesmo devido ao uso de esterco.

A atrazina foi detectada na maioria dos poços. Embora, a constituição geomorfológica do aquífero possa contribuir para o aumento significativo dos parâmetros monitorados em determinados poços. Comparando a distribuição da atrazina e as concentrações de  $\text{NO}_3^-$  nos poços rasos e profundos há correlação positiva entre os dois tipos de contaminação, uma vez que os sítios de contaminação permanecem nos poços próximos aos rios Bacaetava e Capivari.

#### **4.7. AGRADECIMENTOS**

Ao professor Dr. Sandro Froehner pelas contribuições na discussão dos resultados. Ao professor Dr. Ernani Francisco da Rosa Filho pela orientação. À doutora Lucília Maria Parron Vargas e ao doutor Fabricio Hansel e da Empresa Embrapa- Florestas, pela coorientação e pelo apoio técnico.

#### **4.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22 ed. Washington. 2012.

ANDRADE, A. I. A. S. S., STIGTER, T. Y. Multi-method assessment of nitrate and pesticide contamination in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use. *Agricultural Water Management*. v. 96, p. 1751–1765. 2009.

ARIAS-ESTÉVEZ, M., LÓPEZ-PERIAGO, E., MARTÍNEZ-CARBALLO, E., SIMAL-GÁNDARA, J., MEJUTO, J. C., GARCÍA, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. v. 123. p. 247–260. 2008.

ATKINSON T. C. Diffuse flow and conduit flow in limestone terrain in the Mendip Hills, Somerset (Great Britain). *Journal Hydrology*. v. 35 n. (1–2)p. 93–110. 1977

ADAPAR - AGÊNCIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO PARANÁ. Siagro - Sistema de Monitoramento de Monitoramento do Comércio e Uso de Agrotóxicos do Estado do Paraná. Decreto Estadual nº 6.107 de 19 de janeiro de 2010, DOE 8143 de 19/01/2010.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Public Health Statement Atrazine. 2003.

BOUMAN, B. A. M., CASTAÑEDA, A. R., BHUIYAN, S. I. Nitrate and pesticide contamination of groundwater under rice-based cropping systems: past and current evidence from the Philippines. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. v. 92, p.185–199. 2002.

CHESS D. L. Comparisons of microbiology and selected anions for surface and subsurface stream waters for the Aqua Spring watershed of Burnsville Cove, Virginia.M.S. Thesis, The Pennsylvania State University. 1987.

DRAGON, K., MARCINIAK, M., SZPIKOWSKI, J., SZPIKOWSKA, G., WAWRZYNIAK, T. The hydrochemistry of glacial Ebba River (Petunia Bay, Central Spitsbergen): Groundwater influence on surface water chemistry. *Journal of Hydrology*. v. 529. p. 1499–1510. 2015.

EEA - EUROPEAN ENVIRONMENTAL AGENCY. Source apportionment of nitrogen and phosphorus inputs into the aquatic environment. EEA Report European Environmental Agency, Copenhagen, Denmark, v. 48, n.7 p. 2005. Acessado [http://reports.eea.europa.eu/eea\\_report\\_2005\\_7/en/EEA\\_report\\_7\\_2005.pdf](http://reports.eea.europa.eu/eea_report_2005_7/en/EEA_report_7_2005.pdf) Acessado em 01.08.2015.

ENVIRONMENT CANADA. Environment Canada- Agriculture Canada. Pesticide Registrant Survey, 1990 Report. Commercial Chemicals Branch, Conservation and Protection, Environment Canada, Ottawa. 1993.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National Primary Drinking Water Contaminants. United States Environmental Protection Agency EPA 816-F-09-004. 2009. <<https://www.epa.gov/dwregdev/drinking-water-regulations-and-contaminants#List> Acessado em 20.12.2014.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Technical Factsheet on: Atrazine. United States Environmental Protection Agency, 2006. <<http://www.epa.gov/OGWDW/dwh/t-soc/atrazine.html>, Acessado em 9.12.2014.

FRITZSONS, E. Avaliação temporal da qualidade de água como diagnóstico do uso e da ocupação das terras na bacia do Alto Capivari, região cárstica curitibana – PR. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, 2003.

FORD, D., WILLIAMS, P. W. Karst geomorphology and hidrology. London: Chapman-Hall.1991.

GARMOUMA, M., BLANCHARD, M., CHESTERIKOFF, A., ANSART, P., CHEVREUIL, M. Seasonal transport of herbicides (triazine and phenylureas) in small stream draining an agricultural basin—Melarchez (France). *Water Research*. v. 31. p. 489–503. 1997.

GOLDSCHIEDER, N. Karst groundwater vulnerability mapping: application of a new method in the Swabian Alb, Germany. *Hydrogeology Journal*. v. 13, p. 555–564. 2005.

HAARSTAD, K., LUDVIGSEN, G. H. Ten Years of Pesticide Monitoring in Norwegian Ground Water. *Ground Water Monitoring & Remediation*. v. 27, n. 3, p. 75–89. 2007.

HALAWANI, J., OUDDANE, B., BAROUDI, M., WARTEL, M. Contamination par les nitrates des eaux souterraines de la plaine d'Akkar au Liban du Nord. *Cahiers Santé*. v. 9. P. 219-223. 1999.

HATOUM, T. Support to the Agricultural Census. Lebanon. Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2007.

HILDEBRANDT, A., GUILLAMÓN, M., LACORTE, S., TAULER, R., BARCELÓ, D. Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Research*. v. 42, p. 3315 – 3326. 2008.

HILLEBRAND, O., NÖDLER, K., GEYER, T., LICHA, TOBIAS. Investigating the dynamics of two herbicides at a karst spring in Germany: Consequences for sustainable raw water management. *Science of the Total Environment*. v. 482–483. p. 193–200. 2014.

HERNANDEZ, F. A., GIL, F., PLA, A., LOZANO, D., PARRON., T., REQUENA, M., ALARCON, R. Emerging human health concerns from chronic exposure to pesticide mixtures. *Int. J. for the Rapid Publication of. Short Reports on all aspects of toxicology especially mechanisms of toxicity*. v. 205S. p. 2-18. 2011.

HALLBERG, G. R. Pesticide pollution of groundwater in the humid United States. *Agriculture Ecosystem Environmental*. v. 26. P. 299–367. 1989.

HINDI, E. C., ROSA FILHO, E. F., MANTOVANI, L. E. Preposição de atributos para o aproveitamento de fontes naturais do aquífero carstico de Curitiba-PR, Brasil. *Comunicacoes Geologicas*. v. 100, n.1, p. 67-71. 2013.

JAYACHANDRAN, K., STEINHEIMER, T. R., SOMADUNARAN, L., MOORMAN, T. B., KANWAR, R. S., COATS, J. R. Occurrence of Atrazine and Degradates as Contaminants of Subsurface Drainage and Shallow Groundwater. *Agricultural and Biosystems Engineering*. v. 3. p. 311-319. 1994.

JALALI, M. Nitrates leaching from agricultural land in Hamadan, western Iran. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. v. 110. p. 210–218. 2005.

KOMÁREK, M., ČADKOVÁ, E., CHRASTNÝ, V., BORDAS, F., BOLLINGER, J.C. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environment International*. v. 36, p. 138–151. 2010.

KING, J., ALEXANDER, F., BRODIE, J. Regulation of pesticides in Australia: The Great Barrier Reef as a case study for evaluating effectiveness. *Agriculture, Ecosystems and Environment* .v. 180, p. 54– 67. 2013.

KOLPIN, D.W., Agricultural chemicals in groundwater of the Midwestern United States: relations to land use. *Journal of Environmental Quality*. v. 26, p. 1025–1037. 2013

LACORTE, S., GUIFFARD, I., FRAISSE, D., BARCELÓ, D. Broad Spectrum Analysis of 109 Priority Compounds Listed in the 76/464/CEE Council Directive Using Solid-Phase Extraction and GC/EI/MS. *Analytical Chemistry*. v. 72, p. 1430-1440. 2000.

LEVARIO-CARRILLO, M., OLAVE, M. E., CORRAL D. C., ALDERETE, J. G., GAGIOTI, S. M., BEVILACQUA, E. Placental morphology of rats prenatally exposed to methyl parathion. *Experimental and Toxicologic Pathology*. v. 55: p. 489–496. 2004.

MADSEN, H. T., SØGAARD, E. G. Applicability and modelling of nanofiltration and reverse osmosis for remediation of groundwater polluted with pesticides and pesticide transformation products. *Separation and Purification Technology*. v. 125. p. 111–119. 2014.

MAHLER, B., MASSEI, N. Anthropogenic contaminants as tracers in an urbanizing karst aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*. v. 91. p. 81–106. 2007.

MAHLER, B., VALDES, D., MUSGROVE, M., MASSEI, N. Nutrient dynamics as indicators of karst processes: Comparison of the Chalk aquifer (Normandy, France) and the Edwards aquifer (Texas, U.S.A.). *Journal of Contaminant Hydrology*. v. 98. p. 36–49. 2008.

MCMANUS, S. L., RICHARDS, K. G, GRANT, J., MANNIX, A., COXON, C. E. Pesticide occurrence in groundwater and the physical characteristics in association with these detections in Ireland. *Environment Monitoring Assessment*. v. 186. p. 7819–7836. 2014.

MEYER, A., CHRISMAN J., MOREIRA, J.C., KOIFMAN, S. Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil. *Environment Research*. v. 93. p. 264-271. 2003.

MILEK, C. B., KISHI, R. T., GOMES, J. Avaliação de incertezas geológicas na determinação do índice de vulnerabilidade sintacs em uma área do aquífero cárste em Almirante Tamandaré. XIX Simpósio Brasileiro de Recurso Hídricos. 2011.

PUCAREVIC, M., SOVLJANSKI, R., LAZIC, S., MARJANOVIC, N. Atrazine in groundwater of Vojvodina Province. *Water Research*. v. 36. p. 5120–5126. 2002.

REH, R., LICHA, T., GEYER, T., NÖDLER, K., SAUTER, M. Occurrence and spatial distribution of organic micro-pollutants in a complex hydrogeological karst system during low flow and high flow periods, results of a two-year study. *Science Total Environment*, v. 443, p. 438–45. 2013.

RIVETT, M.O., BUSS, S.R., MORGAN, P., SMITH, J.W.N., BEMMENT, C.D. Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. *Water Research*. v. 42. p. 4215 – 4232. 2008.

RICHARDS, R. P., BAKER, D. B., CREAMER, N. L., KRAMER, J. W., EWING, D. E., MERRYFIELD, B. J., WALLRABENSTEIN, L. K. Well water quality, well vulnerability, and agricultural contamination in the Mid Western United States. *Journal of Environmental Quality*. v. 25, p. 389–402. 1996.

ROBERT, J. G., BARBASH, J. E., KOLPIN, D. W., LARSON, S. J. Testing Water Quality for Pesticide Pollution. *Environment Science Technology*. v. 33. n. 7. p. 164 A– 169 A. 1999.

STOLTENBERG, D., POPE, R., MOST, J. Atrazine management rules for Iowa. Iowa State University. *Coop. Ext. Bull*. v. Pm-1390. p. 1–6. 1990.

VASCONCELOS, N. S, DANTAS NETO, J, MEDEIROS, J. F. DE, LIMA, C. J. G. S. Qualidade das águas subterrâneas de área irrigada da comunidade de Pau Branco em Mossoró (RN). *HOLOS*, Ano 29, v. 1. 2013.

VELISEK, J., STARA, A., MACHOVA, J., SVOBODOVA, Z. Effects of long-term exposure to simazine in real concentrations on common carp (*Cyprinus carpio* L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 76. n. 02. p. 79-86. 2012.

VESPER, D. J., LOOP, C. M., WHITE, W. B. Contaminant transport in karst aquifers. *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers*. v. 1. n. 2. p. 2. 2001.

VIEL, J. F., CHALLIER, B., PITARD, A., POBEL, D. Brain Cancer Mortality among French Farmers: The Vineyard Pesticide Hypothesis. *Archives Environmental Health*. v. 53. p. 65-70. 1998.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for Drinking Water Quality*, fourth ed. WHO, Geneva. 2011.

YOUNES, M., GALAL-GORCHEV, H. Pesticides in Drinking Water - A Case Study. *Food and Chemical Toxicology*. v. 38, p. S87-S90. Suplemento. 2000.

YU, X., GHASEMIZADEH, R., PADILLA, I., IRIZARRY, C., KAELI, D., ALSHAWABKEH, A. Spatiotemporal changes of CVOC concentrations in karst aquifers: Analysis of three decades of data from Puerto Rico. *Science of the Total Environment*. v. 511. p. 1–10. 2015.

ZHANG, J., JIANG F., OU, J. Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*. v. 1. n. 2. p. 125-144. 2011.

## 5. Referências bibliográficas

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 22 ed. Washington. 2012.

Andrade, A.I.A.S.S., Stigter, T.Y. 2009. Multi-method assessment of nitrate and pesticide contamination in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use. *Agricultural Water Management*. 96, 1751–1765.

Armas, E. D. de., Monteiro, R. T. R., Amâncio, A. V., Correa, R. M. L., Guercio, M.A., 2005. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica. *Química Nova*. 28, 6, 975-982.

Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J. C., García, L. 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 123. 247–260.

ADAPAR - Agência de Defesa Agropecuária do Paraná. Siagro - Sistema de Monitoramento de Monitoramento do Comércio e Uso de Agrotóxicos do Estado do Paraná. Decreto Estadual nº 6.107 de 19 de janeiro de 2010, DOE 8143 de 19/01/2010.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 2003. Public Health Statement Atrazine.

Barbash, J. E., Resek, E. A. 1996. Pesticides in ground water--Distribution trends, and governing factors: Ann Arbor Press, Chelsea, Michigan, 3.

Bouman, B. A. M., Castañeda, A. R., Bhuiyan, S. I. 2002. Nitrate and pesticide contamination of groundwater under rice-based cropping systems: past and current evidence from the Philippines. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 92, 185–199.

Baroudi, M., Bakkour, H., Halwani, J., Taha, S., El Osmani, R., Mouneimne, A.H. 2012. Determination of pesticides Nitrates and Nitrites level in Groundwater of Akkar plain in Northern Lebanon. *Journal of Applied Sciences Research*. 8, 8, 4663– 4667. 38.

CETESB- Companhia Ambiental Estadual do Estado de São Paulo. 1988. Amostragem e monitoramento das águas subterrâneas.

Cremonese, C., Freire, C., Meyer, A., Koifman, S. 2012. Exposição a agrotóxicos e eventos adversos na gravidez no Sul do Brasil, 1996-2000. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro. 28.7. 1263-1272.

Dams, R. I. 2006. Pesticidas: Usos e perigos à saúde e ao meio ambiente. *Revista Saúde e Ambiente / Health and Environment Journal*, 7, 2.

Di, H. J. , Cameron, K. C. 2002. Nitrate leaching in temperate agroecosystems: sources, factors and mitigating strategies. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. v. 46. p. 237–256.

Dragon, K., Marciniak, M., Szpikowski, J., Szpikowska, G., Wawrzyniak, T. 2015. The hydrochemistry of glacial Ebba River (Petunia Bay, Central Spitsbergen): Groundwater influence on surface water chemistry. *Journal of Hydrology*. v. 529. p. 1499–1510.

EMATER- Empresa Paranaense de Assistência Técnica e Extensão Rural, 1997. Estudo do quadro natural do “Karst”, Curitiba.

Environment Canada, 1993. Environment Canada-Agriculture Canada. Pesticide Registrant Survey, 1990 Report. Commercial Chemicals Branch, Conservation and Protection, Environment Canada, Ottawa.

Ford, D., Williams, P. W. 1991. Karst geomorphology and hidrology. London: Chapman-Hall.

Fiori, A. P. 1992. Tectônica e estratigrafia do Grupo Açungui, PR.. *Bol. IG-USP, Série. Cientista*. [online]. 23. 55-74. ISSN 0102-6283.

Foster, S., Hirata, R., Gomes, D., D’Lia, M., Paris, M. 2002. Groundwater Quality Protection. Groundwater Management Advisory Team (GW.MATE). p. 1-103.

Garmouma, M, Blanchard, M., Chesterikoff, A., Ansart, P., Chevreuil, M. 1997. Seasonal Transport of herbicides (triazines and phenylureas) in a small stream draining an agricultural basin: Mélarchez (France). *Water Research*. v. 31. n. 6. p. 1489 – 1503.

Goldscheider, N., 2005. Karst groundwater vulnerability mapping: application of a new method in the Swabian Alb, Germany. *Hydrogeology Journal*. 13, 555–564.

Goulding, K. 2000. Nitrate leaching from arable and horticultural land. *Soil use and management*. v. 16. p. 145-151.

Haarstad, K., Ludvigsen, G. H., 2007. Ten Years of Pesticide Monitoring in Norwegian Ground Water. *Ground Water Monitoring & Remediation*. 27, 3, 75–89.

Hillebrand, O., Nödler, K., Geyer, T., Licha, Tobias, 2014. Investigating the dynamics of two herbicides at a karst spring in Germany: Consequences for sustainable raw water management. *Science of the Total Environment* 482–483. 193–200 39

Hernandez, F. A., Gil, F., Pla, A., Lozano, D., Parron., T., Requena, M., Alarcon, R., 2011. Emerging human health concerns from chronic exposure to pesticide mixtures. *Int. J. for the Rapid Publication of Short Reports on all aspects of toxicology especially mechanisms of toxicity*. 205S, 2-18.

Hallberg, G.R., 1989. Pesticide pollution of groundwater in the humid United States. *Agric. Ecosyst. Environ.* 26, 299–367.

Hindi, E.C., Rosa Filho, E. F., Mantovani, L. E., 2013. Proposição de atributos para o aproveitamento de fontes naturais do aquífero cárstico de Curitiba-PR, Brasil. *Comunicações Geológicas*. 100, 1, 67-71.

IBGE 2015  
<http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=410580&search=parana|colombo>

Jalali, M. 2005. Nitrates leaching from agricultural land in Hamadan, western Iran. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. v. 110. p. 210–218.

Jayachandran, K., Steinheimer, T.R., Somasundaram, L., Moorman, T.B., Kanwar, R.S., Coats, J.R., 1994. Occurrence of atrazine and degradates as contaminants of subsurface drainage and shallow groundwater. *J. Environ. Qual.* 23 (2), 311–319.

Komárek, M., Čadková, E., Chrastný, V., Bordas, F., Bollinger, J.C., 2010. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environment International*. 36, 138–151.

Lacorte, S., Guiffard, I., Fraise, D., Barceló, D. 2000. Broad Spectrum Analysis of 109 Priority Compounds Listed in the 76/464/CEE Council Directive Using Solid-Phase Extraction and GC/EI/MS. *Analytical Chemistry*. v. 72, p. 1430-1440.

Mineropar, 2001. Projeto Calcário: distrito mineiro de Capiru. Curitiba: SEIT, 1 CD-ROM.

Madsen, H. T., Sogaard, E. G., 2014. Applicability and modelling of nanofiltration and reverse osmosis for remediation of groundwater polluted with pesticides and pesticide transformation products *Separation and Purification Technology*. 125, 111–119.

Mahler, B., Massei, N., 2007. Anthropogenic contaminants as tracers in an urbanizing karst aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology*. 91, 81–106.

Mahler, B., Valdes, D., Musgrove, M., Massei, N., 2008. Nutrient dynamics as indicators of karst processes: Comparison of the Chalk aquifer (Normandy, France) and the Edwards aquifer (Texas, U.S.A.). *Journal of Contaminant Hydrology*. 98, 36–49.

McLay, C. D. A., Dragten, R., Sparling, G., Selvarajah, N. 2001. Predicting groundwater nitrate concentrations in a region of mixed agricultural land use: a comparison of three approaches. *Environmental Pollution*. v. 115. p. 191–204.

Milek, C. B., Kishi, R. T., Gomes, J., 2011. Avaliação de incertezas geológicas na determinação do índice de vulnerabilidade sintacs em uma área do aquífero carste em Almirante Tamandaré. XIX Simpósio Brasileiro de Recurso Hídricos.

Morash, B., 2013. Occurrence and dynamics of micropollutants in a karst aquifer. *Environmental Pollution*, 173. 133 e 137.

National Research Council. *Groundwater Contamination*. 1984. Washington, DC: The National Academies Press. doi:10.17226/1770

Peres, F., Silva, J., Rosa, H. 2005. Desafios ao estudo da contaminação humana e ambiental por agrotóxicos. *Ciência & Saúde Coletiva*. 27. 27-37.

Pingali, P. L., Roger, P. A., 1995. Impact of Pesticides on Farmer Health and the Rice Environment. Los Baños, 664.

Pronk, M., Goldscheider, N., Zopfi, J., Zwahlen, F. 2009. Percolation and Particle Transport in the Unsaturated Zone of a Karst Aquifer. *Ground Water*. v. 47. n. 3 p. 361–369.

Rojas, R., Vanderlinden, E., Morillo, J., Usero, J., Bakouri, H. E., 2014. Characterization of sorption processes for the development of low-cost pesticide decontamination techniques. *Science of the Total Environment*. 488–489, 124–135.

Rivett, M.O., Buss, S.R., Morgan, P., Smith, J.W.N., Bemment, C.D., 2008. Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes. *Water Research*. 42, 4215 – 4232.

Regitano, J. B., Bonfleur, E. J. 2011. Propriedades físico-químicas e condições determinam o destino dos pesticidas ambientais. II Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais – II SIGERA. Anais... .v.1, 77-82.

Robert, J.G., Barbash, J.E., Kolpin, D.W., Larson, S.J., 1999. Testing Water Quality for Pesticide Pollution. *Environ. Sci. Technol.* 33 (7), 164 A– 169 A.

Stoltenberg, D., Pope, R., Most, J., 1990. Atrazine management rules for Iowa. Iowa State University. Coop. Ext. Bull. Pm-1390.1–6.

Tundisi, J. G., Matsumara, T. 2008. *Limnologia*. Oficina de textos. São Paulo. ISBN: 978-85-86238-66-6.

EPA- U.S. Environmental Protection Agency, 2006. Technical Factsheet on: Atrazine. <http://www.epa.gov/OGWDW/dwh/t-soc/atrazine.html>, accessed Jan. 9, 2016.

USEPA.2014. United States- Enviromental Protection American. Disponivel em <http://www.epa.gov/pesticides/about/>. Acessadoem 25.10.

Velisek, J.; Stara, A.; Machova, J.; Svobodova, Z. 2012. Effects of long-term exposure to simazine in real concentrations on common carp (*Cyprinus carpio* L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 76, 02, 79-86.

Vesper, D. J., Loop, C. M., White, W. B., 2001. Contaminant transport in karst aquifers. *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers*.1(2), p.2.

Worrall, F., Kolpin, D. W., 2004 Aquifer vulnerability to pesticide pollution — combining soil, land-use and aquifer properties with molecular descriptors. *Journal of Hydrology*. 293, 191–204.

World Health Organization (WHO), 2011. *Guidelines for Drinking Water Quality*, fourth ed. WHO, Geneva.

Yu, X., Ghasemizadeh, R., Padilla, I., Irizarry, C., Kaeli, D., Alshawabkeh, A., 2015. Spatiotemporal changes of CVOC concentrations in karst aquifers: Analysis of three decades of data from Puerto Rico. *Science of the Total Environment*. 511, 1–10.

Yuan, Daoxian, 1997. Sensitivity of karst process to environmental change along the PEP II transect. *Quaternary International*. 37, 105-113.

Younes, M., Galal-Gorchev, H., 2000. Pesticides in drinking water e a case study. *Food Chem. Toxicol*. 38 (1), 87–90.

Zhang, J., Jiang F., Ou, J. 2011. Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*. 1,2, 125-144.

## 6. Anexos

TABELA 3 RESULTADOS PARA FÍSICO-QUÍMICA EM AMOSTRAS DE ÁGUA DOS POÇOS RASOS (MG L<sup>-1</sup>).

Data	Poço	ND (m)*	Turbidez (NTU)	Cor (UT)	CE* (mS/cm)	pH	Alcalinidade Total	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	DT*	Acidez	CO <sub>2</sub>	N* Kjeldahl	N* amoniacal
30 julho, 2014	SW1	3,00	0	0	178	4,37	0	0	24,63	60,17	52,95	0,17	0,04
1 setembro, 2014	SW1	3,30	10	0,4	180	4,41	0	0	21,98	63,76	56,11	0	0
3 outubro, 2014	SW1	1,60	8	0,8	169	4,58	0	0	37,1	40,97	36,06	0	0
5 dezembro, 2014	SW1	2,73	1	0	175	4,13	0	0	26,93	50,46	44,41	0	0
5 janeiro, 2015	SW1	1,66	2	0	138	5	9,83	12	40,19	31,59	27,79	0,61	0
4 fevereiro, 2015	SW1	2,00	0	0	167	4,26	0	0	27,23	30,32	26,68	0,14	0,02
2 março, 2015	SW1	2,00	0	0,7	138	4,58	0	0	24,75	27	23,7	0	0
30 julho, 2014	SW2	3,37	1	0	119	4,67	29,86	36,43	22,63	26,54	23,35	0,15	0,03
1 setembro, 2014	SW2	3,6	0	0,2	107	4,71	0	0	18,51	28,16	24,78	0	0
3 outubro, 2014	SW2	0,75	18	2,9	143	5,14	47,7	58,2	52,08	25,52	22,46	0,07	0,02
31 outubro, 2014	SW2	2,95	3	0	128	4,46	0	0	22,57	35,59	31,32	0,2	0
5 janeiro, 2015	SW2	1,67	7	0,5	169	4,72	15,57	19	43,07	36,77	32,36	0,49	0,07
4 fevereiro, 2015	SW2	2,42	5	1,4	137	4,47	0	0	26,04	20,34	17,9	0,03	0,03
2 março, 2015	SW2	2	0	0,7	156	4,67	18,03	22	29,4	21	18,5	0,39	0
30 julho, 2014	SW3	1,8	2	0,6	65	5,27	36,1	44,05	12,71	57,13	50,27	0,12	0,04
1 setembro, 2014	SW3	2,60	0	1,5	65,4	5,28	18,03	22	11,88	81,66	71,86	0	0
3 outubro, 2014	SW3	0,10	34	6,5	88	5,59	41,17	50,23	31,74	36,57	32,18	0,34	0,02
31 outubro, 2014	SW3	1,46	15	4,23	88	5,44	61,47	75	47,12	62	54,56	0,86	0,86
5 dezembro, 2014	SW3	1,7	9	2,1	69	5,38	12,55	15,31	156,02	56,92	50,09	0,11	0,11
6 janeiro, 2015	SW3	0,5	11	2,6	88	5,65	34,42	42	31,28	36,08	31,76	0	0,08
4 fevereiro, 2015	SW3	0,8	7	1,6	70	5,4	40,61	49,55	18,61	29,34	25,82	0,17	0,12
2 março, 2015	SW3	1	2	0,6	69	5,41	24,59	30,25	18,61	32,4	28,5	0,46	0
30 julho, 2014	SW4	4,4	0	0	150	6,84	63,52	77,5	62,76	6,38	5,61	0,12	0,03
1 setembro, 2014	SW4	4,67	0	0,4	148	6,93	57,37	70	65,44	12,51	11,01	0	0
3 outubro, 2014	SW4	1,88	12	0,8	138	6,47	6,51	7,94	65,87	7,04	6,19	0,11	0
5 janeiro, 2015	SW4	2,18	2	0	138	6,15	45,49	55,5	45,74	12,71	11,19	0,62	0,08
4 fevereiro, 2015	SW4	2,15	0	0,3	103	6,08	41,8	51	41,56	7,04	6,19	1,02	0,03
3 março, 2015	SW4	2,62	3	0	95	6,13	33,85	41,3	36,63	13,3	11,7	0,32	0
30 julho, 2014	SW5	1,90	1	0	114	5,27	36,88	45	26,31	46,69	41,09	0,15	0,03
1 setembro, 2014	SW5	2,10	0	0,3	89	5,45	24,59	30	27,72	57,4	50,51	0,05	0

3 outubro, 2014	SW5	0,50	18	2,4	122	5,35	36,88	45	46,33	45,37	39,93	0,05	0
31 outubro, 2014	SW5	1,22	8	0,9	117	5,37	36,88	45	30,99	53,1	46,73	0,14	0,02
5 dezembro, 2014	SW5	1,95	2	0	123	5,2	21,72	26,5	29,7	49,48	43,54	0,1	0
4 fevereiro, 2015	SW5	1,68	0	0,2	270	5,97	48,86	59,61	81,88	24,67	24,35	0,05	0,02
2 março, 2015	SW5	0	2	0,4	175	5,36	24,59	30	42,77	37,1	32,7	0,43	0,08
5 agosto, 2014	SW6	1,50	2	0,4	14	5,16	6,55	8	3,67	9,71	8,55	0,03	0
1 setembro, 2014	SW6	1,00	0	0,7	12	5,33	4,91	6	4,75	32,17	28,31	0	0
3 outubro, 2014	SW6	0	22	3,6	15	5,31	6,16	7,52	5,46	18,48	16,26	0	0
31 outubro, 2014	SW6	0,35	7	0,4	12	5,15	9,71	11,85	5,54	19,56	17,21	0	0,03
5 dezembro, 2014	SW6	0,3	3	0,4	11,1	5,11	4,09	5	3,37	22,39	19,7	0,13	0,04
6 janeiro, 2015	SW6	0,3	4	1,2	13	4,99	0	0	5,15	45,37	39,93	0,64	0,15
4 fevereiro, 2015	SW6	0	0	0,4	62	5,8	30,32	37	28,05	20,83	18,33	0	0,06
2 março, 2015	SW6	0	1	0,6	13,4	5,09	10,16	12,4	8,12	27,3	24	0,19	0
5 agosto, 2014	SW7	6,25	0	0	98	5,04	29,5	36	32,17	39,63	34,87	0	0
5 agosto, 2014	SW8	7,85	0	0	140	5,46	16,8	20,5	13,9	10,38	9,14	0,16	0,07
1 setembro, 2014	SW8	7,94	1	0,2	147	5,65	22,54	27,5	20,79	22,59	19,88	0	0
3 outubro, 2014	SW8	7,16	9	0,6	109	5,06	9,83	12	6,25	25,62	22,54	0,02	0
31 outubro, 2014	SW8	7,74	9	0,4	134	5,12	23,77	29	10,99	43,11	38,55	0	0
8 dezembro, 2014	SW8	7,9	0	0	129	4,91	15,57	19	8,02	35,4	31,15	0,52	0
6 janeiro, 2015	SW8	7,38	2	0	106	4,97	0	0	7,43	55,55	48,88	0,08	0
4 fevereiro, 2015	SW8	7,37	0	0	110	5,1	6,53	7,96	10,99	26,7	23,49	0	0
3 março, 2015	SW8	7,18	0	0	105	4,83	6,55	8	6,53	50,9	44,8	0,29	0
5 agosto, 2014	SW9	8,10	1	0	209	5,99	48,3	58,92	104,17	37,03	32,59	0,13	0
2 setembro, 2014	SW9	7,48	0	0	214	6,07	62,64	76,42	108,21	40,78	35,88	0,19	0,03
3 outubro, 2014	SW9	6,38	8	0,2	200	5,96	103,27	126	103,47	37,65	33,13	0	0
8 dezembro, 2014	SW9	7,74	0	0	193	5,75	68,85	84	90,68	43,52	38,29	0	0,2
6 janeiro, 2015	SW9	6,41	5	0,2	167	5,71	45,08	55	70,19	43,81	38,56	0,03	0
5 fevereiro, 2015	SW9	5,83	23	1,2	237	6,56	90,16	110	94,24	9,58	8,43	0,09	0
2 março, 2015	SW9	6,67	4	0,8	160	5,78	46,72	57	64,45	23,5	20,7	0,52	0,02
5 agosto, 2014	SW10	8,49	2	0	113	6,12	32,78	40	41,9	10,77	9,48	0	0
2 setembro, 2014	SW10	9,44	0	0	106	6,12	28,68	35	38,21	11,44	10,07	0	0,02
14 novembro, 2014	SW10	7,8	8	0,4	72	5,57	14,75	18	26,83	21,22	18,67	0,17	0,02
8 dezembro, 2014	SW10	9,47	0	0	58	5,49	14,75	18	16,43	10,56	9,29	0,24	0
5 fevereiro, 2015	SW10	6,41	1	0,3	94	5,13	20,49	25	31,28	2,44	2,15	0	0
2 março, 2015	SW10	9,44	2	0,9	269	5,43	49,18	60	33,26	15,8	13,9	0	0
2 setembro, 2014	SW11	2,77	3	0,5	262	6,97	64,81	79,07	96,62	12,81	11,57	0	0
3 outubro, 2014	SW11	0,30	22	3	200	5,88	73,77	90	64,58	19,95	17,55	0,22	0,07
31 outubro, 2014	SW11	1,00	8	0,5	121	5,05	18,07	22,05	18,71	39,9	35,11	0	0
6 janeiro, 2015	SW11	1,16	11	1,2	135	5,06	13,11	16	29,7	60,15	52,93	0,68	0,04
5 fevereiro, 2015	SW11	0,00	10	2,8	222	5,95	56,55	69	59,82	13,2	11,61	0,13	0,08
2 março, 2015	SW11	0,00	6	0,3	151	4,38	0	0	30,1	34,6	30,4	0,13	0

1 setembro, 2014	SW12	2,36	9	2,4	127	7,02	48,61	59,3	50,59	7,62	6,71	0	0
2 setembro, 2014	SW13	6,00	0	0	131	5,17	22,13	27	28,31	13,49	11,87	0,13	0
3 outubro, 2014	SW13	5,86	18	0	121	5,2	28,68	35	26,49	16,91	14,88	0	0
14 novembro, 2014	SW13	5,87	6	0	87	5,12	16,39	32	22,18	33,25	29,26	0	0,02
8 dezembro, 2014	SW13	5,78	0	0	73	5,16	21,72	26,5	15,25	24,15	21,25	0,21	0,07
6 janeiro, 2015	SW13	5,23	4	0	59	5,27	12,66	15,45	12,67	22,39	19,7	0	0
4 fevereiro, 2015	SW13	5,72	0	0	54	5,32	16,39	20	12,36	8,89	7,83	0,08	0,04
2 março, 2015	SW13	5,33	1	0,6	54	5,4	16,39	20	13,56	18,4	16,2	0,2	0
3 outubro, 2014	SW14	5,82	11	0,6	85	5,98	2,29	2,79	199,49	14,18	12,47	0	0
31 outubro, 2014	SW14	8,39	8	0,6	89	5,93	20,3	24,77	27,32	13,39	11,79	0	0
5 dezembro, 2014	SW14	8,85	2	0	85	5,93	28,68	35	28,02	20,93	18,41	0,42	0
5 janeiro, 2015	SW14	6,35	4	0	63	5,52	9,83	12	17,92	27,87	24,52	0,82	0
4 fevereiro, 2015	SW14	8,52	1	0,9	75	5,2	36,06	44	27,72	15,25	13,42	0,14	0
2 março, 2015	SW14	7,2	6	1,3	63	5,45	20,49	25	15,35	19,1	16,9	0,35	0,05
3 outubro, 2014	SW15	6,00	19	0	280	5,94	120,9	147,5	134,61	32,37	28,48	0,2	0,02
14 novembro, 2014	SW15	1,86	8	0,05	191	5,73	65,18	79,52	87,62	92,32	81,24	0,04	0,03
8 dezembro, 2014	SW15	2,49	0	0	240	5,85	94,26	115	117,02	55,25	48,62	0,19	0,03
6 janeiro, 2015	SW15	1,55	11	0,5	172	5,42	45,08	55	69,99	82,87	79,09	0,14	0,01
3 março, 2015	SW15	1,49	4	0	136	5,52	37,99	46,35	51,28	58,4	51,4	0,58	0

\*ND: nível dinâmico (m); EC: condutividade elétrica (mS/cm), DT: dureza total; N: nitrogênio; STD: sólidos totais dissolvidos.

Data	Poço	N* total	STD* Dissolvida	SiO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K	Fe Total	Mn
	SW1	4,17	116	1,64	18,79	0,06	0	17,68	0	4,74	3,18	18,06	9,16	0	0,11
1 setembro, 2014	SW1	4,12	117	4,9	28,15	0	0	18,21	0	3,69	3,18	8,17	9,16	0,16	0,07
3 outubro, 2014	SW1	4	110	0	19,59	0	0	17,68	0	6,32	5,3	14,56	8,26	0	0,07
5 dezembro, 2014	SW1	7,9	114	0	16,43	0,05	0	34,92	0	3,12	4,74	9,84	8,66	0,15	0,1
5 janeiro, 2015	SW1	8,61	90	0	19,53	0,06	3,55	35,36	0,1	5,06	6,83	11,51	7,65	0	0,04
4 fevereiro, 2015	SW1	9,24	109	1,68	18,36	0,08	0	40,22	0	4,62	3,91	12,29	11,69	0,08	0,08
2 março, 2015	SW1	5	90	0	14,17	0	0	22,1	0	4,7	3,26	10,33	6,97	0,02	0,03
30 julho, 2014	SW2	2,33	77	2,93	12,3	0	0	9,64	0	4,01	3,04	14,76	5,86	0	0,05
1 setembro, 2014	SW2	4,52	70	6,41	15,77	0	0	19,98	0	2,96	2,77	8,82	4,84	0	0,01
3 outubro, 2014	SW2	3,72	93	0	13,43	0	1,9	16,09	0,03	5,55	9,43	11,63	6,72	0,09	0,01
31 outubro, 2014	SW2	5	83	4,82	13,57	0	0	21,22	0	4,62	2,77	15,97	9,25	0,12	0,05
5 janeiro, 2015	SW2	8,66	110	0	21,04	0	0	35,8	0,03	5,55	7,24	11,95	9,08	0,09	0,03
4 fevereiro, 2015	SW2	4,99	89	2,96	13,52	0	0	21,92	0	5,55	3,06	11,98	7,38	0,07	1,1
2 março, 2015	SW2	6,49	101	0	16,89	0,01	0	26,96	0	5,1	4,16	10,87	7,44	0,04	0,03
30 julho, 2014	SW3	0,12	42	2,71	4,31	0,03	0	0	0	4,46	0,44	13,67	2,71	0	0,02
1 setembro, 2014	SW3	0,09	42	5,7	9,05	0	0	0,4	0	4,7	0,1	9,04	1,51	0,28	0

3 outubro, 2014	SW3	0,95	57	0	4,37	0	1,56	2,7	0	5,14	4,69	9,12	3,04	0,53	0
31 outubro, 2014	SW3	0,86	57	6,09	4,43	0	0	0	0	4,09	9,12	12,51	7,28	0,63	0,11
5 dezembro, 2014	SW3	0	45	0	4,87	0,46	10,25	0,04	0,07	2,96	36,54	7,59	3,13	0,5	0,08
6 janeiro, 2015	SW3	0,93	57	0	7,76	0	0	3,76	0,03	6,44	3,82	7,39	3,88	0,28	0
4 fevereiro, 2015	SW3	0,72	46	1,84	2,95	0,03	0	2,43	0	6,03	0,95	9,43	3,14	0,09	0
2 março, 2015	SW3	1,96	45	0	3,64	0,17	0	6,63	0	3,24	2,63	8,01	1,4	0,02	0,29
30 julho, 2014	SW4	0,76	98	2,14	2,18	0,1	0	2,83	0	17,33	4,96	7,82	5,76	0	0
1 setembro, 2014	SW4	1,19	96	4,7	3,97	0	0	5,26	0	16,52	6,15	3,04	4,5	0,15	0
3 outubro, 2014	SW4	1,37	90	0	0,23	0	0	5,57	0	16,32	6,34	4	4,4	0	0
5 janeiro, 2015	SW4	2,74	90	0	3	0	0	9,37	0	12,03	4,01	3,68	6,35	0,02	0
4 fevereiro, 2015	SW4	3,5	67	1,77	3,63	0,11	0	10,96	0	9,56	4,89	4,26	5,58	0,04	0
3 março, 2015	SW4	2,36	62	0	3,26	0	0	9,02	0	8,95	3,62	3,16	3,98	0,05	0
30 julho, 2014	SW5	1,67	74	4,29	12,14	0	0	6,72	0	5,47	3,16	16,56	1,76	0	0,19
1 setembro, 2014	SW5	0,99	58	7,44	10,92	0	0	4,15	0	6,84	2,7	8,26	1,08	0,05	0,02
3 outubro, 2014	SW5	1,17	79	0	11,16	0	9,66	9,37	0	6,52	7,44	12,96	1,66	0,13	0,13
31 outubro, 2014	SW5	2,62	76	5,74	8,95	0	4,38	10,96	0	6,84	3,5	15,53	2,52	0,13	0,1
5 dezembro, 2014	SW5	3,58	80	0	12,1	0	0	15,38	0	4,62	4,52	10,88	1,27	0,11	0,2
5 janeiro, 2015	SW5	5	98	2,19	23,07	0	8,02	21,22	0	4,7	5,69	16,48	2,77	0,25	0,18
4 fevereiro, 2015	SW5	3,49	176	3,14	28,25	0,09	11,39	15,2	0	14,7	12,11	23,6	2,27	0,02	0,12
2 março, 2015	SW5	4,83	114	0	19,98	0	5,32	19,45	0	7,53	5,98	15,75	1,55	0,02	0,29
5 agosto, 2014	SW6	0,05	9	7,14	0,84	0	0	0,09	0	1,05	0,27	1,46	0,9	0,08	0,01
1 setembro, 2014	SW6	0	8	6,63	1,34	0	0	0	0	1,05	0,53	0,91	0,83	0,13	0
3 outubro, 2014	SW6	0,03	10	0	0,82	0	1,43	0,13	0	0,41	1,09	1,43	0,5	0,49	0
31 outubro, 2014	SW6	0	8	4,52	0,19	0	0	0	0	1,38	0,53	1,91	0,83	0,11	0
5 dezembro, 2014	SW6	0,15	7	0	0,1	0,14	0	0,09	0	0,85	0,32	0,69	0,1	0,16	0
6 janeiro, 2015	SW6	0,79	8	0	7,76	0	1,67	0	0	0,65	0,88	1,36	0,35	0,22	0
4 fevereiro, 2015	SW6	0,18	40	4,39	1,16	0,17	0	0,8	0	6,56	3,23	2,23	0,96	0,12	0
2 março, 2015	SW6	0,19	9	0	0	0	0	0	0	1,38	1,17	2,16	0	0,13	0
5 agosto, 2014	SW7	1,8	64	7,25	6,71	0	0	7,96	0	8,51	2,77	4,62	3,41	0,01	0,16
5 agosto, 2014	SW8	1,56	91	6,16	19,93	0	0	6,19	0	4,01	1	12,03	10,62	0,2	0,02
1 setembro, 2014	SW8	1,64	96	4,73	25,17	0	7,55	7,25	0	4,74	2,26	14,65	9,75	0,04	0
3 outubro, 2014	SW8	1,12	71	0	15,13	0	6,26	4,86	0	0,69	1,12	13,03	9,13	0	0
31 outubro, 2014	SW8	2,84	87	4	15,94	0	5,02	12,55	0	3,08	0,85	21,26	17,74	0,14	0
8 dezembro, 2014	SW8	2,92	84	0	18,21	0	0	10,61	0	1,46	1,09	14,15	12,49	0,19	0,04
6 janeiro, 2015	SW8	2,08	69	0	22,74	0	8,91	8,84	0	1,46	0,95	12,15	10,82	0,02	0
4 fevereiro, 2015	SW8	1,94	72	1,24	16,99	0	8,48	8,57	0	2,35	1,29	14,15	10,97	0,06	0
3 março, 2015	SW8	2,05	68	0	19,22	0	0	7,78	0	1,22	0,88	10,87	8,72	0,2	0,03
5 agosto, 2014	SW9	2,61	136	3,48	5,62	0	0	10,96	0	25,03	10,48	3,61	2,17	0,11	0
2 setembro, 2014	SW9	0,43	139	2,26	5,14	0	6,42	1,06	0	21,42	13,71	3,82	0,93	0,05	0
3 outubro, 2014	SW9	1,14	130	0	5,43	0	0	5,04	0	20,01	13,35	4,66	2,12	0	0
8 dezembro, 2014	SW9	6,3	125	0	5,69	0,02	0	27,85	0	18,47	11,18	4,71	2,91	0,11	0

6 janeiro, 2015	SW9	6,33	109	0	10,97	0	0	27,85	0	13,73	8,99	4,36	4,89	0,09	0
5 fevereiro, 2015	SW9	4,23	154	0	5,42	0	0	18,21	0,07	17,74	13,44	4,82	8,54	0,37	0
2 março, 2015	SW9	7,24	104	0	4,94	0	0	29,61	0	11,91	8,68	4,39	4,46	0,07	0
5 agosto, 2014	SW10	2,56	73	13,71	3,82	0	0	11,32	0	12,76	2,6	3,93	4,2	0	0
2 setembro, 2014	SW10	2,96	69	11,16	3,74	0	0	13,08	0	10,94	2,82	4,23	3,18	0,03	0
14 novembro, 2014	SW10	4,21	47	8,34	2,24	0,02	0	17,86	0	7,45	2,11	4,66	3,43	0,23	0
8 dezembro, 2014	SW10	3,28	38	0	1,55	0	0	13,44	0	5,47	0,75	4,29	2,82	0,06	0
5 fevereiro, 2015	SW10	4,96	61	0	6,52	0,05	0	21,92	0	6,8	3,6	4,94	6,35	0,07	0
2 março, 2015	SW10	4,8	175	0	3,58	0	0	21,22	0	7,37	3,74	4,49	26,2	0,07	0
2 setembro, 2014	SW11	2,76	170	6,21	16,7	0	12,68	12,2	0	28,27	6,76	11,34	7,38	0,06	0
3 outubro, 2014	SW11	2,7	130	0	12,53	0	11,93	10,96	0	11,99	8,63	12,51	9,27	0,43	0
31 outubro, 2014	SW11	1,88	79	2,96	12,49	0	11,82	8,31	0	4,82	1,7	18,21	11,2	0,04	0
6 janeiro, 2015	SW11	4,28	88	0	21,13	0	9,7	15,74	0	3,65	5,11	12,27	9,38	0,05	0
5 fevereiro, 2015	SW11	4,73	144	0	17,36	0	3,55	20,33	0	11,1	8,63	13,63	26,3	0,5	0
2 março, 2015	SW11	3,69	98	0	14,93	0	14,15	15,74	0	4,66	4,59	12,01	8,43	0,08	0
1 setembro, 2014	SW12	0,45	83	4,92	3,15	0	0	1,81	0,13	10,94	5,86	0,93	9,6	0,16	0
2 setembro, 2014	SW13	3,81	85	4,74	11,42	0	0	16,27	0	4,82	4,06	7,87	7,11	0,05	0,02
3 outubro, 2014	SW13	3,68	79	0	11,06	0	0	16,27	0	4,01	4,08	8,91	7,93	0	0
14 novembro, 2014	SW13	4,16	57	5,13	7,84	0,1	0	18,39	0	5,55	20,25	7,35	7,35	0,14	0,03
8 dezembro, 2014	SW13	2,57	47	0	6,94	0,04	0	10,43	0	3,4	1,7	6,21	6,27	0,31	0,04
6 janeiro, 2015	SW13	1,72	38	0	11,5	0	0	7,6	0	2,55	1,58	5,78	5,73	0,04	0
4 fevereiro, 2015	SW13	1,3	35	3,24	5,47	0,11	0	5,39	0	2,84	1,46	5,46	5,68	0,04	0
2 março, 2015	SW13	1,13	35	0	5,43	0	0	4,07	0,03	2,47	1,85	4,8	4,29	0,18	0,05
3 outubro, 2014	SW14	1,2	55	0	5	0	0	5,3	0	10,29	42,71	9,11	1,77	0	0
31 outubro, 2014	SW14	1,84	58	6,44	4,07	0	0	8,13	0	9,15	1,22	11,94	3,49	0,29	0
5 dezembro, 2014	SW14	1,98	55	0	4,03	0,52	0	6,9	0	8,02	2,07	6,93	1,55	0,11	0,01
5 janeiro, 2015	SW14	2,46	41	0	14,85	0	0	7,25	0	6,08	0,75	8,17	1,91	0	0
4 fevereiro, 2015	SW14	1,29	49	2,77	5,47	0,1	0	5,08	0	7,9	2,07	9,13	2,33	0,06	0
2 março, 2015	SW14	1,79	41	0	4,78	0	0	6,36	0	4,25	1,22	7,86	1,12	0,13	0
3 outubro, 2014	SW15	3,24	182	0	11,91	0	0	13,44	0	25,27	17,82	6,03	7,34	0	0
14 novembro, 2014	SW15	2,94	124	4,84	9,39	0,1	11,48	12,73	0,07	20,25	9,36	5,09	6,14	0,14	0,02
8 dezembro, 2014	SW15	2,24	156	0	10,68	0,01	14,26	8,66	0,26	23,73	14,49	5,49	6,6	0,05	0,06
6 janeiro, 2015	SW15	3,27	112	0	15,25	0	9,85	13,79	0,03	12,68	9,58	5,83	7	0,05	0
3 março, 2015	SW15	2,38	88	0	2,82	0,22	15,2	7,96	0	9,84	6,69	4,78	5,36	0,47	0

\*ND: nível dinâmico (m); EC: condutividade elétrica (mS/cm), DT: dureza total; N: nitrogênio; STD: sólidos totais dissolvidos.

TABELA 4 RESULTADOS PARA FÍSICO-QUÍMICA EM AMOSTRAS DE ÁGUA DOS POÇOS PROFUNDOS (MG L<sup>-1</sup>).

Data	Poço	ND (m)*	Turbidez (NTU)	Cor (UT)	CE* (mS/cm)	pH	Alcalinidade total	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	DT*	Acidez	CO <sub>2</sub>	N* Kjeldahl	N* amoniacal
12 setembro, 2014	DW16	10,46	1,00	0,00	327,00	7,42	169,20	206,42	140,37	8,70	7,65	0,08	0,03
3 novembro, 2014	DW16	12,30	5,00	0,30	336,00	7,32	152,40	185,93	171,37	10,85	9,55	0,00	0,00
23 março, 2015	DW16	12,18	1,00	0,00	329,00	7,55	172,13	210,00	183,74	9,29	8,17	0,17	0,00
12 setembro, 2014	DWB	3,63	3,00	0,00	462,00	7,29	234,50	286,09	249,88	9,29	8,17	0,10	0,03
3 novembro, 2014	DWB	3,41	6,00	0,00	485,00	7,11	207,00	252,54	256,61	11,05	9,72	0,00	0,00
23 março, 2015	DWB	2,55	0,00	0,00	461,00	7,47	233,60	285,00	251,26	12,42	10,93	0,51	0,02
12 setembro, 2014	DW5	10,86	7,00	0,00	250,00	7,55	132,60	161,77	126,18	4,49	3,95	0,16	0,03
3 novembro, 2014	DW5	10,27	6,00	0,20	262,00	7,34	110,90	135,30	133,06	7,92	6,97	0,00	0,00
23 março, 2015	DW5	8,73	0,00	0,00	254,00	7,63	128,68	157,00	145,33	9,48	8,35	0,18	0,01
12 setembro, 2014	DW4	18,60	6,00	0,00	283,00	7,48	155,40	189,59	153,56	4,79	4,21	0,11	0,03
3 novembro, 2014	DW4	18,18	6,00	0,80	292,00	7,43	129,50	157,99	151,47	8,99	7,91	0,00	0,05
23 março, 2015	DW4	16,90	0,00	0,00	293,00	7,77	158,60	193,50	169,59	6,35	5,59	0,08	0,07
12 setembro, 2014	DW3	11,59	5,00	0,00	245,00	7,64	133,90	163,36	131,94	2,15	1,89	0,10	0,03
3 novembro, 2014	DW3	11,09	5,00	0,30	255,00	7,51	152,40	185,93	131,67	8,30	7,31	0,00	0,00
23 março, 2015	DW3	9,40	0,00	0,00	252,00	7,84	135,24	165,00	149,59	6,45	5,68	0,11	0,01
3 novembro, 2014	DW3E	37,97	6,00	0,40	394,00	7,35	167,70	204,59	210,08	9,97	8,77	0,00	0,04
23 março, 2015	DW3E	34,58	0,00	0,00	392,00	7,64	199,18	243,00	213,64	8,99	7,91	0,13	0,09

\*ND: nível dinâmico (m); EC: condutividade elétrica (mS/cm), DT: dureza total; N: nitrogênio; STD: sólidos totais dissolvidos.

Data	Poço	N* orgânico	N* total	STD*	SiO <sub>2</sub> D*	Cl <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K	Fe total	Mn
12 setembro, 2014	DW16	0,05	0,98	213,00	7,87	2,39	0,00	0,00	3,98	0,00	36,73	12,35	10,90	1,14	0,00	0,00
3 novembro, 2014	DW16		0,77	218,00	9,24	1,53	0,00	0,00	3,40	0,00	34,30	21,49	7,83	0,86	0,00	0,00
23 março, 2015	DW16	0,17	1,67	214,00	8,95	3,74	0,00	0,00	6,63	0,00	38,27	22,15	6,51	0,64	0,00	0,00
12 setembro, 2014	DWB	0,08	2,02	300,00	5,77	4,63	0,94	0,00	8,49	0,00	54,35	28,61	9,62	1,25	0,00	0,00
3 novembro, 2014	DWB		4,04	315,00	6,06	4,02	0,13	0,00	17,86	0,00	29,61	45,24	9,27	1,86	0,01	0,00
23 março, 2015	DWB	0,49	4,51	300,00	6,75	6,54	0,71	0,00	17,68	0,00	54,51	28,98	7,16	1,02	0,00	0,00
12 setembro, 2014	DW5	0,13	0,54	163,00	0,00	2,19	0,00	0,00	1,68	0,00	26,20	15,19	5,85	1,95	0,00	0,00
3 novembro, 2014	DW5		0,49	170,00	10,39	1,01	0,00	0,00	2,17	0,00	29,00	15,27	4,65	3,06	0,08	0,00
23 março, 2015	DW5	0,17	0,93	165,00	10,29	2,49	0,12	0,00	3,32	0,00	30,74	17,24	3,73	1,89	0,00	0,00
12 setembro, 2014	DW4	0,08	0,39	184,00	0,00	2,29	0,00	0,00	1,24	0,00	28,96	20,15	4,38	1,34	0,00	0,00
3 novembro, 2014	DW4		0,35	190,00	11,50	1,44	0,00	0,00	1,55	0,00	31,59	18,23	5,33	2,57	0,01	0,00
23 março, 2015	DW4	0,01	0,62	190,00	11,03	2,80	0,21	0,00	2,39	0,00	32,64	22,05	4,59	1,71	0,00	0,00
12 setembro, 2014	DW3	0,07	0,46	159,00	6,74	2,15	0,00	0,00	1,59	0,00	25,19	17,21	4,38	1,34	0,00	0,00

3 novembro, 2014	DW3		0,64	166,00	7,22	0,96	0,00	0,00	2,83	0,00	29,25	14,78	3,88	1,53	0,04	0,00
23 março, 2015	DW3	0,10	0,74	164,00	7,99	2,85	0,00	0,00	2,78	0,00	27,70	20,10	3,45	1,18	0,00	0,00
3 novembro, 2014	DW3E		1,80	256,00	7,19	2,11	0,00	0,00	7,96	0,00	64,72	12,74	5,85	2,29	0,08	
23 março, 2015	DW3E	0,04	2,03	255,00	8,47	3,53	0,01	0,00	8,40	0,00	46,45	24,58	4,29	0,99	0,00	0,00

\*ND: nível dinâmico (m); EC: condutividade elétrica (mS/cm), DT: dureza total; N: nitrogênio; STD: sólidos totais dissolvidos.