

## OCORRÊNCIA DE $\text{NO}_3^-$ E ATRAZINA EM UM AQUÍFERO CÁRSTICO NO PARANÁ, BRASIL

*Aluana Ariane Schleder<sup>1\*</sup>; Lucilia Maria Parron Vargas<sup>2</sup>; Sandro Froehner<sup>3</sup>; Ernani Francisco da Rosa Filho<sup>1</sup>.*

**Resumo-** A vulnerabilidade de aquíferos do tipo cársticos à contaminação por atividades agropecuárias ocorre em função de sua estrutura geomorfológica. O objetivo deste estudo foi avaliar a ocorrência de nitrato, bactérias 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 Iguazu/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, de  $\text{NO}_3^-$  e de atrazina na água. A concentração de  $\text{NO}_3^-$  nos poços rasos variou 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 atrazina foi detectada em 5 poços rasos e 4 profundos. Propriedades físico-químicas da atrazina, assim como, as fraturas do aquífero cárstico e alta condutividade hidráulica podem ser consideradas como fatores determinantes no destino deste pesticida.

**Palavras-Chave** – águas subterrâneas, pesticidas, poços rasos, poços profundos, agricultura.

## OCCURRENCE OF $\text{NO}_3^-$ , COLIFORM AND ATRAZINE IN A KARST AQUIFER IN PARANA, BRAZIL

**Abstract** – The vulnerability of karst aquifers to contamination by agrochemicals compounds was studied. Such contamination occurs due to its geomorphological structure. Despite the fact, 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 and atrazine in shallow and deep wells in the karst aquifer in Paraná State, which is 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 Colombo region, Paraná, Brazil. The sampling campaigns were carried out between 2014 and 2015 in fifteen shallow wells and seven deep wells. Nitrate 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  $17,86 \text{ mg L}^{-1}$ . 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

<sup>1\*</sup>Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal do Paraná,\* e-mail: [aluana.schleder@gmail.com](mailto:aluana.schleder@gmail.com)

<sup>2</sup> Pesquisadora da Empresa Embrapa Florestas, e-mail: [lucilia.parron@embrapa.br](mailto:lucilia.parron@embrapa.br)

<sup>3</sup> Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Paraná, e-mail: [froehner@ufpr.br](mailto:froehner@ufpr.br)

<sup>1</sup> Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, e-mail: [ernani@ufpr.br](mailto:ernani@ufpr.br)

## INTRODUÇÃO

Os aquíferos cársticos são caracterizados por alta vulnerabilidade decorrente da sua estrutura morfológica (Hatoum 2007). Detêm grande importância no abastecimento público, sendo fonte de água potável para aproximadamente 25% da população mundial (Goldscheiber 2005). Grandes centros urbanos da Europa como Bristol, Londres, Paris e Viena são totalmente dependentes desses aquíferos (Ford & Williams 2007).

O termo “Karst”, significa áreas de rochas calcárias, onde formações como cavernas, dolinas, imensos rios subterrâneos são formados pela dissolução natural (Mineropar 2001). O processo de carstificação se inicia pela combinação de água da chuva ou de água superficial com o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) da atmosfera ou do solo. O resultado é uma água rica em ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) que promove a dissolução do carbonato das rochas calcárias (Ford & Williams 2007).

Os processos de formação de aquíferos cársticos 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 região metropolitana de Curitiba é abastecida de produtos hortifrutigranjeiros, pela área rural de Colombo, PR. Como essa área ocorre em aquífero cárstico, a realidade aponta para o problema da potencial contaminação de suas águas subterrâneas por agroquímicos. Aquíferos são, em muitos lugares, quando não a única, a principal fonte de água potável para consumo humano e irrigação.

O nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) está presente na composição dos fertilizantes NPK e ureia. Após sua aplicação no solo, parte é absorvida pelas plantas, parte é perdida para a atmosfera por amonificação e desnitrificação e parte é deslocada por lixiviação (vertical) ou escoamento superficial (horizontal).

Os herbicidas são os pesticidas orgânicos sintéticos mais utilizados na agricultura e entre eles, se destaca a atrazina, 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 e sorgo (Velisek *et al.* 2012). A atrazina é o segundo pesticida mais consumido na região metropolitana de Curitiba (ADAPAR, 2015). A atrazina é moderadamente solúvel na água ( $S_w$  de  $33 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $K_{oc}$  de  $100 \text{ mL}^{-1}$ ) e o deslocamento no solo é limitado pela adsorção à certos colóides constituintes da matéria orgânica do solo (EPA 2006). Os metabólitos dos pesticidas tendem a ser mais tóxicos do que o seu composto de origem, e relativamente mais estáveis e persistentes no ambiente (Pucarevic *et al.* 2002).

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

## MÉTODOS E MATERIAIS

### Amostragem

O plano de amostragem consistiu na coleta mensal de água para análise de nitrato, coliformes totais e fecais, no período de 9 meses (julho/2014 a março/2015). Os poços estão localizados nas zonas agrícolas de Colombo, PR (Figura 1).

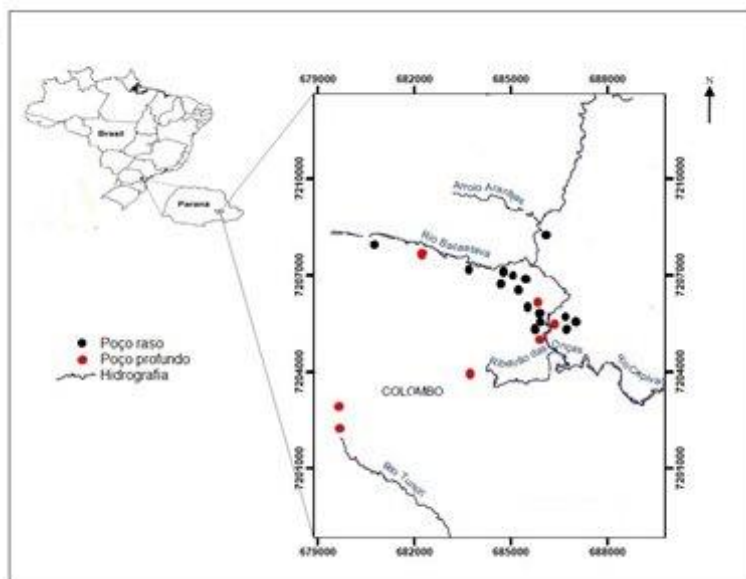


Figure 1 Localização dos poços de monitoramento no aquífero cárstico da formação Capiru do Grupo Açungui, Colombo, PR.

São quinze poços rasos (SW1, SW2, SW3, SW4, SW5, SW6, SW7, SW8, SW9, SW10, SW11, SW12, SW13, SW14, SW15), cujas profundidades variam entre 2 a 12 m e sete poços tubulares profundos (DWF, DW3, DW4, DW5, DW3E, DW16, DWB), cujas profundidades variam entre 48 a 300 m. A atrazina foi analisada em uma única amostragem, em setembro de 2015, 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).

## Nitrato

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 estatística dos resultados de  $\text{NO}_3^-$ , foi realizada por análises de desvios, que é uma generalização da ANOVA aplicada em modelos lineares generalizados. 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%.

## Atrazina

A atrazina foi analisada segundo o procedimento de Lacorte *et al.* (2000) que consiste na extração com acetato de etila e posterior diluição para quantificação em Cromatógrafo Gasoso acoplado à Espectrômetro de Massa (Varian CG e MS 220).

Foram preparadas soluções de atrazina padrão (99% de pureza, Sigma-Aldrich, Missouri, EUA)  $3 \mu\text{g L}^{-1}$  e de Colestanol como padrão interno (Sigma Chemical Company, St. Louis, EUA)  $10 \text{ mg mL}^{-1}$  em acetato de etila, mantidas em  $-4 \text{ }^\circ\text{C}$ . Também foram preparadas 5 amostras de branco com água mineral natural (Serra da Graciosa).

A avaliação da concentração de atrazina nas amostras foi realizada através do íon m/z 200 no tempo de retenção 29,7 min a partir da razão entre as áreas da atrazina e a do padrão interno colestano, identificado através do íon m/z 217 no tempo de retenção 59,3 min de acordo com a equação abaixo:

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

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Ocorrência de nitrato

A distribuição temporal e frequência do nitrato nos poços rasos e profundos (concentração x meses de amostragens) são mostradas na Figura 3. A concentração de nitrato nos poços rasos foi mais alta em janeiro, fevereiro e março de 2015, enquanto que nos poços profundos, foi mais alta somente em março de 2015. O período de janeiro a março é o mais chuvoso na região; a maior intensidade de chuvas, por consequência, maior aumento de recarga no aquífero pode ter contribuído para valores mais altos de atrazina neste período. Houve diferença 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) que é de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  ou  $11 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{N-NO}_3^-$ .

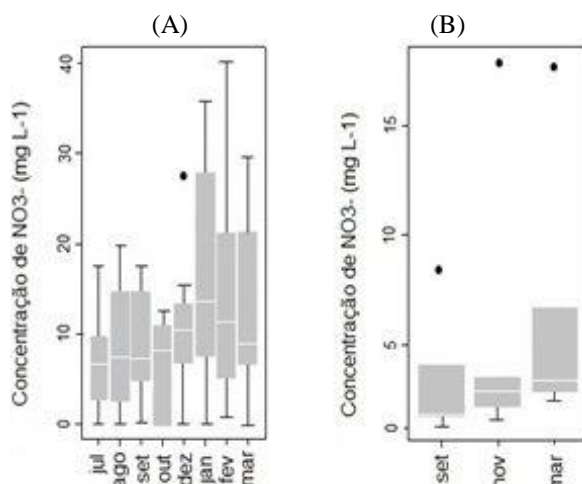


Figure 2 Concentrações médias de nitrato nos poços rasos (A) e profundos (B) de julho de 2014 a março de 2015. Pontos pretos representam valores extremos.

Nos poços rasos o valor máximo, considerando o desvio padrão, foi  $40,22 \text{ mg L}^{-1}$ , e o mínimo foi  $0,14 \text{ mg L}^{-1}$ , próximo ao limite de detecção do método utilizado. Nos poços profundos o valor máximo foi  $17,86 \text{ mg L}^{-1}$  e o mínimo  $1,24 \text{ mg L}^{-1}$ . Os valores extremos foram pouco representativos em comparação à média dos valores absolutos (Figura 3).

A projeção espacial das concentrações médias de nitrato (Figura 4) representa a composição de todas as amostras de água dos poços rasos. Ela mostra que os recursos hídricos subterrâneos do aquífero cárstico estão vulneráveis à contaminação por nitrato.

A Figura 4 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 de água dos poços rasos, 11 apresentaram concentrações de nitrato entre 20 a  $40 \text{ mg L}^{-1}$  e 80 amostras apresentaram valores abaixo de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . Nos poços SW13, SW14 e SW15 a concentração de nitrato variou entre 10 e  $12 \text{ mg L}^{-1}$ , embora, estejam localizados próximos aos poços

de maior concentração. As maiores concentrações foram detectadas nos poços à margem do rio Capivari: SW1 (40,22 mg L<sup>-1</sup>); SW2 (35,36 mg L<sup>-1</sup>) e do rio Bacaetava SW9 (29,61 mg L<sup>-1</sup>) indicando contaminação antrópica.

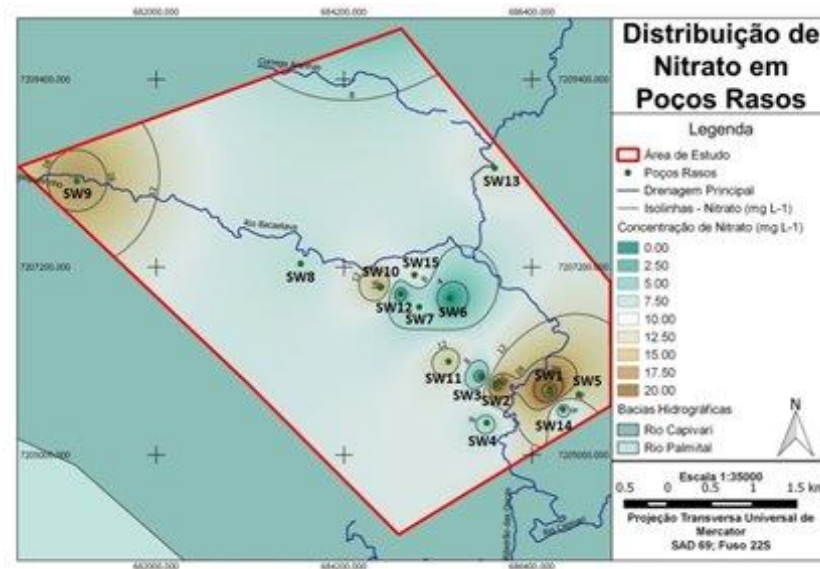


Figure 3 Mapa de distribuição de nitrato nos poços rasos. A área experimental está representada pelo contorno em vermelho.

Das amostras dos poços profundos, 15 indicaram ausência de nitrato ou valores abaixo do limite de detecção do equipamento, 8 amostras mostraram concentração entre 5 e 10 mg L<sup>-1</sup> e em duas, valores acima de 17 mg L<sup>-1</sup>. Nesses poços, a concentração de nitrato segue a ordem: DWB, próximo ao rio Bacaetava (17,86 mg L<sup>-1</sup>), DW3E, próximo ao centro de Colombo é (8,18 mg L<sup>-1</sup>), 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>) e DW4, na várzea do rio Capivari (2,39 mg L<sup>-1</sup>).

O nitrato, quando em excesso, tende a percolar no solo com a água da chuva ou água da irrigação e, portanto, contaminar a água subterrânea (Jalali 2005). Esse comportamento ocorre devido à estrutura iônica do nitrato. Em contato com as partículas do solo, onde predominam cargas negativas, não ocorre atração eletrostática, e por consequência, a lixiviação é facilitada, favorecendo ao longo do tempo o aumento da sua concentração na água subterrânea (Hillebrand *et al.* 2014).

A maior parte do abastecimento público da região estudada provém da captação de água de aquíferos, pelo bombeamento de poços profundos. Para Bouman *et al.* (2002) a localização de poços rasos e profundos em áreas de agricultura intensiva justificam a detecção do nitrato na água. A Agência Ambiental Europeia considera que a agricultura contribui com 50 a 80% do total da carga de nitrato na água subterrânea (EEA, 2005). A literatura mostra que, em escala global, aquíferos cársticos apresentam maior concentração de nitrato comparado com outros aquíferos (Mahler *et al.* 2008). Isso decorre da associação entre geologia e 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. Nos poços com profundidade maior que 48 metros, a concentração de nitrato foi menor que nos poços rasos com profundidade menor que 20 metros. Processos de desnitrificação podem justificar esses valores. A redução ou ausência da concentração de nitrato com o tempo pode ser um indicador de processos microbiológicos, acompanhados pelo aumento da concentração de N<sub>2</sub>.

## Ocorrência de Atrazina

As maiores áreas identificadas dos picos cromatográficos nos poços rasos foram encontradas em SW11, SW6, SW9, SW1, SW8 (Figura 5), e nos poços profundos em DW3, DW4, DW5, DWB (Figura 6). Nos poços SW2, SW3, SW10, SW13, SW14, SW15, DWF, DW3E e DW16, não foram detectados picos cromatográficos da atrazina ou as concentrações estavam abaixo do limite de detecção do método.

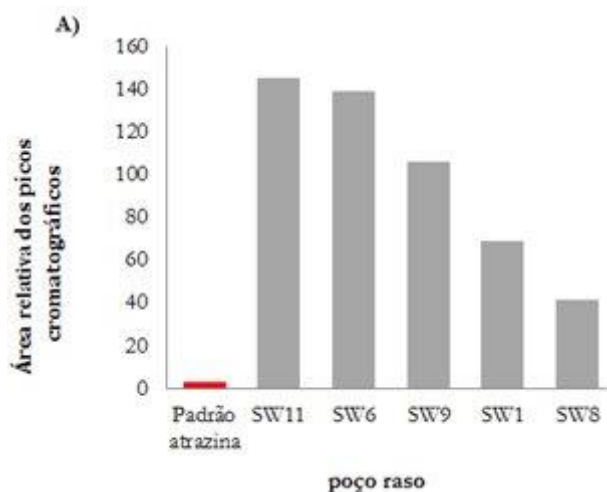


Figure 4 Áreas relativas dos picos cromatográficos da atrazina nos poços rasos.

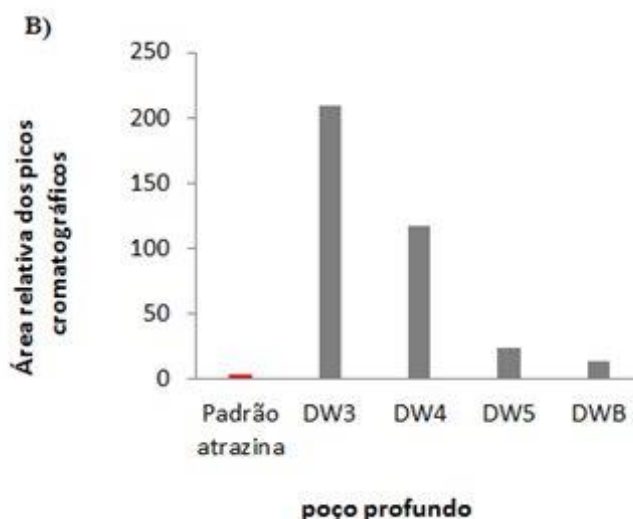


Figure 5 Áreas relativas dos picos cromatográficos da atrazina nos poços profundos.

Dos sete poços profundos monitorados, quatro apresentaram picos cromatográficos da atrazina com áreas relativas (DW3, DW4, DW5 e DWB). Dos onze poços rasos, 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 que é de  $3 \mu\text{g L}^{-1}$  (EPA 2009).

As propriedades físico-químicas da atrazina, como baixa adsorção à matéria orgânica do solo, alto potencial de lixiviação no solo e longo tempo de meia-vida na água (Mahler *et al.* 2008),

associadas à geomorfologia do aquífero cárstico, caracterizada por conexões entre fraturas com alta condutividade hidráulica entre elas, contribuem para a contaminação da água subterrânea. 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 (Reh *et al.* 2013).

## CONCLUSÕES

As concentrações de  $\text{NO}_3^-$  em todos os poços estão abaixo dos valores máximos permitidos pela WHO ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ). Foram encontrados valores mais elevados nos poços rasos do que nos poços profundos, indicando contaminação por fertilizantes, esgoto doméstico ou uso de esterco como adubo.

A distribuição da atrazina e as concentrações de  $\text{NO}_3^-$  nos poços rasos e profundos apresentam correlação positiva uma vez que, ambos são utilizados na agricultura.

A constituição geomorfológica do aquífero cárstico, tais como fraturas, condutos nas rochas calcárias podem estar associada à presença de atrazina em poços profundos uma vez que, as fraturas facilitam o transporte direto do pesticida para águas mais profundas.

## AGRADECIMENTOS

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos, à Embrapa Florestas e ao Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas (LPH) da Universidade Federal do Paraná pelo apoio técnico.

## REFERENCIAS

ADAPAR - AGÊNCIA DE DEFESA AGROPECUÁRIA DO PARANÁ. (2015). Sistema de monitoramento do comércio de agrotóxicos do Estado do Paraná (SIAGRO). Disponível em: <[http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/GSV/Agrotoxicos/.../dados\\_siagro.xls](http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/GSV/Agrotoxicos/.../dados_siagro.xls)>. Acesso em: 5 de maio de 2017.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. (2012). Standard methods for the examination of water and wastewater. 22<sup>o</sup> ed. Washington, D. C.

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*. v. 92, pp.185-199.

EEA - EUROPEAN ENVIRONMENTAL AGENCY. (2005). Source apportionment of nitrogen and phosphorus inputs into the aquatic environment. Report European Environmental Agency, Copenhagen, Denmark, v. 48, n.7 p. 2005. Disponível em: <[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)>. Acesso em: 01 de maio de 2017.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (2009). National Primary Drinking Water Contaminants. United States Environmental Protection Agency 816-F-09-004. 2009. <<https://www.epa.gov/dwregdev/drinking-water-regulations-and-contaminants#List>>. Acesso em 20 de maio de 2017.

EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (2006). Technical Factsheet on: Atrazine. United States Environmental Protection Agency, 2006. <<http://www.epa.gov/OGWDW/dwh/t-soc/atrazine.html>>. Acesso em 9 maio de 2017.

FORD, D., WILLIAMS, P. W. (2007). Karst geomorphology and hidrology. London, Chapman-Hall. pp. 601.

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

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

HATOUM, T. (2007). Support to the agricultural census. Lebanon: FAO.

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*. v. 482-483, pp. 193-200.

JALALI, M. (2005). Nitrates leaching from agricultural land in Hamadan, western Iran. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. v. 110, pp. 210-218.

LACORTE, S., GUIFFARD, I., FRAISSE, 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, pp. 1430-1440.

MAHLER, B. J., MASSEI, N. Anthropogenic contaminants as tracers in an urbanizing karst aquifer (2007). *Journal of Contaminant Hydrology*. v. 91, pp. 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*. v. 98, pp. 36-49.

MINEROPAR. Projeto Calcário: distrito mineiro de Capiru. (2001). Curitiba: SEIT, 1.CD.CD-ROOM.

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

REH, R., LICHA, T., GEYER, T., NÖDLER, K., SAUTER, M. (2013). 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, pp. 438-45.

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

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. n. 02, pp. 79-86.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for Drinking Water Quality. (2011), 4<sup>o</sup> ed. Geneva.