

ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NA AVALIAÇÃO DE RISCOS AMBIENTAIS E DE SAÚDE EM CANANÉIA, IGUAPE E ILHA COMPRIDA (SP)

De Jesus, S.C.¹; Oliveira, J.¹; Braga, E. S.²

¹ Laboratório de Radiometria Ambiental - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN - São Paulo
e-mail: lolivei@ipen.br

² Laboratório de Nutrientes, Micronutrientes e Traços nos Oceanos - Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo

RESUMO

Este estudo mostra parâmetros de qualidade da água acrescidos da atividade dos isótopos naturais de Ra em águas subterrâneas coletadas nas cidades do entorno do complexo estuarino-lagunar de Cananéia-Iguape (SP) nas estações seca e chuvosa (2009 – 2010) e seu uso como ferramenta na avaliação da qualidade ambiental e riscos à saúde.

INTRODUÇÃO

As águas subterrâneas constituem um elemento ambiental muito sensível às alterações no meio. Uma vez modificadas suas condições naturais, a dinâmica do fluxo subterrâneo torna bastante fácil a disseminação de vários constituintes, incluindo aqueles considerados tóxicos no ponto de vista ambiental para os corpos receptores aquáticos. Desta maneira, é fundamental o conhecimento das condicionantes naturais do fluxo subterrâneo, incluindo materiais (solos e rochas), propriedades hidráulicas e estruturais. Ao longo do seu trajeto no ambiente, a composição química original das águas é modificada em função do contato com materiais de diversas tipologias, tanto em decorrência de eventos naturais, quanto àqueles induzidos pela ação humana, dentre os quais pode se citar a erosão, a mineração e a agricultura. Em virtude destas transformações, algumas fontes de água podem incorporar em sua composição concentrações demasiadamente aumentadas de metais tóxicos e pesticidas. As relações que se estabelecem entre a água subterrânea, o substrato através do qual ela percola e as águas de superfície receptoras são de grande importância ambiental. Excetuando-se alguns poucos locais (Burnett *et al.*, 2003; Burnett *et al.*, 2006; Burnett *et al.*, 2008; Moore & Oliveira, 2008) aonde essas estimativas já foram realizadas, não existem dados disponíveis na literatura referentes a este assunto ao longo da maior parte das regiões costeiras do mundo (UNESCO, 2004; IAEA, 2008). A partir da descarga de águas subterrâneas, (cuja sigla em inglês é "SGD" e significa "Submarine Groundwater Discharge") (UNESCO, 2004) várias substâncias dissolvidas podem ser transportadas para águas superficiais. Deste modo, esgotos domésticos, efluentes industriais e outros rejeitos solúveis que percolam um dado aquífero podem eventualmente atingir e contaminar as águas costeiras. O impacto ecológico destas descargas em águas costeiras dependerá das concentrações dos poluentes originalmente dissolvidos e das vias de infiltração destas plumas de contaminação (Bokuniewicz *et al.*, 2003).

Os isótopos de Ra têm características peculiares, que lhes permitem ser aplicados em estudos da SGD, uma vez que apresentam concentrações elevadas nas águas subterrâneas e baixa reatividade no ambiente marinho. Em um cenário simples, conhecendo-se os inventários das concentrações de Ra na região de interesse, pode-se identificar e integrar a entrada de água subterrânea em uma grande área. Para transformar a distribuição dos isótopos de Ra em um fluxo de águas subterrâneas, é preciso também determinar as concentrações destes isótopos na água subterrânea do local e a taxa de mistura das águas costeiras. Quando se assume a hipótese de que o sistema estudado está em balanço (estado estacionário), a taxa na qual os isótopos de Ra são removidos por mistura costa a fora deve ser igual à taxa na qual eles estão sendo adicionados próximo da costa. Deste modo, medindo-se os termos envolvidos neste balanço de massas, pode-se quantificar o fluxo de águas subterrâneas. Ao se detectar qualquer sinal anômalo da atividade de Ra nas águas costeiras, pode-se localizar um sítio de descarga submarino, aonde o excesso da concentração de Ra deve ser proveniente do aquífero fluindo livremente em contato com o fundo do mar.

Avaliar os fluxos via água subterrânea de espécies químicas reativas é um grande desafio para os estudos realizados em diferentes áreas de conhecimento. Vários trabalhos oceanográficos e hidrológicos negligenciaram no passado a contribuição desse fluxo para os balanços de massas na zona costeira, devido à dificuldade inerente a sua medida.

Somente na última década reconheceu-se cientificamente que, em alguns casos, a descarga de águas subterrâneas pode ser relevante quanto ao seu volume e a sua composição química.

Estimativas da descarga de águas subterrâneas variam amplamente ao redor do mundo, com alguns fluxos correspondendo a 10% do volume total descarregado no mar pelos rios (UNESCO, 2004).

Este trabalho mostra a qualidade da água subterrânea obtida em vários poços localizados na região costeira sul de São Paulo com base em alguns parâmetros tradicionais e contando com importante ferramenta isotópica.

MATERIAIS E MÉTODOS

A região de estudo abrange as cidades de Cananéia, Iguape e Ilha Comprida (SP) que se localizam junto ao complexo estuarino-lagunar de Cananéia e Iguape, no litoral sul de São Paulo. Este complexo é reconhecido pela UNESCO como parte da Reserva da Biosfera, devido à sua importância enquanto meio ambiente natural e de culturas tradicionais.

Foram analisados parâmetros físicos, físico-químicos e químicos da coluna d'água, na superfície e no fundo. A temperatura e a salinidade foram obtidas com o lançamento de garrafa de Nansen-Hydrobios. A água para análise de nutrientes foi coletada com amostrador van Dorn e filtrada utilizando-se filtros GF/F Whatman, com porosidade nominal de 0,45 μm . O filtrado foi acondicionado em frascos de polietileno e armazenado a -20°C até o momento da análise.

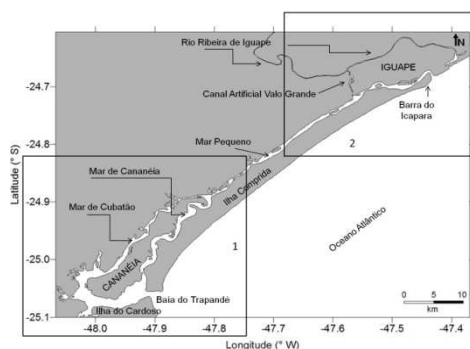


Fig. 1: Localização das duas regiões onde as águas de poços foram amostradas: Cananéia (1) e Iguape (2).

Em Cananéia, as amostras de águas subterrâneas foram tomadas nos seguintes pontos: 2 pontos localizados no centro da cidade (Poço 1 e Poço 2), e 5 pontos no conjunto Agro Solar (Poços 3 a 7). As amostras coletadas na Ilha Comprida foram tomadas nos seguintes pontos: 1 ponto próximo Hotel Inter Mares (Poço 8), 1 ponto no Hotel Inter Mares (Poço 9), 1 ponto no posto de saúde (Poço 10), 2 pontos às margens da praia de Ilha Comprida (Poços 10 a 12) e um ponto próximo a balsa, às margens do estuário de Cananéia (Poço 13).

As amostras tomadas na cidade de Iguape seguem os seguintes pontos: 2 pontos no centro da cidade de Iguape (Poço 14 e 15) e 3 pontos no bairro de Morrete, às margens do Rio Ribeira de Iguape (Poço 17 a 18). Em 2010, repetiu-se a amostragem de águas subterrâneas novamente nas mesmas localidades acima em Abril e Maio.

A temperatura da água *in situ* foi medida com termômetros. A salinidade foi determinada em salinômetro indutivo da marca Beckman, segundo Grasshoff *et al.* (1999). O pH foi determinado com o auxílio de pHmetro Orion. As determinações de nitrito, nitrato, fosfato e silicato seguiram o método descrito em Tréguer & Le Corre (1975), com modificações de Braga (1997) e Grasshoff *et al.*, (1998). Material e suspensão e material orgânico em suspensão foram determinados pelo método proposto por Strickland & Parsons (1968).

Os isótopos de Ra foram extraídos de cerca de 20 L das amostras de água subterrâneas e superficiais, pela sua pré-concentração em um trocador catiônico, preparado no laboratório, as fibras de acrílico impregnadas com dióxido de manganês. Este método tem sido amplamente empregado na extração de radionuclídeos naturais em amostras de água. As colunas de fibras de acrílico-MnO₂ apresentam uma eficiência de extração relativamente alta para a remoção de Th, Pa, Ra e Ac, atingindo-se valores próximos a 100%, se o volume percolado for elevado. A eficiência de extração das fibras de acrílico-MnO₂ pode ser verificada experimentalmente, conectando-se duas colunas em série, A e B, durante a etapa de percolação da amostra de água e determinando-se as atividades presentes nas mesmas no final do procedimento. A determinação dos isótopos ²²³Ra e ²²⁴Ra foi realizada utilizando-se um sistema de coincidências atrasadas. O sistema foi desenvolvido por Rama & Moore (1996), e baseia-se na medida alfa dos isótopos de

radônio, ^{219}Rn e ^{220}Rn , e seus produtos de decaimento, que são arrastados para células de cintilação alfa com 1,1 L de volume, após a passagem de uma corrente de He gasoso por colunas contendo fibras de acrílico-MnO₂, nas quais os isótopos de Ra foram inicialmente concentrados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A baixa salinidade das águas dos poços amostrados indica que o processo de intrusão de água do mar no aquífero costeiro é mínimo. Os valores de pH foram sempre abaixo de 8 exceto em alguns pontos onde ocorreu maior influência de água marinha, como no poço 8 em Ilha Comprida e no poço 16 em Cananéia. Os valores de silicato foram muito altos em diversos pontos revelando a influência do tipo de solo, da erosão e transporte de material silicoso. O nitrato também foi bastante alto em vários poços mostrando influência de matéria orgânica e de fertilizantes, que poderia ser o caso do setor norte, apontando certo grau de contaminação. Os valores de amônio, embora baixos, junto com o nitrato revelam pontos de maior interferência antrópica.

As maiores razões de atividade $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ nas águas subterrâneas foram obtidas na Ilha Comprida. O poço 10 que apresentou maior valor de razão de atividade, se localiza às margens da praia de Ilha Comprida, indicando que na linha de costa há processos intensos de troca dos isótopos de Ra com os sedimentos inconsolidados e as águas em contato com os mesmos.

Quando se avaliam qualitativamente as diferenças entre o comportamento dos dois isótopos de Ra de meias-vidas longas, as concentrações de ^{226}Ra não apresentaram distribuição idêntica aquelas do ^{228}Ra . Isto demonstra um aporte negligenciável advectivo das águas intersticiais dos sedimentos e subterrâneas para o cenário de interesse. Os fluxos dominantes de elementos-traço, radionuclídeos e nutrientes tem suas maiores fontes centradas no compartimento fluvial, sedimentos e material em suspensão.

As concentrações de atividade de ^{226}Ra e ^{228}Ra determinadas nas águas subterrâneas da Planície Costeira do Litoral Sul do Estado de São Paulo (2009 – 2010) são da mesma ordem de grandeza daquelas determinadas no Litoral Norte (Burnett *et al.*, 2008; Moore & Oliveira, 2008; Sousa, 2008).

A partir dos valores máximos das concentrações de atividade de ^{226}Ra e de ^{228}Ra determinadas, as doses efetivas comprometidas potenciais recebidas pelos indivíduos do público que consomem estas águas foram estimadas. A determinação deste parâmetro é inédita para a região e tem por finalidades avaliar o atendimento à Portaria 518 do Ministério da Saúde (2004) que estabelece os limites de qualidade da água destinada ao consumo humano no Brasil. Estes cálculos consideraram a hipótese de consumo diário de 2L de água ao longo de um ano (Oliveira *et al.*, 2001). Os valores dos fatores de conversão de dose efetiva comprometida para o ^{226}Ra e o ^{228}Ra são respectivamente: $2,8 \times 10^{-7}$ Sv/ Bq e $6,6 \times 10^{-7}$ Sv/ Bq (ICRP 67, 1993).

Os resultados obtidos demonstram que as doses calculadas não excederam o nível de referência de dose efetiva comprometida recomendado de 0,1 mSv, considerando-se o consumo de água potável por um ano (WHO, 2003). As doses efetivas comprometidas estimadas devido à ingestão de ^{226}Ra e ^{228}Ra são várias ordens de grandeza inferiores ao limite de dose de 0,1 mSv. Também foi avaliado se o limite secundário foi ultrapassado, considerando-se o consumo diário de 2 L por pessoa (WHO, 2003) e a concentração correspondente de ^{226}Ra obtida. O respectivo valor do limite de incorporação anual utilizado neste cálculo foi de 7×10^4 Bq para o ^{226}Ra (CNEN NN 3.01, 2005). O valor obtido no cálculo foi de 0,0057, e portanto, o limite secundário foi menor que a unidade.

CONCLUSÕES

A partir destes dados, concluiu-se que os limites secundários não foram superados e, portanto, quanto aos padrões de qualidade radioativa, as águas subterrâneas da Planície Costeira de Cananéia-Iguape podem ser consumidas sem que isto ocasione algum dano adicional à saúde da população.

Foi demonstrada também, a importância do acoplamento de dados de qualidade da água tradicionais aos valores dos isótopos de Ra para um melhor monitoramento da qualidade quanto à dinâmica destas águas, permitindo o conhecimento, não só do potencial de contaminação como do papel como receptor e fontes de contaminação integrada ao sistema costeiro participando de processo de conservação ambiental e da saúde.

AGRDECIMENTOS

Este trabalho teve apoio dos Projetos VAGRA-CNPq 552437/2007-7 e INCT-MCT-TMCOcean 57.3601/2008-9. Os autores agradecem a colaboração de Vitor G. Chiozzini.

REFERÊNCIAS

- BRAGA, E. S.; 1997. Determinação aut. de nitrito. In: Wagener, A. R. L. & Carreira, R.; 1997. Métodos Analíticos de referência em Oc. Química. Rio de Janeiro, MMA. Cap.6. p. 27-29.
- BURNETT, W.C.; BOKUNIEWICZ, H.; HUTTEL, M.; MOORE, W.S.; TANIGUCHI, M. 2003. Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry*, v.66, p. 3-33.
- BURNETT, W.C.; AGGARWAL, P.K.; AURELI, A. BOKNIEWICZ, H.; CABLE, J.E.; CHARETTE, M.A.; KONTAR, E.; KRUPA, S.; KULKARNI, K.M.; LOVELESS, A.; MOORE W.S.; OBERDORFER, J.A.; OLIVEIRA, J. OZYURT, N.; POVINEC, P.; PRIVITERA, A.M.G.; RAJAR, R.; RAMESSUR,R.T.; SHOLTEN, J.; TANIGUCHI, M.; TURNER, J.V. 2006.Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Science of the total environment*, v. 367, p. 498-543.
- BURNETT, W.C.; PETERSON, R.; MOORE, W.S.; OLIVEIRA, J. 2008. Radon and radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge – results from the Ubatuba, Brazil SGD assessment intercomparison. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76: 501-511.
- BOKUNIEWICZ, H.; BUDDEMEIER, R.; MAXWELL, B.; SMITH, C.2003. The typological approach to submarine groundwater discharge (SGD), *Biogeochemistry*. v.66, p. 145-158.
- COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR – CNEN. 2005. Diretrizes Básicas de Proteção Radiológica, CNEN-NN-3.01, Rio de Janeiro.
- COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR – CNEN. 2005. Coeficientes de dose para exposição do público, posição regulatória CNEN-NN-3.01/011. Rio de Janeiro.
- GRASSHOFF, K.; EHRHARDT, M. & KREMLING, K.; 1999. Methods of seawater analysis, 600 pp. Wiley-VCH, Weinheim.
- IAEA – International Atomic Energy Agency. 2008. Nuclear and isotopic techniques for the characterization of submarine groundwater discharge in coastal zones. *IAEA-TECDOC-1595*.
- INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION. 1993. Age-dependent doses to members of the public from intake of radionuclides: Part 2. Ingestion dose. ICRP Publication 67, Pergamon Press, Oxford.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. 2004. Normas e padrão da potabilidade da água destinada ao consumo humano. Portaria nº 518, D.O.U. de 25/03/04, República Federativa do Brasil.
- MOORE, W.S.; OLIVEIRA, J. 2008. Determination of residence time and mixing processes of the Ubatuba, Brazil, inner shelf waters using natural Ra isotopes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76: 512-521.
- OLIVEIRA, J.; MAZZILLI, B.P.; SAMPA, M.H.O.; BAMBALAS,E. 2001. Natural radionuclides in drinking water supplies of São Paulo State, Brazil and consequent population doses. *Journal of Environmental Radioactivity*, 53: 99-109.
- RAMA; MOORE, W.S. 1996.Using the radium quartet for evaluating groundwater input and water exchange in salt marshes, *Geochim.Cosmochim Acta*, v.60, p. 4645-4652.
- SOUSA, K.C.P.M. 2008. Estudo dos fluxos fluviais de isótopos naturais de rádio e bário dissolvido para as enseadas de Ubatuba, litoral norte do Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- STRICKLAND, J.D.H. & PARSONS, T.R. 1968.A manual for sea water analysis. *Bull. Fish. Rs. Bd. Cananda*, p. 167.
- UNESCO - UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION. Submarine groundwater discharge: Management implications, measurements and effects. *IHP-VI, Series on Groundwater n° 5*, IOC Manuals and Guides n°.44.ISBN: 99-9220-006-2, 2004.
- TREGUER, P. & LE CORRE, P.; 1975. Manuel d'analyse des sels nutritifs dans l'eau de mer. Lab. Océanogr. Chimique, Univ. Bretagne Occident. Brest.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. 2003. Guidelines for drinking water quality. Recommendations. vol. 1., 2nd edition, United Nations, Geneva.