

DETERMINAÇÃO DOS NÍVEIS DE RADIOATIVIDADE NATURAL PRESENTE NAS ÁGUAS UTILIZADAS PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO NO ESTADO DE SÃO PAULO

Joselene de Oliveira*, Sônia Prates Assumpção*,
Barbara Mazzilli*, Brigitte Roxana Soreanu Pecequilo*,
Maria Helena de Oliveira Sampa** e Edmilson Bambalas**

*Departamento de Radioproteção Ambiental
**Departamento de Aplicações de Técnicas Nucleares

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
CEP 05422-970 São Paulo, Brasil

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo apresentar os níveis de radioatividade natural determinados nas águas utilizadas para abastecimento público no Estado de São Paulo. Para tanto, foi realizado, no período compreendido entre 1994 e 1996, um levantamento prévio das atividades alfa e beta total e das concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn em 315 fontes de água potável utilizadas para o abastecimento da população em cidades do interior e do litoral do Estado de São Paulo. As atividades alfa e beta total das amostras de água foram determinadas a partir da medida em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo. A determinação das concentrações de ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de água foi realizada por meio das medidas alfa e beta total, respectivamente, de um precipitado de $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$, utilizando-se o mesmo detector. As concentrações de ^{222}Rn foram determinadas pelo método que utiliza detectores líquidos de cintilação. Foram observadas atividades alfa total variando numa faixa de $< 0,002$ a $0,258$ Bq/L e atividades beta total de $< 0,002$ a $0,736$ Bq/L. As concentrações de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn obtidas variaram de $< 2,2$ a 235 mBq/L, de $< 3,7$ a 131 mBq/L e de $0,40$ a 315 Bq/L, respectivamente.

I. INTRODUÇÃO

Devido à presença de radionuclídeos naturais ou artificiais na biosfera terrestre, o homem sempre esteve exposto às radiações ionizantes. Estes radionuclídeos podem ser introduzidos nos vários compartimentos do ecossistema por vias que englobam desde simples reações físico-químicas que ocorrem naturalmente na água, solo, ar e biota, até as atividades humanas, as quais contribuem para um aumento relativo das concentrações destes radioelementos no meio ambiente.

Nos últimos anos, os estudos dos efeitos biológicos das radiações no homem acabaram por introduzir o conceito de detrimento, ou seja, a medida do dano total que poderia eventualmente ser esperado por um grupo e seus descendentes, como resultado da exposição deste grupo a uma fonte de radiação [1]. Esta nova filosofia contribuiu para aumentar o interesse pelas fontes naturais de radiação, suas variações e consequente exposição da população, pois

as fontes naturais transmitem as doses de radiação mais altas que a população recebe normalmente. A dose anual média decorrente de fontes naturais é cerca de $2,4$ mSv [2]. Este valor é usado como nível de referência para o "background" de radiação natural e corresponde a 70% da dose anual média total que o homem recebe proveniente, além da radiação natural, de testes nucleares, produção de energia nuclear, de doses ocupacionais e atividades médicas. É importante ressaltar que a radiação terrestre é a maior fonte de irradiação natural, contribuindo com cerca de 85% para a dose média anual recebida pela população (sendo 14% decorrente do ^{40}K , 17% das séries naturais do ^{238}U e do ^{232}Th e 53% do radônio) [3]. Além disso, mais de 2/3 da irradiação natural ocorre internamente.

A água é uma das vias através da qual os radionuclídeos naturais, principalmente ^{226}Ra e ^{222}Rn , são transferidos ao homem. Por isso, a determinação destes radioisótopos na água de beber é de importância primordial

para prevenir algum dano à saúde associado com a ingestão de água.

Até os dias atuais foram realizados muitos trabalhos sobre a determinação de radionuclídeos naturais em águas minerais e destes, os mais estudados foram o ^{226}Ra , o ^{228}Ra , o ^{222}Rn e o ^{210}Pb , pois são os radionuclídeos das séries naturais que mais contribuem para a dose no homem devido à ingestão de água [4-11]. Embora as concentrações de ^{222}Rn (meia-vida de 3,8 dias) presentes nestas águas sejam muito elevadas quando comparadas com as de ^{226}Ra (meia-vida de 1622 anos), deve-se levar em consideração que o ^{226}Ra apresenta uma meia-vida relativamente longa e por isso é muito importante sob aspectos radiológicos, principalmente quando se deseja realizar estudos da transferência de radionuclídeos naturais existentes no meio ambiente para o homem.

Quanto à determinação destes elementos na água de abastecimento destinada ao consumo pela população, somente em alguns países eles tem sido regularmente controlados juntamente com a monitoração dos demais padrões de potabilidade, existindo nestes casos, estudos quantitativos das doses recebidas pela população e estimativas do risco associado à ingestão dessas águas, quando estas contêm uma concentração apreciável de ^{238}U , ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn , principalmente [12]. Na maior parte dos casos, a monitoração destes elementos se dá não somente devido à existência de regiões que apresentam um "background" natural elevado, mas também, pelo aumento dos níveis destes elementos nas fontes de água usadas para abastecimento decorrente da liberação de materiais radioativos no meio ambiente ocasionada pelas atividades humanas.

Devido a essas crescentes descargas, os padrões de potabilidade da água estabelecidos pela WHO (World Health Organization) e pela EPA (Environmental Protection Agency) começaram a ser questionados e revisados no que concerne aos níveis permissíveis ou recomendados de radioatividade [12,13]. Os radionuclídeos de interesse foram identificados considerando-se aqueles presentes no ambiente natural e aqueles resultantes de atividades humanas. Para radionuclídeos naturais, a EPA estabeleceu, inicialmente, o controle da atividade alfa total, do ^{226}Ra e do ^{228}Ra .

No Brasil, o Ministério de Estado da Saúde aprovou, na forma de anexo à portaria nº36/GM, de 19 de janeiro de 1990, as normas e os padrões de potabilidade das águas destinadas ao consumo humano, a serem observados em todo o território nacional.

De acordo com estas normas, a água potável destinada ao abastecimento da população humana deve atender às seguintes características de qualidade radioativa:

- O valor de referência para radioatividade alfa total (incluindo ^{226}Ra) é de 0,1 Bq/L (um décimo de Bequerel por litro).

- O valor de referência para a radioatividade beta total é de 1 Bq/L (um Bequerel por litro).

- Se os valores encontrados forem superiores aos referidos acima, deverá ser feita a identificação dos radionuclídeos presentes e a medida das concentrações respectivas. Nesses casos, deverão ser aplicados para os radionuclídeos considerados, os valores estabelecidos pela Norma Experimental da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN - NE 3.01), Diretrizes Básicas de Radioproteção, para se concluir sobre a potabilidade da água.

A norma recomenda também a realização de um levantamento geral em cada Estado e no Distrito Federal, a fim de possibilitar o conhecimento dos níveis de radioatividade dos corpos de água destinados ao abastecimento público em cada região, dados que são praticamente inexistentes no Brasil.

É importante ressaltar que os valores de referência para radioatividade alfa e beta total, ^{226}Ra e ^{228}Ra estabelecidos como padrões de qualidade radioativa para a água potável destinada ao abastecimento público na portaria nº36/GM, foram definidos a partir de valores de referência recomendados pela EPA nos Estados Unidos e pelo WHO na Comunidade Européia. Os níveis máximos de contaminação foram estabelecidos levando em consideração o detrimento à saúde humana e uma análise custo-benefício. Os danos à saúde humana incluem os efeitos carcinogênicos e não-carcinogênicos, fatais e não-fatais; o custo inclui diretamente os danos à saúde bem como os gastos necessários para realizar a monitoração e o tratamento da água.

O presente trabalho tem por finalidade estabelecer um banco de dados das atividades alfa e beta total das fontes de água utilizadas para abastecimento público no Estado de São Paulo, bem como apresentar os resultados obtidos nas medidas específicas de ^{226}Ra , ^{228}Ra e ^{222}Rn , considerados os radionuclídeos das séries naturais do ^{238}U e ^{232}Th mais críticos associados à ingestão de água.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de água de abastecimento foram coletadas pela SABESP (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo) em 315 localidades distribuídas em 7 unidades de negócio regionais do interior e do litoral do Estado de São Paulo:

- Unidade de negócio do Vale do Paraíba;
- Unidade de negócio do Baixo Tietê/ Grande;
- Unidade de negócio da Baixada Santista;
- Unidade de negócio do Litoral Norte;
- Unidade de negócio do Vale do Ribeira;
- Unidade de negócio do Médio Tietê;
- Unidade de negócio do Baixo Paranapanema.

Nestes sistemas de abastecimento, os processos de captação, tratamento e fornecimento de água para a população são de responsabilidade da SABESP. O procedimento de coleta utilizado na campanha de amostragem realizada desde setembro de 1994 até março de 1996, foi estabelecido de acordo com as metodologias recomendadas pelo "Standard Methods for the

Examination of Water and Wastewater 16ed" [14] e Manual de Coleta e Preservação de Amostras de Água da Cetesb (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental)[15]. Para tanto, foi coletado em cada ponto, um volume de 10 L de água bruta (antes do tratamento), utilizando-se galões de polietileno. As amostras foram aciduladas com HNO₃ 65%, de modo que o pH das mesmas no interior dos galões fosse ≤ 2, evitando o crescimento de microorganismos e a adsorção dos elementos a serem determinados nas paredes do recipiente. Também foram realizadas em cada coleta as medidas dos seguintes parâmetros físicos e químicos: pH, temperatura da água, temperatura do ar e condutividade, tendo sido observado, além disso, a ausência ou presença de chuvas.

As atividades alfa e beta total das amostras de água foram determinadas a partir da medida direta das mesmas, previamente evaporadas em plaquetas de aço inoxidável, em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo. Para a determinação das atividades alfa e beta total, um volume de 1L de amostra de água, em meio HNO₃ diluído, foi pré-concentrado a 50 mL, em becker de vidro. A seguir, evaporou-se 4 mL desta amostra em plaquetas de aço inoxidável com duas polegadas de diâmetro, empregando-se neste processo, lâmpadas de infravermelho. Após a secagem, as amostras foram pesadas e armazenadas em dessecador até a realização das medidas.

A determinação de ²²⁶Ra e de ²²⁸Ra foi realizada por meio das contagens alfa e beta total, respectivamente, de um precipitado contendo o rádio, Ba(Ra)SO₄, em um detector proporcional de fluxo gasoso de baixa radiação de fundo, modelo Berthold LB 770. Esta técnica é vantajosa pois apresenta um limite inferior de detecção muito baixo, aproximadamente 2,2 mBq/L para ²²⁶Ra e 3,7 mBq/L para ²²⁸Ra [16].

Para a determinação de ²²⁶Ra e de ²²⁸Ra, um volume de 3L da amostra de água foi pré-concentrada até o volume de 1L, por evaporação. A separação radioquímica foi realizada adicionando-se à amostra carregadores de bário (20 mg) e de chumbo (20 mg) e, em seguida, ácido sulfúrico à quente. Os precipitados de sulfato de bário, chumbo e rádio formados foram solubilizados em meio EDTA/NH₄OH. Com a adição de ácido acético glacial, ajusta-se o pH da amostra para a faixa 4,5-5,0, precipitando somente o Ba(Ra)SO₄, enquanto o chumbo permanece complexado com o EDTA no sobrenadante. O precipitado foi filtrado à vácuo e o rendimento químico do processo é determinado gravimetricamente [17]. A medida de ²²⁶Ra foi realizada após 21 dias de crescimento. Após este tempo, a contribuição de outros isótopos de rádio emissores alfa, ²²³Ra e ²²⁴Ra, é praticamente nula, enquanto que atingidas mais de 5 meias-vidas do ²²²Rn (3,8 dias), obtém-se cerca de 95% do equilíbrio radioativo [18].

A determinação da concentração de ²²²Rn nas amostras de água foi realizada pelo método de detectores líquidos de cintilação[7]. Este método baseia-se na dissolução ou dispersão homogênea da amostra, cuja

concentração de ²²²Rn e descendentes se deseja determinar, em uma solução cintiladora constituída por um ou mais solutos fluorescentes dissolvidos em um solvente orgânico. Para a determinação de ²²²Rn nas amostras de água de abastecimento, coletou-se 10 mL da amostra que foram adicionados a um frasco de cintilação líquida de vidro, contendo 10 mL da solução cintiladora Instagel XF (Packard Instruments). Após a agitação, obteve-se uma amostra homogênea, que foi medida em um espectrômetro de cintilação líquida, modelo TRI-CARB TR-1660 (Packard Instruments), no qual foi determinado finalmente o espectro energético do ²²²Rn. O limite inferior de detecção deste método para a determinação de ²²²Rn foi aproximadamente 0,19 Bq/L.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos a partir da análise de 315 amostras de água de abastecimento provenientes de poços ou reservatórios superficiais, destinada ao fornecimento à população dos municípios do interior e do litoral do Estado de São Paulo. É importante ressaltar que as análises foram realizadas em duplicata em cada ponto e que cada local estudado foi amostrado uma única vez. Durante o período de análise das amostras, participou-se do Programa Nacional de Intercomparação coordenado pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD), estando os resultados obtidos para uma amostra de água contendo ²²⁶Ra, ²²⁸Ra, ²¹⁰Pb e U natural, dentro dos intervalos de confiabilidade previstos.

Pode-se observar a partir da Tabela 1 que embora o coeficiente de variação global dos dados obtidos tenha sido maior que 100% em alguns casos, este representa a dispersão das concentrações de atividade ao redor de um valor médio para o Estado de São Paulo em um grupo grande e heterogêneo de amostras, o que mostra que as concentrações variaram muito de local para local, principalmente com relação às atividades de ²²⁶Ra e ²²²Rn. Esta variabilidade se deve ao fato da diversidade de condições geológicas das regiões estudadas, tão bem como dos processos de transporte destes radionuclídeos em sistemas rocha-água e do comportamento físico-químico dos mesmos.

Com respeito à portaria n°36/GM, que define os padrões de potabilidade para radioatividade da água destinada ao abastecimento público no Brasil, pode-se afirmar que de um total de 315 pontos amostrados, apenas em 6 pontos foi excedido o limite de 0,1 Bq/L para radioatividade alfa total e que em nenhum caso foi obtida uma concentração de atividade beta total acima do limite previsto de 1 Bq/L.

Nos casos em que a concentração de atividade alfa total excedeu o limite de 0,1 Bq/L, foi avaliado se os limites de incorporação anual (LIA) para a ingestão dos radionuclídeos de interesse [19] foram ultrapassados, considerando-se o consumo diário de água de 2L por

habitante [13] e as concentrações de atividade deste radionuclídeos obtidas nestas águas.

Novamente, em nenhum caso se observou que os limites de ingestão anual para os radionuclídeos específicos, ^{226}Ra e ^{222}Rn , tivessem sido superados, podendo estas fontes de água ser destinadas ao consumo humano sem que isto acarrete algum dano adicional à saúde da população.

Sugere-se ainda como trabalho futuro, que seja determinado o teor de U nestas amostras, uma vez que

embora esteja naturalmente distribuído em baixas concentrações na maior parte das fontes estudadas, este também seja um radionuclídeo natural considerado crítico à nível de ingestão das mesmas, além de ampliar o banco de dados gerado pelo presente trabalho, com respeito ao conhecimento dos níveis de radioatividade natural presente nas águas destinadas ao abastecimento público no Brasil.

TABELA 1. Atividades alfa e beta total (Bq/L), ^{226}Ra (mBq/L), ^{228}Ra (mBq/L) e ^{222}Rn (Bq/L) em amostras de água de abastecimento do Estado de São Paulo

| | Concentração Média Aritmética | CV% | Intervalo de Concentração |
|---------------------------|-------------------------------|-----|---------------------------|
| Alfa total (Bq/L) | 0,023 | 126 | 0,002 - 0,258 |
| Beta total (Bq/L) | 0,102 | 96 | 0,002 - 0,736 |
| ^{226}Ra (mBq/L) | 8,7 | 293 | < 2,2 - 235 |
| ^{228}Ra (mBq/L) | 27,1 | 46 | < 3,7 - 131 |
| ^{222}Rn (Bq/L) | 11,6 | 301 | 0,40 - 315 |

* CV% - coeficiente de variação relativo

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a colaboração do Eng^o Roberto Ferreira, do Eng^o Valdomiro Lima dos Santos e do Sr. Oscar Carlos Tinton, funcionários do Departamento de Planejamento da Operação do Interior da SABESP, pela realização dos trabalhos de amostragem de água nos sistemas de abastecimento estudados.

Da mesma maneira, gostaríamos de agradecer ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela concessão de uma bolsa de Doutorado no País e a Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo, pela concessão de um Auxílio à Pesquisa (Processo n^o96/6763.9), sem os quais a realização deste trabalho não seria possível.

REFERÊNCIAS

- [1] International Commission on Radiological Protection, **Recommendations of the International Commission of Radiological Protection (ICRP 60)**, Pergamon Press, Oxford, 1990.
- [2] United Nations Scientific Committee on Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR), **Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation**, Report to the General Assembly, Sales n^o88 IX.7, United Nations, New York, 1988.
- [3] International Atomic Energy Agency, **Radiation versus radiation: nuclear energy in perspective**, Bulletin, vol. 31(2), p 21-31, 1989.
- [4] Pires do Rio, M.A., Godoy, J.M. and Amaral, E.C.S., **^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{210}Pb concentrations in brazilian mineral waters**, Radiation Protection Dosimetry, vol. 24(1/4), p 159-161, 1988.
- [5] Bettencourt, A.O., Teixeira, M.M.G.R., Faisca, M.C., Vieira, A. and Ferrador G.C., **Natural Radioactivity in portuguese mineral waters**, Radiation Protection Dosimetry, vol.24(1/4), p 139-142, 1988.
- [6] McCurdy, D.E. and Mellor, R.A., **The concentration of ^{226}Ra and ^{228}Ra in domestic and imported bottled waters**, Health Physics, vol. 40(2), p 250-253, 1981.
- [7] Sampa, M.H.O., **Estudo e desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de radioatividade natural em águas**, IEA-DT-130, Dissertação de Mestrado, Instituto de Energia Atômica, São Paulo, 1979.
- [8] Lauria, D.C. and Godoy, J.M., **Determinação de ^{238}U , ^{234}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{228}Ra e ^{226}Ra em águas minerais do Planalto de Poços de Caldas**, Ciência e Cultura, vol.40(9), p 906-908, São Paulo, 1988.
- [9] Oliveira, J., Moreira, S.R.D. and Mazzilli, B., **Natural radioactivity in mineral spring waters of a highly radioactive region of Brazil and consequent population doses**, Radiation Protection Dosimetry, vol.55(1), p 57-59, 1994.

[10] Jacomino, V.M.F., Bellintani, S.A., Oliveira, J., Mazzilli, B.P., Fields, D., Sampa, M.H.O. and Silva, B., **Estimates of cancer mortality due to ingestion of mineral spring waters from a highly natural radioactive region of Brazil**, *Journal of Environmental Radioactivity*, vol.33, p 319-329, 1996.

[11] Bomben, A.M., Equillor, H.E. and Oliveira, A.A., **^{226}Ra and natural uranium in Argentinian bottled mineral waters**, *Radiation Protection Dosimetry*, vol.67(3), p 221-224, 1996.

[12] Cothorn, C.R. and Rebers, P.A., **Radon, Radium and Uranium in Drinking Water**, Lewis Publishers Inc., 1990.

[13] World Health Organization (WHO), **Guidelines for drinking water quality**, Recommendations, vol.1, Geneva, 1993.

[14] APHA, **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 16ed., New York, 1985.

[15] Cetesb (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), **Manual de Coleta e Preservação de Amostras de Água** / Coord. Edmundo Garcia Agudo (et al.), São Paulo, 1987.

[16] Oliveira, J., **Determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra em Águas Minerais da Região de Águas da Prata**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1993.

[17] Instituto de Radioproteção e Dosimetria, **Manual de Procedimentos Analíticos**, Departamento de Radioproteção Ambiental, Rio de Janeiro, 1987.

[18] Godoy, J.M. and Schutelkopf, H., **Considerations about the ^{226}Ra gross alpha counting determination**, *Journal of Radioanalytical Chemistry Articles*, vol.3(2), p 329-335, 1987.

[19] Comissão Nacional de Energia Nuclear, **Diretrizes Básicas de Radioproteção**, CNEN-NE 3.01, Rio de Janeiro, 1988.

of São Paulo. The gross alpha and beta particle activities were determined by measuring the water samples in a low background gas-flow proportional counter. The activity concentrations of ^{226}Ra and ^{228}Ra were determined by gross alpha and beta counting, of a $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$, in the same detector described above. The ^{222}Rn concentrations were determined by liquid scintillation method. Gross alpha and beta activities ranging from $<0,002$ to $0,258$ Bq/L and from $<0,002$ to $0,736$ Bq/L were observed in the water analysed. Activity concentrations ranging from $< 2,2$ to 235 mBq/L, from $< 3,7$ to 131 mBq/L and from $0,40$ to 315 Bq/L were observed for ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{222}Rn , respectively.

ABSTRACT

This study aims to determine the activity concentrations of natural occurring radionuclides of the ^{238}U and ^{232}Th series in drinking water supplies of the state of São Paulo. A sampling programme was carried out, in order to perform this survey on the determination of the natural levels of radioactivity in drinking water, from 1994 to 1996. The gross alpha and beta activities, ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{222}Rn concentrations were measured in most of the ground and surface waters consumed by the population