

Rubens C. L. Figueira e Ieda I. L. Cunha

Supervisão de Radioquímica - IPEN-CNEN/SP - CP 11049 - 05599 - 970 - São Paulo - SP

Recebido em 10/10/96; aceito em 20/2/97

THE CONTAMINATION OF THE OCEANS BY ANTHROPOGENIC RADIONUCLIDES. Several hundreds of artificial radionuclides are produced as the result of human activities, such as the applications of nuclear reactors and particle accelerators, testing of nuclear weapons and nuclear accidents. Many of these radionuclides are short-lived and decay quickly after their production, but some of them are longer-lived and are released into the environment. From the radiological point of view the most important radionuclides are cesium-137, strontium-90 and plutonium-239, due to their chemical and nuclear characteristics. The two first radioisotopes present long half life (30 and 28 years), high fission yields and chemical behaviour similar to potassium and calcium, respectively. No stable element exists for plutonium-239, that presents high radiotoxicity, long half-life (24000 years) and some marine organisms accumulate plutonium at high levels. The radionuclides introduced into marine environment undergo various physical, chemical and biological processes taking place in the sea. These processes may be due to physical dispersion or complicated chemical and biological interactions of the radionuclides with inorganic and organic suspended matter, variety of living organisms, bottom sediments, etc. The behaviour of radionuclides in the sea depends primarily on their chemical properties, but it may also be influenced by properties of interacting matrices and other environmental factors. The major route of radiation exposure of man to artificial radionuclides occurring in the marine environment is through ingestion of radiologically contaminated marine organisms. This paper summarizes the main sources of contamination in the marine environment and presents an overview covering the oceanic distribution of anthropogenic radionuclides in the FAO regions. A great number of measurements of artificial radionuclides have been carried out on various marine environmental samples in different oceans over the world, being cesium-137 the most widely measured radionuclide. Radionuclide concentrations vary from region to region, according to the specific sources of contamination. In some regions, such as the Irish Sea, the Baltic Sea and the Black Sea, the concentrations depend on the inputs due to discharges from reprocessing facilities and from Chernobyl accident. In Brazil, the artificial radioactivity is low and corresponds to typical deposition values due to fallout for the Southern Hemisphere.

Keywords: radioactive pollution; anthropogenic radionuclides; marine environment.

1. INTRODUÇÃO

Dos grandes ambientes presentes no planeta Terra, os oceanos e mares representam um dos mais importantes, ocupando 71% da superfície terrestre e exercendo uma forte influência no ecossistema global.

Pela imensidão e quantidades incalculáveis de riquezas minerais e biológicas, os oceanos são importantes comercial e cientificamente para diversas nações do mundo. Porém, passaram a não somente ser uma região explorada, como também um grande depósito de rejeitos decorrentes de uma grande variedade de atividades, como obras de engenharia, agricultura, desenvolvimento urbano, industrial, atividades portuárias, erosão litorânea e a partir de 1950 da área nuclear.

A poluição radioativa compreende mais de 200 nuclídeos, sendo que do ponto de vista de impacto ambiental, destacam-se o céσιο-137 e o estrôncio-90, devido às suas características nucleares (alto rendimento de fissão e meia-vida longa). Nos processos biológicos, o céσιο e o estrôncio, semelhantes quimicamente ao potássio e cálcio tendem a acompanhá-los depositando-se parcialmente nos músculos e ossos, respectivamente.

Outro radionuclídeo altamente nocivo e perigoso mesmo em quantidades mínimas, é o plutônio-239, um emissor alfa com meia-vida de 24.000 anos, que é produzido primariamente por meio de captura de nêutrons pelo urânio-238, que está presente

no combustível nuclear do reator ou em uma bomba termonuclear, junto com o urânio-235¹.

Os radionuclídeos artificiais dispersos nos oceanos provém de testes com artefatos nucleares, acidentes nucleares e a liberação de material radioativo através das descargas de efluentes de reatores e usinas de reprocessamento, sendo distribuídos pelo fallout e circulação oceânica.

De acordo com Smith e Bewers², a maior contribuição de radionuclídeos antropogênicos no meio marinho ocorreu durante as décadas de 1950 e 1960 como resultado dos testes nucleares realizados na atmosfera.

Os testes nucleares alcançaram seus pontos culminantes durante o período de 1954 a 1958, quando foram feitas as explosões pelos Estados Unidos, ex-URSS e Reino Unido, e entre 1961 e 1962 pelos Estados Unidos e a ex-URSS. Com a explosão de armas nucleares o homem fica exposto à radiação, pela formação de fragmentos radioativos que são dispersos na atmosfera e se depositam sobre a terra (fenômeno de fallout).

O fenômeno de "fallout" ocorre quando em uma explosão nuclear, todo o material é vaporizado devido ao intenso calor produzido. No resfriamento, os principais óxidos condensam e são misturados ao material particulado constituído de sulfato e persulfato de amônio. Estas partículas sólidas, com uma atividade praticamente proporcional ao seu volume e alcançando um diâmetro de 0,1 até 1,0 um, constituem os fragmentos de "fallout"^{3,4}.

Os fragmentos nucleares alcançam a troposfera e a estratosfera, e através da circulação atmosférica são distribuídos para o globo terrestre entre duas a três semanas, onde a seguir atingem a superfície. Os fragmentos encontrados no hemisfério sul são principalmente provenientes da estratosfera. O inventário da concentração dos principais radionuclídeos introduzidos por "fallout" nos oceanos do mundo é o seguinte: cézio-137, $6,37 \cdot 10^2$ PBq, estrôncio-90, $4,39 \cdot 10^2$ PBq e plutônio-239, $16 \text{ PBq}^{3,5}$.

As descargas de efluentes de reatores e usinas de reprocessamento, apesar de serem controladas e monitoradas, contribuem em muito para o inventário dos radionuclídeos. As descargas de efluentes provenientes do reprocessamento do ciclo do combustível nuclear, assim como o uso médico e industrial, são difíceis de serem estimadas. As usinas de reprocessamento de Sellafield (Reino Unido) e Cap La Hague (França) são as principais fontes de contaminação do mar do Norte e áreas adjacentes.

As estimativas das quantidades anuais dos radionuclídeos cézio-137, estrôncio-90 e plutônio-239 liberada no mar por usinas de reprocessamento e nucleares são respectivamente: $9 \text{ e } 5 \cdot 10^3$ TBq para cézio-137, $2 \text{ e } 6 \cdot 10^2$ TBq para estrôncio-90 e 50 TBq para plutônio-239⁶. A água de resfriamento de reatores nucleares, que contém baixos níveis de radionuclídeos, constitui uma fonte insignificante em larga escala².

A deposição de rejeitos radioativos no mar é outra forma de contaminação radioativa. Esta prática, entretanto, foi abandonada temporariamente, em 1982, como resultado de uma moratória voluntária, consistindo em um resolução constante do contrato assinado por diferentes países durante a London Dumping Convention. De 1946 a 1970, $4,5 \text{ PBq}$ de rejeitos radioativos foram depositados em cerca de 90.000 containers nos oceanos Atlântico e Pacífico e no Golfo do México. Também foram depositados, entre 1949 e 1982, 140.000 toneladas de rejeitos, num total de 54 PBq no oeste europeu, predominantemente nas regiões de latitude 47°N e $17^\circ \text{W}^{5,6}$.

Outras operações de deposição de rejeitos radioativos foram efetuadas no mar em menor escala pelo Japão entre 1965 e 1968, e na República da Coreia, entre 1968 e 1972. O total de material radioativo depositado no mar, cerca de 60 PBq , é muito menor que os $2 \cdot 10^5 \text{ PBq}$ provenientes dos testes nucleares na atmosfera, realizados durante o período de 1954 e 1962⁵. A deposição de rejeitos radioativos afeta principalmente as áreas utilizadas como repositórios.

Os acidentes nucleares ocorridos em Windscale (Reino Unido, 1957), Chelyabinsk, (Rússia, 1957), Three Mile Island,

(Estados Unidos, 1979) e Chernobyl (Rússia, 1986), outros como os que ocorreram com o satélite SNAP 9A em 1964 e o avião norte-americano B-52 em 1968, também contribuíram significativamente para a liberação de radionuclídeos no meio ambiente. No caso do acidente de Chernobyl, $4,7 \text{ PBq}$ de cézio-137 foram liberados para o meio marinho, ou seja 1% do inventário anteriormente existente de 410 PBq^5 .

2. COMPORTAMENTO DOS RADIONUCLÍDEOS NO MEIO MARINHO.

Os radionuclídeos lançados no meio marinho podem ser dispersos, diluídos, redistribuídos e finalmente acumulados em compartimentos específicos do ecossistema. A figura 1 apresenta os diversos compartimentos existentes e suas vias de transferência⁷.

Os processos de dispersão, acúmulo e transporte dos radionuclídeos no ambiente marinho são influenciados por fatores físicos, químicos e biológicos. Dentre estes fatores o mais complexo é o fator biológico, por abranger a flora, a fauna local e migratória, bem como o próprio homem.

A interação do radionuclídeo com partículas na água e nos sedimentos poderá modificar o seu comportamento e controlar o seu transporte e destino no ambiente.

Os radionuclídeos cézio-137 e estrôncio-90 têm o mesmo comportamento químico que os seus elementos análogos dos grupos I e II. O cézio-137 se encontra presente na coluna d'água como íons simples, sofrendo uma ação de dispersão devido a diluição no mar, podendo participar de reações de troca com sólidos em suspensão, especialmente argilas. Este radionuclídeo pode ser incorporado em tecidos de músculos de vários organismos marinhos, os quais podem ser ingeridos pelo homem⁷.

O estrôncio-90, em adição, poderá participar no equilíbrio com carbonato e devido a similaridade química com o cálcio, sofrer uma ação de fixação no meio marinho, podendo ser adsorvido nos sedimentos, ossos e carapaças de animais marinhos e corais, e no homem, este elemento estará presente nos ossos.

Para o plutônio-239, não existe um isótopo estável, e o seu comportamento no ambiente, depende apenas de suas propriedades químicas. Todos os estados de oxidação são possíveis: Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO^{2+} e PuO_2^{2+} , existindo um rápido equilíbrio entre estas espécies. A alta estabilidade do Pu^{4+} faz com que este seja facilmente hidrolisado para $\text{PuO}_{2\text{aq}}^{2+}$ formando complexos fortes com agentes complexantes naturais (ácidos húmicos). Os maiores estados de oxidação são estabilizados especialmente pelo alto

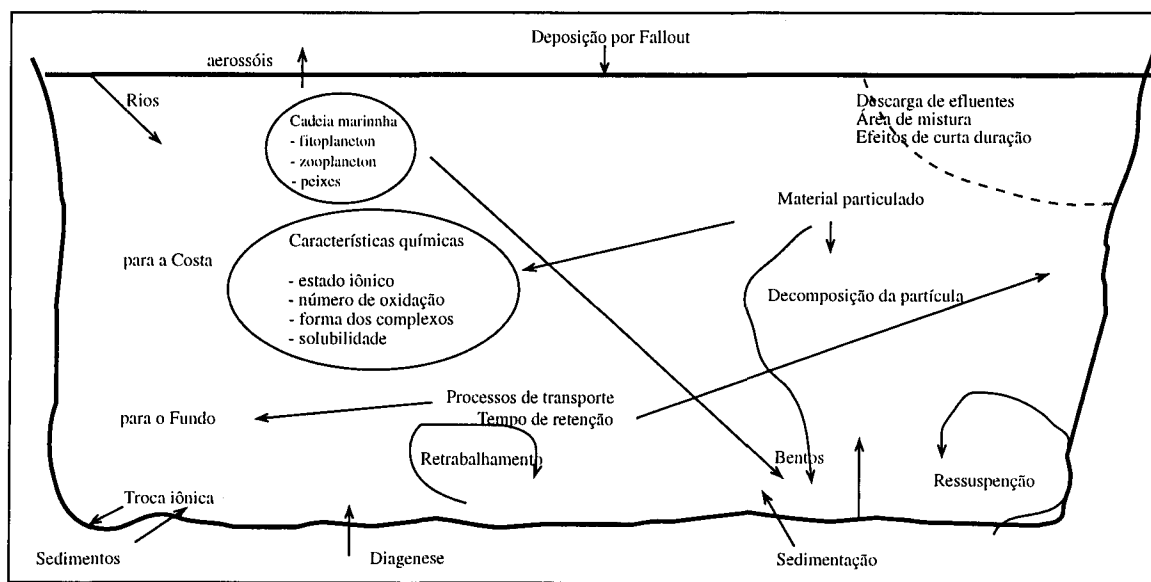


Figura 1. Vias de transferência dos radionuclídeos no meio marinho⁷.

pH ($\geq 6,5$) e a presença de íons carbonato, com subsequente formação de complexos estáveis ($\text{PuO}_2^{2+} - \text{CO}_3^{2-}$). Pu(IV) e Pu(VI) são mais solúveis em água que Pu(III)⁸.

O plutônio encontrado em águas marinhas pode ser precipitado e acumulado nos sedimentos e especialmente por órgãos específicos dos organismos marinhos, como indicado pelo alto fator de concentração biológica deste radionuclídeo quando comparado aos do céσιο-137 e estrôncio-90.

3. NÍVEIS DE RADIONUCLÍDEOS NOS OCEANOS

A Agência Internacional de Energia Atômica, no período de 1989 a 1993, coordenou um programa de pesquisa, com o objetivo de levantar os níveis de céσιο-137 no ambiente marinho, dividindo os oceanos por regiões da FAO. Os resultados mostraram que o nível deste radionuclídeo varia com a região geográfica, de acordo com as diferentes fontes de contaminação, sendo que a principal forma de dispersão é o "fallout" decorrente dos testes nucleares atmosféricos e acidentes nucleares.

Em algumas regiões, tais como Mar Báltico, a concentração do radionuclídeo depende das descargas de efluentes radioativos das unidades de reprocessamento e do acidente de Chernobyl.

A Antártica apresentou o menor valor, 0,5 Bq.m⁻³ para a água de mar. O sudoeste do Oceano Pacífico apresentou níveis em torno de 1,5 Bq.m⁻³ e para demais regiões os valores variaram de 3 a 5 Bq.m⁻³, com exceção dos mares Báltico, Negro, do Norte, Amarelo e Mediterrâneo conforme indicado na figura 2^{9,11}.

Em relação a concentração de Céσιο-137 em peixes os valores

encontrados variaram de 0,04 a 0,5 Bq.kg⁻¹, sendo que nos mares Báltico, Irlanda e do Norte⁹, os valores foram mais altos, de 5 a 15 Bq.kg⁻¹. Para outras regiões os valores estão indicados na figura 3⁹⁻¹¹.

No Brasil existem dados sobre a concentração de céσιο-137 em água de mar e peixes em vários pontos da costa, do Pará até o Rio Grande do Sul^{12,13}. Os níveis encontrados foram em torno de 1,4 Bq.m⁻³ para água do mar e de 0,01 a 0,22 Bq.kg⁻¹, estando dentro do esperado para o Hemisfério Sul. As atividades observadas se devem ao "fallout" global, resultante de testes e acidentes nucleares ocorridos no Hemisfério Norte.

O Pacífico Norte e Atlântico Norte¹⁰ apresentam níveis de estrôncio-90 de 1,7 a 4,7 Bq.m⁻³ e são menores que as áreas que sofrem influência das usinas de reprocessamento ou do acidente de Chernobyl, como Cap La Hague¹⁴, 29 Bq.m⁻³, e Mar Báltico¹⁵, 17,6 Bq.m⁻³. A figura 4 apresenta os níveis de estrôncio-90 em água de mar para algumas regiões do mundo.

Nos peixes têm-se a mesma tendência, os valores para estrôncio-90 oscilam entre 3 a 100 mBq.kg⁻¹ no Japão¹⁶, com exceção de Sellafield (230 e 320 mBq.kg⁻¹)¹⁷, mar Báltico (20 a 410 mBq.kg⁻¹)¹⁵ e Cap La Hague (130 mBq.kg⁻¹)¹⁴. No Brasil, Figueira e Cunha^{18,19} obtiveram valores de 1,3 Bq.m⁻³ para água do mar e de 19 a 75 mBq.kg⁻¹ em músculos de peixe.

A atividade do plutônio, corresponde em média, a 0,03% da atividade do céσιο-137, 80% do plutônio liberado das usinas de reprocessamento do oeste europeu é removido pelo processo de sedimentação antes de alcançar o Oceano Ártico. No mar Báltico estima-se 15 TBq de plutônio-239 nos sedimentos, 0,2 TBq na água e poucos GBq na biota²⁰.

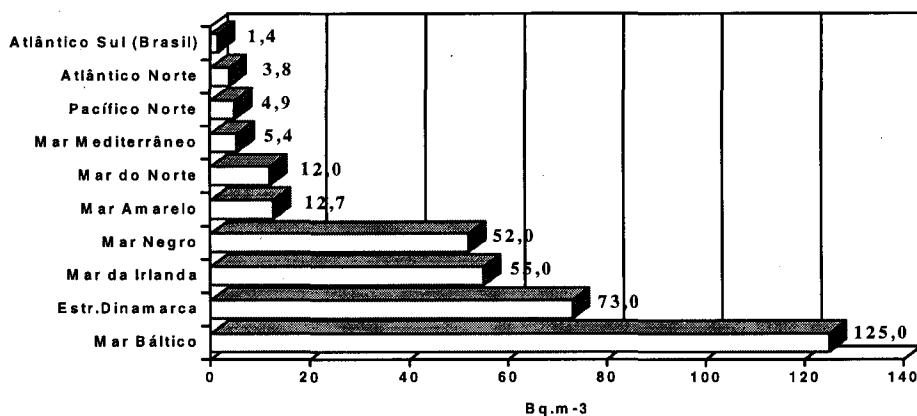


Figura 2. Níveis de Céσιο-137 em água de mar para algumas regiões do mundo.

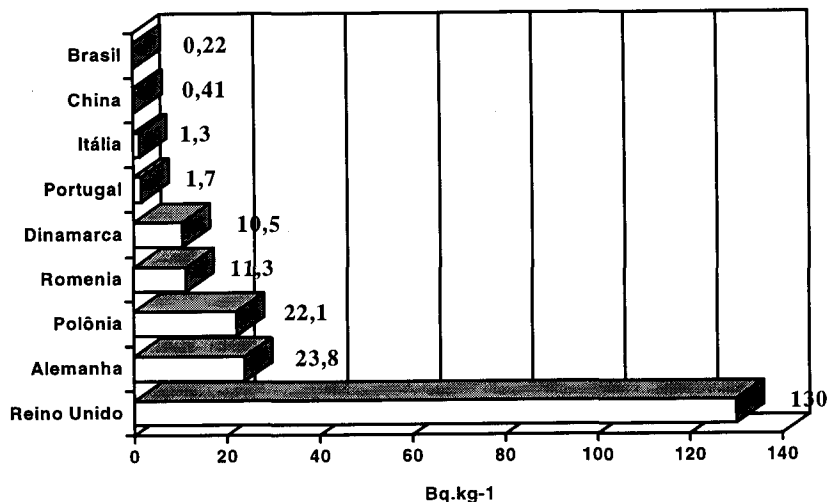


Figura 3. Níveis de céσιο-137 em peixes de algumas regiões do mundo.

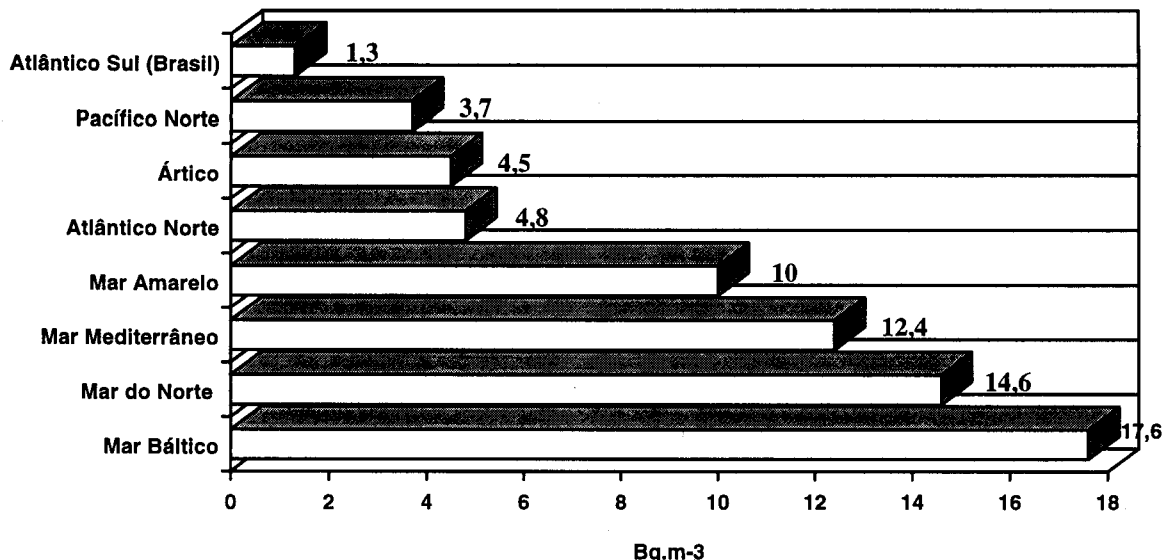


Figura 4. Níveis de estrôncio-90 em água de mar para algumas regiões do mundo.

Cerca de 50% do plutônio presente no Mar da Irlanda é adsorvido pelos sedimentos, 1% está presente na água do mar e menos de 0,3 PBq são transferidos para o Atlântico Norte. A maior contribuição do plutônio nestas áreas, se deve aos efluentes de Sellafield e Cap La Hague.

4. CONCLUSÃO

O meio marinho é continuamente contaminado com rejeitos nucleares provenientes de diversas fontes e por fragmentos de fissão que no meio aquático podem se acumular nos organismos e serem transferidos através da cadeia alimentar, chegando ao homem pelos alimentos que consome. Esses radionuclídeos mesmo em baixas concentrações são tóxicos, podendo causar danos ao ecossistema e ao homem. Existe, portanto, a necessidade de se fazer uma monitoração dos radionuclídeos liberados, assim como das áreas atingidas, com o objetivo de obter os teores de radioatividade presentes no meio ambiente e estimar a dose que a população está exposta pelo consumo de produtos marinhos contaminados.

Em caso de contaminação, ações adequadas devem ser implementadas para minimizar os efeitos nocivos da radiação. Para isto, é essencial a capacitação de laboratórios para a determinação da concentração destes radionuclídeos e estudo do comportamento destes no meio ambiente, objetivando estabelecer as vias de transferência nos organismos e seus efeitos no ecossistema marinho.

AGRADECIMENTO

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) e Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. UNEP/SPC/SPEC/ESCAP. "Radioactivity in the South Pacific. UNEP Regional Seas Reports and Studies n° 40". UNEP, 1984.
2. Smith, J. N.; Bewers, J. M.; *Canadian Chem. News* 1993, *october*, 23.
3. Roser, F. X.; Rullen, S. J.; Barroas, S. L. J. "A survey on Artificial Radioactive Contamination in Brazil (1958-1962)". Rio de Janeiro: Instituto "Costa Ribeiro De Física", PUC-RJ, 1962.
4. Ozmidov, R. V.; "Diffusion of Contaminants from Localized

Sources in the Ocean". In: Ozmidov, R. V. "Diffusion of Contaminants in the Ocean". Netherlands, Kluwe Academic Publishers, 1986, p. 61.

5. International Atomic Energy Agency (IAEA). "The State of the Marine Environment GESAMP Report and Studies n° 39. IAEA, Vienna, 1989.
6. Whitehead, N. E. "Inventory of Cs-137 and Sr-90 in the World Oceans". In: International Atomic Energy Agency. "Inventory of Selected Radionuclides in Oceans". IAEA, Vienna. (IAEA-TECDOC-481), 1988.
7. Edgington, D.N. "The Chemical Behaviour of Long-Lived Radionuclides in the Marine Environment". In: International Symposium on the Behaviour of Long-lived Radionuclides in the Marine Environment. *Proceedings...* Comission of the European Communities, Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities. (EUR-9214-EN), 1984.
8. Keller, C. "Chemistry of Radionuclides and their Behaviour in Air, Water and Soil" In: Determination of Radionuclides in Food and Environmental Samples. 6-24 Novembro, 1988, Rio de Janeiro. *Proceedings...* Rio de Janeiro: IRD/IAEA, 1988.
9. International Atomic Energy Agency (IAEA). "Sources of Radioactivity in the Marine Environment and their relative Contributions to Overall Dose Assessment from Marine Radioactivity (MARDOS), IAEA, Vienna. (IAEA-TECDOC-838), 1995.
10. Aarkrog, A.; Chen, Q. J.; Dahlgard, H.; Hansen, H.; Nielsen, S. P. "Environmental Radioactivity in North Atlantic Region Including Faroe Islands and Greenland". Risoe National Lab., Denmark. (RISO-R-571), 1992.
11. Hanmin, Z.; Shuqing, L.; Fushou, W.; Fujun, S.; Qinglin, L.; Wenchun, Y.; *J. Environ. Radioactivity* 1991, *14*, 193.
12. Cunha, I. I. L. & Fabra, E. L.; *Fres. Env. Bull.* 1995, *4*, 19.
13. Cunha, I. I. L., Rodrigues Jr., O.; Figueira, R. C. L. "Dose Assessments to the Brazilian Population from Marine Radioactivity". International Symposium on Environmental Impact of Radioactive Releases, Viena. (IAEA-SM-339/60P), 1995.
14. Service Central de Protection Contre les Rayonnements Ionisants. "Monthly Results of Measurements January 1993". Le Vesinet, France. (SCPRI-RM-1993), 1993.
15. Aarkrog, A.; Boetter-Jensen, L.; Jiang, C. G.; Dahlgard, H.; Hansen, H.; Lauridsen, B.; Nielsen, S. P.; Stradberg, M.; Soegaard-Hansen, J.; Holm, E.; "Environmental Radioactivity

- in Denmark 1990 and 1991*. Roskilde, Denmark, Risoe Nat. Lab. (RISO-R-621(EN)), 1992.
16. Institute of Radiological Sciences. "Radioactivity Survey Data in Japan n° 94, Part 1 - Environmental Materials". Chiba, Japan, 1991.
 17. Commission of the European Communities. "Project 'Marina'" The Radiological Exposure of the Population of the European Community from Radioactivity in North European Marine Waters. Luxembourg. (EUR-12483), 1990.
 18. Figueira, R. C. L. e Cunha, I. I. L.; *Fres.Env.Bull.* **1995**, *4*, 160.
 19. Figueira, R. C. L. e Cunha, I. I. L.; *J. Radioanal. Nucl. Chem, Letters* **1995**, *200*, 497.
 20. Aarkrog, A.; "Worldwide Data on Fluxes of Pu-239, Pu-240 and Pu-238 to the Oceans". In: International Atomic Energy Agency. "Inventory of Selected Radionuclides in Oceans". Vienna. (IAEA-TECDOC-481), 1988..