Nº 173
Dissertação

DETERMINAÇÃO DE ^{238}U, ^{226}Ra, ^{228}Ra E ^{40}K EM UVAS E VINHOS DA REGIÃO DO VALE DO SÃO FRANCISCO

PATRÍCIA BRANDÃO DA SILVEIRA

RECIFE – PERNAMBUCO – BRASIL

DEZEMBRO – 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR

PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGETICAS E NUCLEARES (PROTEN)

DETERMINAÇÃO DE ^{238}U, ^{226}Ra, ^{228}Ra E ^{40}K EM UVAS E VINHOS DA REGIÃO DO VALE DO SÃO FRANCISCO

PATRÍCIA BRANDÃO DA SILVEIRA

RECIFE – PERNAMBUCO – BRASIL

DEZEMBRO – 2007

DETERMINAÇÃO DE ^{238}U, ^{226}Ra, ^{228}Ra E ^{40}K EM UVAS E VINHOS DA REGIÃO DO VALE DO SÃO FRANCISCO

PATRÍCIA BRANDÃO DA SILVEIRA

DETERMINAÇÃO DE ^{238}U, ^{226}Ra, ^{228}Ra E ^{40}K EM UVAS E VINHOS DA REGIÃO DO VALE DO SÃO FRANCISCO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco, como parte integrante do curso de Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares. Área de Concentração: Aplicação de Radioisótopos.

ORIENTADOR: Dr. CLOVIS ABRAHÃO HAZIN

CO-ORIENTADORA: Dra. ELIANE VALENTIM HONORATO

RECIFE – PERNAMBUCO – BRASIL

DEZEMBRO - 2007

S587d **Silveira, Patrícia Brandão da.**

Determinação de ^{238}U, ^{226}Ra, ^{228}Ra e ^{40}K em uvas e vinhos da região do Vale do São Francisco / Patrícia Brandão da Silveira. – Recife: O Autor, 2007.

66 folhas.; il., gráfs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2007.

Inclui Bibliografia.

1. Aplicação de Radioisótopos. 2. Radionuclídeos naturais. 3. Uvas e Vinhos - Radioatividade. 4. Espectrometria gama. I. Título.

621.4837 CDD (22.ed.) **UFPE/BCTG/2008-024**

DETERMINAÇÃO DE ^{238}U, ^{226}Ra, ^{228}Ra, E ^{40}K EM UVAS E VINHOS DA REGIÃO DO VALE DO SÃO FRANCISCO

Patrícia Brandão da Silveira

APROVADA EM: 19.12.2007

ORIENTADOR: Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin
CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Eliane Valentim Honorato

COMISSÃO EXAMINADORA:

Maria Helena Paranhos Gazineu

Profa. Dra. Maria Helena Paranhos Gazineu - UNICAP

Prof. Dr. Frederico Antonio Genezini – IPEN/CNEN-SP

Prof. Dr. Rômulo Simões Cezar Menezes – DEN/UFPE

Visto e permitida a impressão

Coordenador do PROTEN/DEN/UFPE

DEDICO

Aos meus pais

“Se um dia já homem feito e realizado, sentires que a terra cede aos teus pés, obras se desmoronam, que, não há ninguém à tua volta para te estender a mão, esquece tua maturidade, passa pela tua mocidade, volta a tua infância e balbucia, entre lágrimas e esperanças, as últimas palavras que te restarão na alma: minha mãe, meu pai”.

Rui Barbosa

AGRADECIMENTOS

A Deus, que sempre esteve presente em minha vida, dando-me força de vontade, sabedoria e saúde. Graças a Ti e à Interseção de São Judas Tadeu consegui vencer mais esta etapa.

Ao meu marido, Marcílio, pelo apoio e total participação em todos os momentos de minha vida, que durante este trabalho entendeu minha ausência e agüentou minhas ansiedades. E à minha filha, Gabi, por me deixar terminar este trabalho.

Aos professores Clovis e Eliane pela confiança, compreensão e dedicação na orientação desta dissertação.

Ao ITEP, nas pessoas de Márcia Lira, Márcia Valéria e Michele Belo pela ajuda nas coletas das amostras e sugestões neste trabalho.

A Juliana e todos da Embrapa Petrolina pelo apoio durante toda a coleta.

Aos amigos Fred e Emerson, pela ajuda nas medidas no HPGe, sempre colaborando com dicas e opiniões muito valiosas para este trabalho.

A Crescêncio, pela disposição e empenho nas medidas do AAS.

Aos amigos Edlene, Edvane, Yana, Andressa, Fernando, Ana e Roberto, que sempre torceram por mim de maneira especial.

Ao Professor Rômulo, pelas sugestões e contribuições no decorrer deste trabalho.

DETERMINAÇÃO DE ^{238}U, ^{226}Ra, ^{228}Ra E ^{40}K EM UVAS E VINHOS DA REGIÃO DO VALE DO SÃO FRANCISCO

Autora: Patrícia Brandão da Silveira
Orientador: Dr. Clovis Abrahão Hazin
Co-Orientadora: Dra. Eliane Valentim Honorato

RESUMO

A avaliação dos teores de nutrientes em mostos e vinhos é de extrema importância e tem despertado o interesse de muitos pesquisadores tendo em vista que estas análises são essenciais para o controle da qualidade e autenticidade do vinho. Não menos importante é a avaliação do impacto causado pela presença de contaminantes nos solos ou pela introdução destes contaminantes via adição de agrotóxicos ou de fertilizantes, ou pela própria irrigação. Fertilizantes, por exemplo, podem conter, além dos elementos essenciais às plantas, elementos indesejáveis, como radionuclídeos naturais e metais-traço. Tanto os metais-traço como os radionuclídeos podem influenciar a qualidade como o valor comercial dos produtos agrícolas. No que se refere aos radionuclídeos, destacam-se aqueles de origem natural, incluídos neste grupo os componentes das séries do urânio e tório, além do ^{40}K, que está presente em todos os solos e rochas com uma concentração de cerca de 0,012% do potássio natural. Os teores de urânio e de seus produtos de decaimento no solo podem ser alterados pela adição de fertilizantes fosfatados. Embora inúmeros estudos tenham sido realizados sobre o impacto da presença de metais pesados e de radionuclídeos em produtos agrícolas, não há na literatura estudos sobre a importância da presença de radionuclídeos naturais na uva e no vinho. Com base nisto, este trabalho objetivou o estudo das concentrações de alguns radionuclídeos da série do ^{238}U e ^{232}Th, especificamente o ^{226}Ra e ^{228}Ra, além do ^{40}K, nos vinhos e uvas produzidos na Fazenda Milano, na região de Petrolina – PE, no Vale do São Francisco. Além disso, foram realizadas medidas complementares de alguns metais-traço a fim

de se verificar a existência de uma possível correlação entre esses metais e os radionuclídeos estudados. Os radionuclídeos foram determinados através da espectrometria gama, utilizando-se um detector de germânio hiperpuro. Os resultados obtidos para o ^{226}Ra em amostras de polpa e vinho variaram de 0,60±0,05 a 0,70±0,05 e de 0,16±0,01 a 0,45±0,08 Bq L^{-1}, respectivamente. Os valores de ^{238}U se situaram entre 8,7±1 a 10±1 e 1,4±0,4 a 3,2±0,9 Bq L^{-1} para as amostras de polpa e vinho, respectivamente. As concentrações obtidas para o ^{40}K variaram entre 43±1 a 56±2 para a polpa e 85±2 a 94±1 Bq L^{-1} para o vinho. Os teores de ^{226}Ra e ^{40}K estão de acordo com os valores encontrados na literatura para a polpa e vinho. Nas amostras de solo, o ^{226}Ra e ^{228}Ra estão presentes em concentrações de atividade superiores aos valores de referência da UNSCEAR.

Palavra-chave: Radionuclídeos naturais, Radioatividade em uvas e vinhos, Espectrometria gama.

DETERMINATION OF ^{238}U, ^{226}Ra, ^{228}Ra AND ^{40}K IN GRAPES AND WINES OF THE VALLEY OF THE SÃO FRANCISCO

Author: Patrícia Brandão da Silveira
Adviser: Dr. Clovis Abrahão Hazin
Adviser: Dra. Eliane Valentim Honorato

ABSTRACT

The assessment of the content of nutrients in musts and wine has been the subject of several studies due to its importance for the quality control and even for determining the geographical authenticity of a specific wine brand. Not less important is the assessment of the impact on the final product caused by the presence of contaminants in the soil. It has to be taken also into consideration that the addition of fertilizers, pesticides, and even irrigation water can increase the content of contaminants in the soil. Fertilizers, for example, may contain unwanted elements such as trace metals and radionuclides. These contaminants can affect both the quality and the commercial value of the agricultural products. The most important contaminants, as far as radioactive elements is concerned, are the members of the uranium and thorium natural series, and potassium-40, which is present in all soils and rocks with an average concentration around 0.012% of the natural potassium. The content of uranium and of its decay products in soils can be modified by the addition of phosphate fertilizers. Although several studies have been performed aiming to assess the impact of the presence of metals and radionuclides in many agricultural products, there is no reference in the literature concerning the presence of natural radionuclides in grapes and wine. Therefore, this study was carried out with the objective of determining the content of some members of the uranium and thorium decay series (namely, ^{226}Ra and ^{228}Ra), besides ^{40}K, in grapes and wine produced in the *Fazenda Milano*, in the municipality of Petrolina – Pernambuco, in the *Vale do São Francisco*. Besides, measurements were performed for some trace metals, aiming to verify if any correlation exists

between the metal and radionuclide contents. The radionuclides were determined by gamma spectrometry, using a hyperpure Germanium detector. The results for ^{226}Ra in samples of pulp and wine ranged from 0.60 ± 0.05 to 0.70 ± 0.05 and 0.16 ± 0.01 to 0.45 ± 0.08 Bq L^{-1}, respectively. The values of ^{238}U, on the other hand, ranged from 8.7 ± 1 to 10 ± 1 and 1.4 ± 0.4 to 3.2 ± 0.9 Bq L^{-1} for samples of pulp and wine, respectively. Concentrations obtained for ^{40}K stayed between 43 ± 1 to 56 ± 2 for pulp and 85 ± 2 to 94 ± 1 Bq L^{-1} for wine. ^{238}U presented the greatest activity concentration in the samples of pulp and wine. The levels of ^{226}Ra and ^{40}K are in agreement with the values found in the literature for both pulp and wine. In soil samples, on the other hand, ^{226}Ra and ^{228}Ra have activity concentrations above the reference values recommended by UNSCEAR.

Keywords: Natural radionuclides, Radioactivity in grapes and wines, gamma spectrometry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exposição do homem à radiação ionizante.....18
Figura 2: Série de decaimento radioativo do ^{238}U.....19
Figura 3: Série de decaimento radioativo do ^{232}Th.....19
Figura 4: Área de pesquisa da Fazenda Milano em Petrolina.....35
Figura 5: Amostras de uva da variedade Castelão.....38
Figura 6: Coleta de amostras de solo.....39
Figura 7: Reservatório de água para irrigação.....40
Figura 8: Sistema de irrigação.....40
Figura 9: Foto do sistema de medidas (Laboratório de Instrumentação – DIAMB/CRCN).....42
Figura 10: Detector HPGe na blindagem.....43
Figura 11: Curva de eficiência em energia (geometria de 200 g).....45
Figura 12: Curva de eficiência em energia (geometria de 1 L).....46
Figura 13: Curva de eficiência em energia (geometria de 200 mL).....46
Figura 14: Espectrômetro de Absorção Atômica.....47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Determinação de alguns radionuclídeos através de nuclídeos emissores gama.....33
Tabela 2: Fatores de conversão para dose efetiva comprometida por ingestão de radionuclídeos naturais.....49
Tabela 3: Limite de detecção e quantificação para vinho e polpa.....50
Tabela 4: Concentração de metais em amostras de polpa.....51
Tabela 5: Concentração de metais em amostras de vinhos.....51
Tabela 6: Limite de detecção por espectrometria gama.....53
Tabela 7: Concentração de atividade de radionuclídeos naturais em amostras de solo, uva e vinho (Variedade Barbera).....53
Tabela 8: Concentração de atividade de radionuclídeos naturais em amostras de solo, uva e vinho (Variedade Castelão).....54
Tabela 9: Concentração de atividade de radionuclídeos naturais em amostras de solo, uva e vinho (Variedade Schomburguer).....54
Tabela 10: Valores de referência de concentração de atividade de ^{238}U, ^{232}Th, ^{228}Ra, ^{226}Ra por unidade de massa.....55
Tabela 11: Concentração de atividade de radionuclídeos naturais em amostras de solo sem adição de fertilizantes.....56
Tabela 12: Concentração de atividade de radionuclídeos naturais em amostras de água e fertilizantes.....57
Tabela 13: Comparação da concentração de atividade das amostras de polpa e de mosto.....57
Tabela 14: Coeficiente de correlação entre a concentração de ^{226}Ra no vinho e os parâmetros físico-químicos do vinho 58
Tabela 15: Ingestão diária dos radionuclideos devido ao consumo de vinhos pela população brasileira.....58
Tabela 16: Dose efetiva anual devido ao consumo de vinhos pela população brasileira.....59

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....15

2 REVISÃO DE LITERAURA.....17

2.1 Radioatividade Ambiental.....17

2.1.1 Comportamento dos radionuclídeos no ambiente.....18

2.2 Radioatividade no solo.....22

2.3 Radionuclídeos naturais em alimentos.....23

2.4 Transferência de contaminantes do solo para a planta.....25

2.5 Aspectos da vitivinicultura.....26

2.5.1 Radionuclídeos e metais em uva e vinho.....26

2.5.2 Solo de cultivo da videira.....29

2.5.3 Água de irrigação.....30

2.5.4 Fertilizantes.....30

2.6 Espectrometria gama.....31

2.7 Espectrometria de Absorção Atômica.....34

3 MATERIAL E MÉTODOS.....35

3.1 Caracterização da área de estudo.....35

3.2 Coleta e Análise das Amostras.....37

3.2.1 Amostras de uva e vinho.....37

3.2.2 Solo.....38

3.2.3 Água de irrigação e reservatório.....39

3.2.4 Fertilizante.....41

3.3 Controle de qualidade das medidas por espectrometria de absorção atômica.....41

3.4 Instrumentação utilizada.....41

3.4.1 Sistema de contagem no HPGe.....41

3.4.2 Espectrômetro de Absorção Atômica.....47

3.4.2.1 Análise das amostras.....47

3.5 Metodologia de avaliação de risco.....48

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....50

4.1 Análises dos metais.....50

4.1.1 Cálculo do limite de detecção e quantificação de metais.....50

4.1.2 Determinação de Fe, Ca, Na, K e Mg em amostras de polpa e de vinho.....50

4.2 Análise Radiométrica.....52

4.2.1 Cálculo do limite de detecção.....52

4.2.2 Cálculo da concentração da atividade.....53

4.2.3 Ingestão diária de radionuclídeos naturais e dose efetiva anual...58

5 CONCLUSÕES.....60

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS.....61

1 INTRODUÇÃO

No Brasil e no mundo, o consumo de vinhos finos tem aumentado significativamente, confirmando a tendência atual de procura por vinhos de qualidade. Essa tendência deve manter-se no futuro, o que representa uma oportunidade para a produção de vinhos de qualidade em novas regiões, já que os vinhos tendem a ser valorizados por sua tipicidade, influenciada por fatores de produção ligados a cada região produtora. A região do Vale do São Francisco, no nordeste do Brasil, alcançou um grau de desenvolvimento e de notoriedade que a torna consolidada como região vitivinícola de importância nacional e internacional. Além disso, essa região possui o atributo singular de estar em um local de clima com variação intra-anual, o que aumenta o leque de possibilidades de elaboração de diferentes produtos de qualidade (HOFFMANN et al., 2005; FINEP, 2001; TONIETTO; CARBONNEAU, 1999).

O conhecimento dos teores de nutrientes em mostos e vinhos é de extrema importância e tem despertado o interesse de muitos pesquisadores. Vários autores (ACETO et al., 2002; ALMEIDA et al., 2002; BAXTER et al., 1997) estudaram os elementos traço presentes na uva e no vinho, tendo em vista que estas análises são de grande importância para o controle da qualidade e autenticidade do vinho. Não menos importante, é a avaliação do impacto causado pela presença de contaminantes nos solos ou pela introdução destes contaminantes via adição de agrotóxicos ou de fertilizantes, ou pela própria irrigação.

Os solos agricultáveis, por si só, podem não conter os nutrientes necessários para desenvolvimento das plantas, tornando necessária a aplicação de fertilizantes, os quais são normalmente ricos em elementos essenciais como nitrogênio, fósforo e potássio. Esses fertilizantes podem conter, além dos elementos essenciais às plantas, elementos indesejáveis, como radionuclídeos naturais e metais pesados.

Tanto os metais pesados como os radionuclídeos podem influenciar a qualidade como o valor comercial dos produtos agrícolas. No que se refere aos radionuclídeos, destacam-se aqueles de origem natural, incluídos neste grupo os componentes das séries do urânio e tório, além do ^{40}K, que está presente

em todos os solos e rochas com uma concentração de cerca de 0,012% do potássio natural.

O urânio, por outro lado, é um dos radionuclídeos naturais mais comumente encontrados nos solos e rochas, sendo seu teor médio mundial de 2 ppm (aproximadamente 25 Bq kg^{-1}) podendo este teor variar entre 0,5 a 5 ppm, devido, principalmente, às características da formação geológica (SILVA, 1995; SHEPPARD et al., 2005).

A distribuição dos elementos da série do urânio e do tório no ambiente é aproximadamente uniforme. Algumas regiões, no entanto, apresentam áreas com níveis de radioatividade ambiental mais elevado que a média, em relação aos teores de minerais radioativos de solos e rochas. Este é o caso, por exemplo, da região urano-fosfática localizada na faixa sedimentar costeira, entre os Estados de Pernambuco e Paraiba. Análises realizadas nos concentrados obtidos na usina de beneficiamento do fosforito extraído daquela região, mostraram teores de urânio (na forma de U_3O_8) na faixa de 200 a 300 ppm (SAAD, 2004). No processo de beneficiamento do fosforito, o urânio se concentra no ácido fosfórico, matéria-prima utilizada para a produção de fertilizantes fosfatados. Assim, a aplicação desses fertilizantes pode aumentar os níveis de urânio no solo.

Embora inúmeros estudos tenham sido realizados sobre o impacto da presença de metais pesados e de radionuclídeos em produtos agrícolas, não há na literatura estudos sobre a importância e a presença de radionuclídeos naturais na uva e no vinho.

Com base nisto, este trabalho objetivou o estudo das concentrações de alguns radionuclídeos da série do ^{238}U e ^{232}Th, especificamente o ^{226}Ra e ^{228}Ra, além do ^{40}K, nos vinhos e uvas produzidos na Fazenda Milano, na região de Petrolina – PE. Além disso, foram realizadas medidas complementares de alguns metais-traço a fim de se verificar a existência de uma possível correlação entre esses metais e os radionuclídeos estudados.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Radioatividade Ambiental

A radiação ambiental está presente na atmosfera e na superfície da terra, devido tanto aos radionuclídeos cosmogênicos, originados da interação do espaço cósmico, como aos radionuclídeos primordiais, provenientes das rochas e solos, principalmente os das séries do urânio e tório e do potássio-40.

Os radionuclídeos naturais estão presentes no ar, água, solos e rochas. Por isso, o conhecimento da distribuição destes radionuclídeos no ambiente é um pré-requisito importante para a avaliação da exposição à radiação natural por parte do público e, conseqüentemente, da dose de radiação recebida (TZORTZIS et al.,2003).

A maioria dos radionuclídeos naturais apresenta elevado número atômico e pertence a três grandes séries radioativas naturais: série do ^{238}U, do ^{232}Th e do actínio (^{235}U). Estas séries produzem em seu decaimento, grupos de radionuclídeos com diferentes propriedades químicas e físicas e com ampla faixa de meia-vidas. Quando inalados ou ingeridos, estes radionuclídeos podem contribuir significativamente para a dose de radiação na população, além disso, os emissores gama também causam exposições externas, contribuindo para o aumento da dose. Conforme dados da literatura, os radionuclídeos naturais contribuem com a maior fração da dose anual média decorrente da exposição às radiações ionizantes (Figura 1).

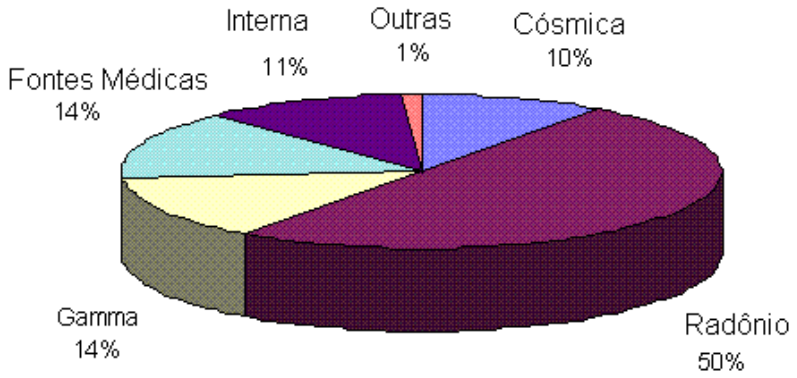

Figura 1: Exposição do homem à radiação ionizante (EPA, 2000)

2.1.1 Comportamento dos radionuclídeos no ambiente

A ação de agentes naturais, tais como, ar, água e CO_2, sobre uma rocha matriz, produz reações físico-químicas como oxidação, decomposição, e lixiviação, que provocam alterações nela. Os produtos do intemperismo (rocha alterada e solo) estão sujeitos a outros processos da seqüência exógena, como transporte e sedimentação (TOLEDO et al., 2000). Quando cátions solúveis estão presentes no solo, podem ocorrer diferentes permutações. Um cátion pode remanescer na solução do solo e ser altamente móvel, ou ser adsorvido em uma superfície de partículas de argila ou em colóides orgânicos do solo, e ser imobilizado.

A radioatividade ambiental no solo é originada pelo decaimento de radionuclídeos primordiais ^{238}U, ^{235}U, ^{232}Th, ^{87}Rb e ^{40}K. Porém, a maior contribuição para a exposição de indivíduos à radiação natural provém dos produtos de decaimento do ^{238}U e do ^{232}Th (Figuras 2 e 3).

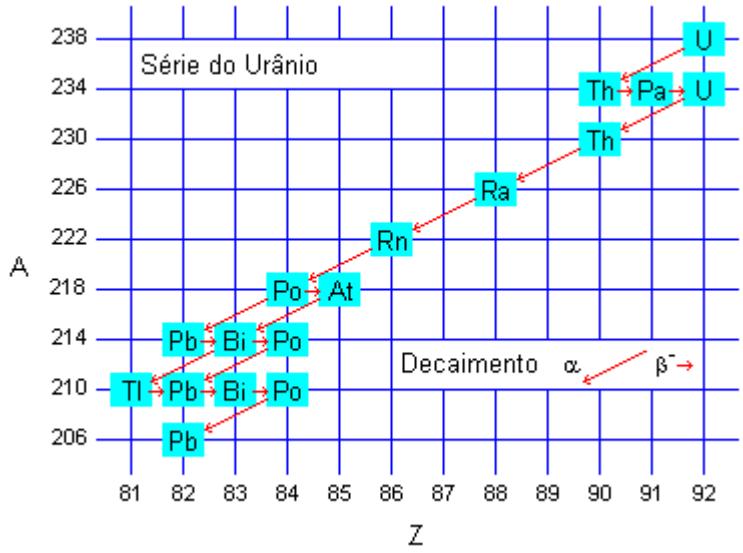

Figura 2: Série de decaimento radioativo do ^{238}U

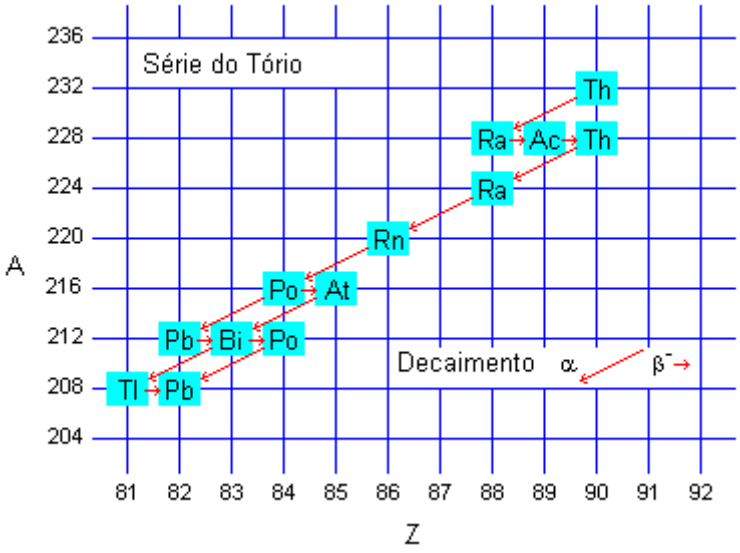

Figura 3: Série de decaimento radioativo do ^{232}Th

Os elementos radioativos de maior interesse para o estudo do teor de radionuclídeos em solos são os que apresentam um grau expressivo de mobilidade. Estes elementos podem mover-se no solo pela influência da água e de soluções salinas, tornando-se disponíveis para as plantas. A mobilidade dos radionuclídeos no ambiente depende principalmente da meia-vida, das características químicas e físicas do radionuclídeo e do meio onde está disperso, como as características da vegetação e dos organismos presentes no meio. Além destes fatores, a mobilidade depende do pH do solo, da hidrologia

de cada terreno; da presença de minerais de argila e das características da vegetação e organismos presentes no meio. A vegetação pode, por exemplo, reter certos radionuclídeos por um longo prazo, disponibilizando-os para migração no ambiente, principalmente através do fluxo de corrente de água, podendo haver bioacumulação nos vegetais (HRABOVSKYY et al., 2004).

Dentre os elementos radioativos naturais, o urânio (sob a forma U^{+6}) e o radônio apresentam bom grau de mobilidade no solo. Alguns elementos podem estar presentes como cátions, de modo a serem adsorvidos pelos minerais do solo. O grau de adsorção e deposição de íons (cátions) no solo, depende de alguns fatores, tais como: quantidade de outros íons presentes, tipo de minerais de argila e o pH do solo (SCHULTZ, 1995).

O rádio, o estrôncio e o bário são membros do grupo dos metais alcalinos terrosos; estando os elementos oxidados deste grupo sempre presentes no estado de oxidação 2+. Alguns membros do grupo 2A da tabela periódica apresentam acentuada substituição isomórfica, como é o caso, por exemplo, do rádio e do bário. O urânio, embora pertença ao grupo 5B (VB) da tabela periódica, apresenta boa substituição isomórfica com o cálcio.

O rádio encontra-se disperso na natureza, tanto nos minerais como nas águas. As maiores concentrações deste radionuclídeo são encontradas nos minérios que contêm urânio e tório. São conhecidos 13 isótopos de rádio; dentre eles, os mais abundantes são o ^{226}Ra, um emissor alfa da série de decaimento do ^{238}U, com meia-vida de 1600 anos e o ^{228}Ra, um emissor beta da série de decaimento do ^{232}Th, com meia-vida de 5,7 anos.

A mobilidade do rádio em soluções aquosas é de moderada a baixa, sendo bem adsorvido por óxidos de ferro e por matéria orgânica. Esta adsorção é uma reação que limita a mobilidade deste radionuclídeo no meio ambiente.

Segundo o Comitê Cientifico das Nações Unidas Sobre os Efeitos da Radiação Atômica (UNSCEAR - United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation), a atividade média de ^{226}Ra estimada na superfície dos solos de áreas não classificadas como de alta radioatividade é de 25,9 Bq kg^{-1}.

Quando o rádio é incorporado ao corpo, seu comportamento é similar ao do cálcio, um elemento metabolicamente essencial, e uma fração apreciável é depositada nos ossos. Cerca de 70-90 % do rádio no corpo fica retido nos

ossos, o restante é distribuído uniformemente nos tecidos moles (UNSCEAR, 1982).

O urânio encontrado na natureza tem três isótopos emissores alfa: ^{238}U ($t_{1/2}$ = 4,5x10^9 anos), ^{235}U ($t_{1/2}$ = 7x10^8 anos) e ^{234}U ($t_{1/2}$ = 2,4x10^5 anos), com abundâncias isotópicas de 99,28 %; 0,71 % e 0,0058 %, respectivamente. O ^{238}U, mesmo sendo o isótopo de urânio mais abundante na natureza, possui baixa atividade especifica (1,2x10^4 Bq g^{-1}), portanto não é uma fonte potencial de irradiação. Entretanto, ele origina uma série de produtos de decaimento radioativo que são fontes significativas de irradiação interna e externa. Os principais estados de oxidação do urânio são 3+, 4+, 5+ e 6+. Em solução, o estado de oxidação mais estável é o 6+ (SANTOS, 2002).

Nos solos, o urânio é encontrado no estado de oxidação 6+. Assim, um aumento no estado de oxidação do urânio corresponde diretamente a um aumento de sua mobilidade no solo. O U^{6+}, quase sempre ocorre como radical uranila (UO_2^{2+}), sendo bastante móvel. O urânio tende a se associar às substâncias húmicas, porém com menos intensidade do que o tório (LITAOR, 1995).

No organismo humano, o urânio forma complexos com os íons bicarbonato (HCO_3) do plasma e com as proteínas. Ele é retido, principalmente, nos rins e no tecido ósseo, sendo 90% do urânio fixado com eliminação lenta. Esse elemento pode causar risco potencial ao homem pela sua toxidez química, pela sua toxidez radiológica ou de seus produtos filhos, os quais são, em sua maioria, emissores de radiação alfa. Sua toxidade depende não somente da quantidade incorporada, mas também, da forma química (solúvel ou insolúvel) e da via de incorporação. Dependendo dessas condições, a toxidade pode ser química ou radioativa. A toxidade química aparece quando o urânio é absorvido na forma de compostos solúveis em água. Na forma insolúvel, ele é essencialmente radiotóxico.

O potássio-40 é um radioisótopo que se apresenta na proporção de 0,012% do potássio natural. Possui meia-vida de 1,28 x 10^{10} anos, decaindo tanto por emissão beta quanto por captura eletrônica, acompanhada de emissão gama de 1,46 MeV, com 10,7% de abundância. É o radionuclídeo que mais contribui para a exposição interna à radiação natural, uma vez que é um isótopo do potássio natural, um nutriente indispensável a todos os organismos

vivos. Uma vez que suas concentrações no corpo humano são homeostaticamente controladas, os níveis de ^{40}K são determinados, principalmente, por circunstâncias fisiológicas.

2.2 Radioatividade no solo

Os minerais ocorrem naturalmente nos solos, geralmente em concentrações relativamente baixas, como resultado do intemperismo e de outros processos pedogênicos, que atuam nos fragmentos de rochas nos quais os solos se desenvolvem. As rochas de diferentes tipos variam consideravelmente em sua composição mineralógica e elementar, dando origem a diferenças de concentrações minerais entre os solos. O solo é um complexo heterogêneo compreendendo, além dos fragmentos de rochas, minerais secundários tais como argilas, além de óxidos de ferro, alumínio, manganês, matéria orgânica e, algumas vezes, carbonatos (geralmente carbonato de cálcio).

Normalmente, os solos utilizados para a agricultura e horticultura têm deficiência de um ou mais micronutrientes ou macronutrientes necessários ao desenvolvimento das plantas. Portanto, para o bom desenvolvimento e produtividade das culturas, essas deficiências são corrigidas pela aplicação de insumos agrícolas aos solos e culturas, tornando-se essa prática comum na agricultura.

Ações antrópicas freqüentes podem modificar a composição química do solo, a longo prazo, resultando na acumulação de radionuclídeos naturais como , ^{238}U, ^{232}Th e ^{40}K, metais pesados e outros compostos em níveis de concentração indesejáveis. Uma vez no solo, estes radionuclídeos e metais pesados se distribuem, seja na solução do solo para a absorção pelas plantas, seja por deposição e adsorção na superfície das partes aéreas de culturas. Portanto, as culturas poderão conter teores de radionuclídeos variados, de acordo com a natureza do solo, emprego de fertilizantes, usos de águas contaminadas na irrigação e tratamento com defensivos e pela sua proximidade de locais com atividades industriais (SANTOS, 2002).

O conhecimento da concentração de radionuclídeos naturais e metais nos solos subsidia o entendimento e prognóstico dos problemas nas culturas, saúde animal e humana. Alguns metais presentes nas rochas e solos, normalmente em pequenas quantidades, são macro ou micronutrientes essenciais, possuindo uma variedade de funções bioquímicas em todos os organismos vivos, sendo que, alguns, fazem parte integral de várias enzimas. Embora sejam essenciais, podem ser tóxicos quando ingeridos em excesso; ambos, toxidade e necessidade variam de elemento para elemento e de espécie para espécie. Desse modo, informações sobre ingestão de radionuclídeos naturais através da cadeia alimentar são importantes na quantificação do risco à saúde humana.

2.3 Radionuclídeos naturais em alimentos

Os radionuclídeos naturais são encontrados em todos os vegetais, em teores variáveis, dependendo da fisiologia da planta, do tipo de solo do cultivo, do gerenciamento das culturas, dos agroquímicos utilizados e, até mesmo da poluição ambiental.

No Brasil, diversos estudos sobre radioatividade natural em alimentos foram realizados (AMARAL, 1992; LAURIA et al., 2001; SANTOS, 2002). Porém, estes representam estudos específicos de áreas de radioatividade natural elevada, visando principalmente, estimar a dose efetiva anual e/ou diária, em grupos críticos. Existem apenas alguns levantamentos da concentração de radionuclídeos da série do ^{238}U em mandioca (MALANCA et al., 2000) e de ^{40}K em alimentos (VENTURINE & SORDI, 1999) cultivados em áreas de radioatividade natural normal.

A maior parte dos dados disponíveis na literatura, de concentração de atividade por unidade de massa e de ingestão de radionuclídeos naturais em alimentos de origem vegetal e seus produtos derivados, são procedentes de países como: Polônia, Romênia, Índia, China, Japão, Estados Unidos e Reino Unido. O UNSCEAR (2000), agregou dados de atividade de radionuclídeos naturais de alimentos disponíveis na literatura, estabelecendo desta forma,

valores de referência nas diversas categorias de alimentos de origem vegetal e animal.

Pietrzak-Flis et al., (2001) tendo em vista os diferentes tipos de solo na Polônia, determinaram as concentrações em atividade para ^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{210}Pb e ^{210}Po em alimentos constituintes da dieta de populações de diferentes regiões observadas. Em determinada região, as maiores concentrações de ^{226}Ra, (137±2) mBq kg^{-1}, foram encontradas na salsa e de ^{238}U e ^{232}Th em espinafre, (13,6±0,2) e (6,7±0,6) mBq kg^{-1}, respectivamente; em outras regiões, as mais elevadas concentrações, tanto de ^{226}Ra quanto de ^{210}Pb, foram encontradas nas farinhas de trigo, (80,4±8,6) e (112±38) mBq kg^{-1}, respectivamente. Em relação aos vegetais, os autores observaram que a contribuição dos alimentos na ingestão dos radionuclídeos analisados também difere entre regiões.

Toader (1993) avaliou os níveis de ^{226}Ra entre 1986 e 1992 em alguns produtos alimentícios da região de Bucarest. As maiores concentrações de atividade foram encontradas na cenoura, 212 mBq kg^{-1}, seguidas das farinhas branca (72,2 mBq kg^{-1}) e preta (119 mBq kg^{-1}). Alguns trabalhos foram conduzidos no Japão devido ao aumento da importação de alimentos; as maiores concentrações de atividade de ^{232}Th e ^{238}U foram encontradas para o grupo constituído de frutas, vegetais e batatas, com concentração média de atividade de 2,3 mBq kg^{-1} de ^{232}Th e de 26 mBq kg^{-1} de ^{238}U (SHIRAISHI et al., 1995).

Amaral et al., (2005) realizaram estudos da concentração de urânio e ^{226}Ra em alimentos consumidos na região fosfática de Pernambuco. Esses alimentos foram divididos em grupos de grãos, frutas, tubérculos e raízes. Para os grãos, a concentração de atividade de urânio variou de 17 a 81 mBq kg^{-1} e ^{226}Ra de 130 a 748 mBq kg^{-1}, as frutas variaram de 36 a 81 mBq kg^{-1} para o urânio e 76 a 157 mBq kg^{-1} para o ^{226}Ra. Os tubérculos e as raízes tiveram uma concentração de urânio que variou de 29 a 51 mBq kg^{-1} e de 367 a 672 mBq kg^{-1} para o ^{226}Ra, respectivamente.

2.4 Transferência de contaminantes do solo para a planta

A contaminação das partes comestíveis de um vegetal, quando este é cultivado em um solo contaminado por um elemento químico estável ou instável, é resultado de uma série de mecanismos biológicos. Estes mecanismos, que ocorrem no interior do vegetal, iniciam-se com a absorção de nutrientes pelas raízes até o transporte da seiva pelas partes aéreas do vegetal. Alguns processos tais como: característica físico-químicas do solo; absorção de íons pelas raízes; transporte de íons; afetam a transferência de material contaminante do solo para a planta (CARINI, 2001; MOSQUEIRA, 2004; WASSERMAN et al., 2002).

Normalmente, estes processos não são estudados individualmente devido à dificuldade de isolamento de uma destas variáveis. Eles são, na verdade, sintetizados em um único parâmetro chamado de Fator de Transferência. Este fator que é comumente chamado de FT, relaciona a concentração de radionuclídeos em certas partes de um vegetal com a concentração do mesmo radionuclídeo no solo. O FT é uma grandeza adimensional e é definido pela razão entre as concentrações (em Bq kg^{-1} de massa seca) do radionuclídeo no vegetal e no solo (MOSQUEIRA, 2004).

Deste modo, o uso dos FT_S presume a existência de uma linearidade entre a concentração da atividade em plantas e a concentração da atividade total do solo. Entretanto, os mecanismos mencionados anteriormente, e principalmente quando aplicados em ecossistemas agrícolas, podem produzir uma alta variabilidade dos FTs, atingindo variações por fatores de cerca de 25 vezes para plantas jovens cultivadas num mesmo local (ÁVILA et al., 1998).

De acordo com alguns trabalhos (CARINI, 2001; MOSQUEIRA, 2004), os vegetais tropicais possuem uma tendência de apresentar fatores de transferência elevados, quando comparados com vegetais cultivados em climas temperados.

2.5 Aspectos da vitivinicultura

Existem inúmeras variedades de uvas para a elaboração de vinho em diferentes regiões vinícolas. Pode-se dividi-las em duas categorias principais: a *Vitis vinifera*, que dá vinhos superiores e a *Vitis labrusca*, que dá vinhos comuns. No Brasil, as variedades de uvas da espécie *Vitis vinifera* têm seu cultivo localizado principalmente nos Estados mais frios do país, Rio Grande do Sul e Santa Catarina. A produção das variedades viniferas no Estado de Pernambuco, no vale do rio São Francisco, foi iniciada ao longo das duas últimas décadas. As uvas da espécie *Vitis labrusca*, devido à sua rusticidade e resistência, são cultivadas nos demais Estados onde a indústria vinícola se instalou, como Minas, São Paulo e Paraná (SILVA et al., 1998).

Durante a vinificação, as uvas frescas esmagadas sofrem a invasão de leveduras, que atacam principalmente os açúcares da fruta, formando, a partir deles, álcool etílico e gás carbônico. Inúmeras outras substâncias vão se formar nesse processo, de acordo com a uva empregada, o tipo de levedura e de fermentação. Além dos fatores ditos "químicos", alguns agentes externos, como o clima e variação do solo, afetam a qualidade do vinho produzido (OIV, 2005).

2.5.1 Radionuclídeos e metais em uvas e vinhos

As substâncias minerais são constituintes importantes de mostos e vinhos e estão presentes em concentrações em torno de 0,3 % (AGOSTINI, 1995). Estas substâncias podem ser divididas em: macroelementos, microelementos e elementos-traço. A concentração destes elementos inorgânicos nos mostos e nos vinhos varia de acordo com uma série de fatores, tais como: solo de cultivo da videira, uso de diferentes tipos de adubos e fungicidas, variedades de uva, técnica e procedimentos aplicados durante a vinificação e conservação, recipientes utilizados, proximidades das videiras de indústrias e rodovias, clima, etc.

Vários autores estudaram os elementos traço presentes na uva e no vinho, mas não existe literatura sobre a presença de radionuclídeos naturais nessas matrizes. Alguns autores como Carini, (1996, 1997, 2000, 2001);

Zehnder et al. (1994) estudaram o transporte de césio e estrôncio da videira para o vinho, mas os estudos limitaram-se à adição de contaminantes radioativos nas videiras para verificar o percurso traçado pelos elementos e onde eles se concentram, ou seja, foram utilizados como traçadores radioativos para avaliação de transporte de radionuclídeos em frutas (CARINI, 2000). No estudo do transporte de césio na videira uma avaliação do fator de transferência desse contaminante variou na ordem de 10^{-1}, tanto para o mosto (uva) quanto para o vinho. Estes estudos avaliaram quais seriam as precauções que se deveria ter em relação ao ambiente, caso ocorresse uma contaminação deste material na natureza, e quais as culturas que absorveriam este radionuclídeo.

As análises de minerais no vinho e na uva, por sua vez, são de grande importância para o controle da qualidade, autenticidade do vinho, biodisponibilidade de metais e toxidade. A presença de vários elementos influencia o processo de fabricação e a qualidade do vinho. O índice dos metais no vinho pode ser atribuído às fontes naturais (deposição atmosférica da matéria particulada transportada por via aérea em uvas e transferência dos metais do solo através das raízes às uvas e finalmente ao vinho) e à contaminação durante o processo de fabricação do vinho (AGOSTINI, 1995; PYRZYNSKA, 2004; CASTINEIRA et al., 2004).

Grande parte destes minerais são ativadores de enzimas que atuam no processo fermentativo e em reações metabólicas dos seres vivos, e, portanto são de interesse durante o processamento tecnológico do vinho, aumentando ou diminuindo sua estabilidade. Outros são significantes porque participam da composição e nutrição das leveduras e da nutrição humana.

Recentemente, alguns autores como Castineira et al. (2004) e Kristl et al. (2003) publicaram mudanças nas concentrações de metais durante o processo de vinificação. Também investigam a migração de alguns elementos no transporte da uva para o vinho.

Importância de alguns metais na uva e no vinho:

Potássio

O potássio é o cátion mais abundante no vinho devido, em grande parte, à liberação desse mineral pela parte sólida da uva (película e semente) por ocasião da maceração. Geralmente o teor de K representa de 40 % a 60 % das cinzas dos vinhos. Embora a concentração de K no vinho esteja relacionada ao solo, à planta, às condições climáticas e ao sistema de vinificação, seu teor final depende do equilíbrio iônico que ocorre no vinho (ACETO et al., 2002).

Durante o amadurecimento da uva, o conteúdo de potássio aumenta. Garcia (1987) mostra que na primeira tomada de amostra de mosto, o conteúdo de potássio era 825 mg L^{-1} e na última tomada de amostra, quase no período da colheita, o conteúdo passou para 1350 mg L^{-1}. Segundo Garcia (1987), o aumento do teor de potássio no período de amadurecimento se deve ao fato da uva ser um acumulador de açúcar. Nos vinhos, as quantidades de potássio são sempre inferiores à dos mostos correspondentes, devido à precipitação do bitartarato de potássio no final da fermentação (RIZZON et al., 2000).

Cálcio

O cálcio também é um constituinte natural do vinho. Sua determinação é importante para monitorar a precipitação do bitartarato de cálcio, que ocorre lentamente no vinho (LARA et al., 2005). No mosto, seu conteúdo diminui durante o período de maturação. A quantidade de cálcio não é apenas função da variedade de uva, tipo de solo e condições climáticas, mas também função do tratamento tecnológico do mosto e vinho (GARCIA, 1987). Os valores encontrados por Garcia (1987) em mostos variaram de 310 a 500 mg L^{-1} e 55 a 59 mg L^{-1} para vinhos.

Magnésio

O teor médio de Mg para o vinho e mosto é normalmente superior ao do Ca, devido aos seus sais serem mais solúveis. Ele é importante para a composição e nutrição das leveduras (PYRZYNSKA, 2004). O conteúdo de magnésio durante o período de maturação da uva aumenta gradativamente. Nos vinhos o magnésio é encontrado em pouca quantidade, há mais Mg no mosto do que no vinho. Segundo Garcia (1987) as quantidades de Mg

encontradas no mosto oscilam entre 67 a 76 mg L^{-1}, e nos vinhos as quantidades encontradas foram de 51 a 55 mg L^{-1}.

Ferro

É um constituinte natural que afeta a qualidade e as características finais do vinho. O ferro normalmente está presente nas uvas, nas enzimas, mas sua concentração no vinho depende também do tipo do solo, da maturação da uva, das condições climáticas, de agrotóxicos e do processamento do vinho (LARA et al., 2005). As plantas absorvem o ferro do solo como Fe^{2+} e Fe^{3+}. Nos solos ácidos pode haver falta de ferro na planta induzida por excesso de manganês presente no meio, o qual inibe competitivamente a absorção do ferro, oxidando-o. A concentração de ferro no mosto é maior do que no vinho, e a perda é devida, durante a fermentação, à absorção deste metal pelas leveduras. Segundo Garcia (1987) o conteúdo de Fe encontrado no mosto foi de 2 e 5 mg L^{-1} e o teor encontrado no vinho variou de alguns miligramas até 50 mg L^{-1}.

Sódio

O sódio não é um elemento muito abundante no vinho. Teores muito elevados do elemento no vinho podem ser decorrentes do uso de dióxido de enxofre na forma metabissulfito de sódio. O uso de resinas trocadoras de íons também pode aumentar o conteúdo de sódio no vinho. O conteúdo de sódio diminui durante a fermentação. Foi comprovado por Garcia (1987), que também observou que os conteúdos de sódio para o mosto estão compreendidos entre médias de 19 e 65 mg L^{-1} e nos vinhos entre 30 e 41 mg L^{-1}. Esta diminuição ocorre devida à utilização de sódio pelas leveduras durante a fermentação.

2.5.2 Solo de cultivo da videira

A videira adapta-se bem a vários tipos de solo, mas, para que isso ocorra, três fatores são muito importantes: o solo deve ser pobre, seco e ter boa drenagem. Essas três condições permitem que as raízes da videira se desenvolvam plenamente, pois é necessário que o solo não contenha excesso

de nutrientes para que não ocorram uma precipitação no vinho de alguns elementos. Os tipos de solo que proporcionam boa drenagem e aeração permitem também o armazenamento do calor do sol para manter as raízes aquecidas à noite, quando a temperatura cai. Sob essas condições, as raízes da parreira atingem até 15 m, absorvendo nessa profundidade a água e as substâncias minerais de que necessita para seu desenvolvimento, dependendo do local em que se encontram (a maioria dos solos na região semi-árida são rasos, com menos de 1,5 m de profundidade) (AGOSTINI, 1995).

2.5.3 Água de irrigação

A agricultura irrigada depende tanto da qualidade como da quantidade da água. No entanto, o aspecto da qualidade tem sido desprezado devido ao fato de que, no passado, em geral, as fontes de água eram abundantes, de boa qualidade e de fácil utilização. Pode-se definir a qualidade da água por suas características físicas, químicas ou biológicas, sendo que na sua avaliação para irrigação os parâmetros a serem analisados devem ser os físico-químicos. A composição e qualidade das águas destinadas à irrigação dependem da zona climática, da fonte da água, do trajeto percorrido, da época do ano e da geologia da região. A qualidade da água de irrigação pode variar segundo o tipo e a quantidade de sais dissolvidos. Estes sais são encontrados em quantidades pequenas, porém muitas vezes significativas, tendo sua origem na intemperização das rochas e dos solos, pela dissolução lenta do calcário e de alguns elementos químicos instáveis e estáveis, que são levados pelas águas de irrigação e se depositam no solo, acumulando-se à medida que a água evapora ou é consumida pelas culturas (COSTA et al., 2005).

2.5.4 Fertilizantes

Os principais objetivos do uso dos agroquímicos são o suprimento de nutrientes, correção do pH do solo (fertilizantes e corretivos) e proteção das lavouras através do controle de doenças e pragas (agrotóxicos). Entretanto, o uso desses agroquímicos podem contribuir para o incremento de metais pesados presentes nos agroecossistemas (CONCEIÇÃO & BONOTTO, 2005).

Os fertilizantes contêm em sua composição vários metais pesados essenciais e não essenciais ao desenvolvimento das plantas. Além do emprego de fertilizantes, grandes quantidades de herbicida, fungicida e inseticida são adicionados às culturas na prevenção de danos causados por erva-daninha, pragas e insetos. Porém, muito destes agroquímicos contém em sua composição metais pesados, sendo uma fonte de contribuição para a absorção de metais pelas plantas. Embora muitos metais pesados sejam essenciais para o crescimento saudável das plantas, animais e do homem, podem, em determinadas concentrações, se tornarem perigosos da mesma forma que os metais não essenciais e radionuclídeos naturais, quando as concentrações-limites em cada caso forem ultrapassadas (SANTOS, 2002; AHMED & EL-ARABI, 2005).

2.6 Espectrometria gama

A espectrometria gama permite a identificação simultânea de múltiplos radionuclídeos e utiliza atualmente, de preferência, detectores de germânio hiperpuros (HPGe), os quais apenas necessitam de resfriamento a nitrogênio líquido (-196°C) quando em operação, ao contrário dos detectores de germânio dopado com lítio, Ge(Li).

As vantagens do uso da espectrometria gama com detector de HPGe, são devidas principalmente à sua resolução em energia, a boa resolução (aproximadamente 10^{-8} s), sua linearidade de resposta numa ampla faixa de energia, rapidez nas análises e o número de informações obtidas em uma única análise. Os detectores HPGe são geralmente construídos na geometria cilíndrica ou coaxial, o que permite trabalhar com volumes maiores de material, necessários para a espectrometria gama.

Suas desvantagens são o elevado custo do detector, a necessidade de resfriamento com nitrogênio líquido e sua baixa eficiência, quando comparado com detectores que utilizam cristais de NaI(Tl) de mesmas dimensões.

A técnica de espectrometria gama com detectores de elevada resolução utilizando cristais de germânio hiperpuro, tem boa precisão para análises de radionuclídeos naturais em amostras ambientais. O método é prático, não

destrutivo, e o tempo de análise está intimamente ligado às concentrações dos radionuclídeos de interesse. Os métodos radiométricos como a espectrometria gama, não envolvem processos trabalhosos no tratamento das amostras e custos adicionais com reagentes (PAPACHRISTODOULOU et al., 2003).

O urânio pode ser determinado usando espectrometria gama, pela medida indireta dos raios gama emitidos por seus descendentes, desde que estas emissões tenham energias e intensidades suficientes para serem detectadas. A medida do produto de decaimento é necessária, porque o urânio (neste caso o ^{238}U) não apresenta atividade gama suficientemente intensa para análise de rotina, formando um pico pouco intenso, com energia de 49,55 keV e probabilidade de emissão gama de apenas 0,064% (DOWDALL et al., 2003).

Alguns autores, entre eles, Papachristodoulou et al. (2003); Karangeos et al. (2004); Araújo (2005) fizeram uso dos fotopicos de 63 e 93 keV do ^{234}Th para determinar a atividade do ^{238}U. Contudo, a contagem dos fótons de 63 e 93 keV do ^{234}Th está sujeita à interferência de raios-X característicos e ocorre em região de alto “background Compton”. Estes autores constataram experimentalmente, que o fotopico de 63 keV apresenta menos interferência do que o de 93 keV. Na Tabela 2 estão apresentadas as energias, intensidades, e nuclídeos emissores de raios gama usados na determinação de diferentes radionuclídeos, utilizando-se o método de análise radiométrica por espectrometria gama. Segundo Papachristodoulou et al. (2003), o pico de 63 keV é formado principalmente pela contribuição das emissões do ^{234}Th e ^{232}Th nas energias de 63,3 keV (4,8%) e 63,9 kev (0,023%), respectivamente, conforme apresentado na equação:

$$C(63) = C\left(^{234}Th, 63.3\right) + C\left(^{232}Th, 63.9\right) \quad [1]$$

onde $C(^{A}X, E\gamma)$ é a taxa de contagem para as energias dos raios gama ($E\gamma$) emitidos pelo nuclídeo ^{A}X.

O pico de 93 keV consiste de raios gama do ^{227}Th na energia de 93,9 keV (1,37%), ^{234}Th na energia de 92,38 keV (2,57%) e ^{234}Th na energia de 92,80 keV (3,0%) (PAPACHRISTODOULOU et al., 2003), conforme a equação:

$$C(93) = C\left(^{234}Th, 92.4\right) + C\left(^{234}Th, 92.8\right) + C\left(^{227}Th, 93.9\right) \quad [2]$$

O ^{226}Ra pode ser medido através dos fotopicos de 295 e 352 keV do ^{214}Pb, do fotopico de 609 keV do ^{214}Bi (MALANCA et al., 1993; MALCZEWSKI et al., 2004), assim como do fotopico de 1,12 MeV do ^{214}Bi. Os fotopicos de 911 keV e 968 keV do ^{228}Ac são utilizados para a determinação do ^{228}Ra. O ^{40}K foi determinado pelo seu fotopico de 1460 keV.

Tabela 1: Determinação de alguns radionuclídeos através de nuclídeos emissores de raios γ (PAPP et al., 1997)

NUCLÍDEO A SER DETERMINADO	NUCLÍDEO EMISSOR	ENERGIA γ (keV)	INTENSIDADE γ (%)
^{238}U	^{234m}Pa	1001	0,59[1]
	^{234}Th	63,0	3,9
	^{234}Th	93,0	5,57[2]
	^{235}U	185,7	57,5
	^{226}Ra	186,0	3,28
^{226}Ra	^{214}Pb	242,0	7,5
	^{214}Pb	295,2	19,2
	^{214}Pb	351,9	37,1
	^{214}Bi	609,3	46,1
	^{214}Bi	1.120,3	15,04
^{40}K	^{40}K	1460	10,7
^{228}Ra	^{228}Ac	911	26,6
	^{228}Ac	968	16,17

[1]m = metaestável; [2]Somatório das abundâncias gama das energias de 92,38 keV (2,57%) e 92,80 keV (3,00%) do ^{234}Th.

2.7 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

Na técnica de absorção atômica, a solução a ser analisada é aspirada e convertida em aerosol, este se mistura com um gás combustível (acetileno) e um gás oxidante (ar ou óxido nitroso) e fluem para o atomizador (chama ou forno de grafite), onde à elevada temperatura, o solvente é evaporado e as pequenas partículas que se formam são fundidas e vaporizadas. O vapor é constituído por uma fonte característica do elemento a ser determinado atravessa o sistema de atomização, onde parte dessa luz é absorvida pelos átomos do analito, e o grau de absorção será proporcional à quantidade de átomos livres presentes na chama, obedecendo a Lei de Lambert-Beer (VOGEL, 1986).

$$\textbf{ABSORBÂNCIA} = \log I_0 / I_t = K.C.L.$$

onde:
I_0 = intensidade da radiação incidente emitida pela fonte de luz;
I_t = intensidade da radiação transmitida (quantidade não absorvida);
C = Concentração da amostra (átomos livres);
K = constante de proporcionalidade;
L = caminho óptico.

A região do espectro a ser lida é isolada por um monocromador, cujo sistema contém uma célula fotomultiplicadora que registra um sinal que será processado digitalmente para exprimir os resultados.

Como acessório do Espectrômetro de Absorção Atômica, o forno de grafite (FGAAS) é uma técnica de alta sensibilidade, em que a energia necessária para a atomização é conseguida passando-se uma alta corrente elétrica através de um tubo de grafite onde a amostra é colocada. O forno é alinhado em uma posição do espectrofotômetro, de modo que a luz proveniente da fonte passe no centro do tubo. O vapor atômico gerado da amostra pelo aquecimento do forno (~3000°C) absorve a luz da lâmpada.

3 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras foram coletadas em uma área de pesquisa da Embrapa (Projeto Vinhos de Qualidade / Embrapa - ITEP) localizada na Fazenda Milano em Santa Maria da Boa Vista, no Estado de Pernambuco, a fim de avaliar as concentrações dos radionuclídeos naturais e metais presentes na uva e no vinho produzidos nesta região.

Figura 4: Área de pesquisa da Fazenda Milano em Petrolina

3.1 Caracterização da área de estudo

Petrolina é um município do estado de Pernambuco banhado pelo Rio São Francisco, localizado em uma latitude 09º23'55" sul e longitude 40º30'03" oeste. O clima nesta área apresenta-se como tropical semi-árido, seco e quente, caracterizado pela escassez e irregularidade das precipitações, com chuvas no verão e forte evaporação em conseqüência das altas temperaturas.

Devido ao seu clima seco, e à proximidade do Rio São Francisco, tornou-se o segundo centro vinícola do país (HOFFMANN et al., 2005).

A região do Vale do Sub-médio São Francisco (VSMSF) vem se destacando como grande produtora de vinhos de alta qualidade. Esta região de se caracteriza por produzir duas safras por ano, diferente das outras áreas produtoras de uvas para vinho do mundo (TONIETTO & CARBONNEAU, 1999).

Nas regiões temperadas, o ciclo da videira obedece a estações bem definidas. No VSMSF, o mesmo é controlado pela irrigação. O VSSF apresenta condições favoráveis ao cultivo da videira: boa fertilidade do solo, baixa precipitação pluviométrica, disponibilidade de água para irrigação, condições de provocar o stress hídrico, possibilidade de obter dois ciclos produtivos por ano.

A qualidade e a tipicidade de vinhos produzidos com uvas cultivadas nessas condições ainda são pouco conhecidas. A elaboração de vinhos de qualidade em novas regiões necessita de um estudo prévio e o aprofundamento do conhecimento de variáveis agronômicas e enológicas (FINEP, 2001; TONIETTO & CARBONNEAU, 1999).

Os trabalhos em curso na região, tanto no que se refere ao empreendedorismo da iniciativa privada, quanto ao incremento da infra-estrutura regional e aos esforços públicos em pesquisa, educação e desenvolvimento, deverão permitir, em breve, um incremento do status de região produtora de vinhos de qualidade e, talvez, incentivar outras regiões vitivinícolas tropicais a seguirem seu exemplo.

Com base em dados de análises físicas e químicas; agronômicos e enológicos, foram introduzidas 28 novas variedades na região. Destas, 12 foram indicadas como potencial para elaboração de vinhos varietais ou para cortes (misturas) entre vinhos de cultivares diferentes, podendo contribuir substancialmente para o incremento qualitativo e para a tipicidade dos mesmos. Destas 12 variedades indicadas com potencial, foram escolhidas aleatoriamente três variedades de uvas viníferas: Schomburguer (branca), Barbera (tinta) e Castelão (tinta) para análise radiométrica, neste estudo. As amostras de solo e água de irrigação foram coletadas nas videiras de cada variedade da plantação.

Embora na região ocorram duas safras por ano, as coletas foram realizadas em 06/10/2006, na época de uma das safras, no período de maturação. Uma parte dessas amostras foi levada para Embrapa de Petrolina, onde foram feitos os vinhos varietais das uvas coletadas.

As Figuras 5 a 8 mostram os locais onde foram realizadas as coletas, na Fazenda Milano/Petrolina.

3.2 Coleta e Análises das Amostras

3.2.1 Amostras de uva e vinho

Aproximadamente 500g de amostra de cada variedade de uva foram coletadas. As uvas foram lavadas, descascadas e os caroços foram retirados, separando-se as partes da uva em casca, semente e polpa. As amostras de casca e semente foram acondicionadas e guardadas para análise posterior.

As amostras de uva (polpa) e vinho foram armazenadas e seladas em béquer tipo marinelli de 1L de capacidade para o vinho e de 200 mL para a polpa (só foi possível coletar esta quantidade de amostra de polpa) durante 30 dias a fim de permitir o equilíbrio radioativo entre o ^{226}Ra e o ^{222}Rn, e entre o ^{228}Ra e o ^{228}Ac visando a determinação de ^{226}Ra e ^{228}Ra. As medidas para ^{238}U e ^{40}K entretanto não requerem qualquer período de armazenamento. Posteriormente, as amostras de uva e vinho foram contadas em um detector de germânio, para a determinação direta dos radionuclídeos naturais.

Para as análises de metais, as amostras de mosto e vinho foram lidas diretamente em um espectrômetro de absorção atômica (Embrapa; OIV, 2005).

No processo de abertura das amostras de uva, foi possível separar as frações de polpa pura e mosto (agregado de polpa, semente e casca). Para verificar se existe diferença entre os teores de radionuclídeos na polpa e no mosto era significativa, foi realizado um experimento com duas variedades diferentes de mosto que foram cedidas pelo ITEP (Instituto de Tecnologia de Pernambuco) do projeto Vinhos de Qualidade / Embrapa – ITEP. Essas amostras foram coletadas no mesmo período em que foram coletadas as amostras analisadas neste trabalho e se referem à mesma área de coleta.

Figura 5: Amostras de uva da variedade Castelão

3.2.2 Solo

Foi realizada uma amostragem composta de solo nas parcelas de cultivo de cada uma das três variedades estudadas. As amostrasforam coletadas próximo as raízes das videiras. Para isso, retirou-se aproximadamente 1kg de solo em cada parcela e as amostras foram posteriormente secas, desagregadas e separadas. Em seguida, o solo foi peneirado num jogo de peneiras com aberturas de 2 mm, 1mm, e 63 μm, desprezando-se a fração acima de 2 mm (cascalho grosseiro). Para a determinação radiométrica foi utilizado a fração menor que 63 μm. Para isso, essa fração foi acondicionada em potes de polietileno (200g de solo) e em seguida foi adotado o mesmo procedimento de espera e de medida no HPGe, conforme descrito no item 3.1.1 (JUNIOR, 2006; SANTOS, 2005; SUJO et al., 2004).

Para avaliar se essas concentrações eram influenciadas pelo plantio da videira, ou pela irrigação, foi realizada uma amostragem dentro da fazenda, mas fora da área do experimento.

Figura 6: Coleta de amostras de solo

3.2.3 Água de irrigação e reservatório

Foram coletadas amostras de água no reservatório de água (açude) e no sistema de irrigação das videiras. Imediatamente após a coleta, foi adicionado ácido nítrico na proporção de 1 mL de ácido por litro de água para garatir a preservação das amostras. As Figuras 7 e 8 mostram os locais de coleta. As amostras de água foram acondicionadas e seladas em béquer tipo marinelli de 1L de capacidade e em seguida foi realizado o mesmo procedimento de espera e de medida no HPGe descrito no item 3.2.1.

Figura 7: Reservatório de água para irrigação

Figura 8: Sistema de irrigação

3.2.4 Fertilizante

Foram coletados dois tipos de fertilizantes (MicroRadicular e Orgânico) utilizados no sistema de irrigação da uva. Esses fertilizantes foram coletados na forma líquida. As amostras de fertilizantes foram analisadas de acordo com metodologia descrita para água de irrigação no item 3.2.3.

3.3 Controle de qualidade das medidas por espectrometria de absorção atômica

Em todos os processos de tratamento das amostras foram empregados ácidos com alto grau de pureza (supra puro MERCK) e água tri-destilada. As soluções foram preparadas utilizando-se micropipetas automáticas com ponteiras descartáveis. As pesagens foram realizadas em balança analítica com quatro casas decimais. Todos os materiais (vidrarias, materiais plásticos, etc.) foram descontaminados, sendo imersos em solução detergente Extran neutro a 5% por oito horas, enxaguando-se com bastante água, e novamente imersos agora em solução de ácido nítrico 10% por 12 horas, enxaguando-se novamente secando-se em capela de fluxo laminar.

Para a precisão dos resultados, todas as amostras foram analisadas em triplicata e a concentração calculada como a média aritmética desses resultados, com desvio padrão menor que 10% (INMETRO, 2003).

3.4 Instrumentação utilizada

3.4.1 Sistema de contagem no HPGe

O sistema de medidas (Figura 9) tem como base um detector de germânio hiperpuro (HPGe). Esse detector apresenta uma resolução de 2,1 keV em 1.332 keV para o ^{60}Co, eficiência intrínseca de 40% e está acoplado a um MCA (“multichannel analyzer”) Canberra com 8.192 canais e a aquisição é gerenciada pelo “software” Genie-2000 Canberra. O analisador multicanal

permite a transformação dos pulsos lineares em sinais digitais, realizando o processamento de separação por intervalos de energias. O resultado é representado no monitor do computador na forma de um histograma que correlaciona o número de contagens e a amplitude de pulso (energia). O software permite o processamento e a manipulação do espectro. Para reduzir os efeitos da radiação de fundo, o detector está envolvido por uma blindagem de chumbo e cobre, com aproximadamente 15 cm de espessura (Figura 10).

Figura 9: Foto do sistema de medidas (Laboratório de Instrumentação – DIAMB/CRCN)

Figura 10: Detector HPGe na blindagem

Eficiência de contagem

Para a determinação da eficiência de contagem foram utilizados três padrões líquidos de ^{152}Eu, ^{214}Am e ^{133}Ba. O padrão de ^{152}Eu (meia-vida de aproximadamente 12,7 anos) com atividade de 200 Bq L^{-1} em 28/08/07; o padrão de ^{241}Am (meia-vida de 433 anos) com atividade de 288 Bq L^{-1} em 28/08/07 e o padrão de ^{133}Ba (meia-vida de 10,5 anos) com atividade de 390 Bq L^{-1} na mesma data. Esses padrões foram certificados pelo IRD/CNEN (Instituto de Radioproteção e Dosimetria, da Comissão Nacional de Energia Nuclear, Rio de Janeiro).

A escolha do padrão de ^{152}Eu se deve ao fato de o mesmo poder ser considerado como uma “multi-fonte” gama, pois emite diferentes energias gama, que variam aproximadamente de 120 keV a 1,4 MeV. O ^{214}Am tem energia em 59 keV e o ^{133}Ba possuí energias em torno de 80 keV.

Utilizando-se a Equação 3 foi realizado o cálculo das eficiências de contagem, com base na área de cada fotopico, representada pelo número total de contagens **C** (excluindo-se a radiação de fundo), do tempo de contagem **t**, da concentração de atividade gama do radionuclídeo padrão **A** e da abundância gama percentual do radionuclídeo em consideração, $\mathbf{I_\gamma}$.

$$\varepsilon = \frac{C}{A \times t \times I_{\gamma} \times V} \quad [3]$$

Determinação da concentração de atividade

A concentração de atividade de cada radionuclídeo nas amostras analisadas foi determinada pela equação:

$$A = \frac{C}{\varepsilon \times t \times I_{\gamma} \times V} \quad [4]$$

onde, **A** é a concentração de atividade para o radionuclídeo em consideração (Bq L^{-1}ou Bq kg^{-1}), **C** é a área líquida total do pico correspondente a uma determinada energia (contagens), determinada experimentalmente; **ε** é a eficiência de contagem para a energia especifica considerada; **t** é o tempo de contagem (s); $\mathbf{I_\gamma}$ é a abundância gama percentual do radionuclídeo em consideração, e **V** o volume da amostra (L) ou **M**, a massa da amostra (kg).

Para a contagem da radiação de fundo foi utilizado um recipiente vazio, igual ao utilizado para contagem das amostras, utilizando-se o mesmo tempo de contagem. No final, esta contagem foi subtraída da contagem de cada amostra analisada.

Os valores das concentrações de atividade do ^{226}Ra foram calculados pela média ponderada das atividades obtidas para os fotopicos em 352 keV do ^{214}Pb e 609 keV do ^{214}Bi. A média dos fotopicos em 911 e 968 keV do ^{228}Ac, por outro lado, foi utilizada para a determinação do ^{228}Ra. O ^{40}K, por sua vez, foi determinado pelo seu fotopico em 1460 keV.

As atividades do ^{238}U foram calculadas com base apenas nos valores correspondentes ao fotopico de 63 keV, isto porque a energia de 93 keV, conforme dados da literatura, destacando-se alguns autores como

Papachristodoulou et al. (2003), Karangelos et al. (2004), está sujeita a maiores interferências de raios X.

Cálculo da eficiência de contagem

Para o cálculo da eficiência de contagem, foi utilizada uma amostra de solo (para as medidas de solo) e uma amostra de água (para as medidas de polpa, vinho, água e fertilizante) com baixa radiação natural, cuja concentração foi anteriormente determinada. Nesta amostra foram adicionadas alíquotas dos padrões líquidos de ^{152}Eu, ^{241}Am e ^{133}Ba.

Nas Figuras 11 a 13 estão apresentadas as curvas de eficiência determinadas experimentalmente. Foram utilizadas três geometrias diferentes neste experimento: uma geometria de 200g para amostra de solo, de 1L para as amostras de vinho, água e fertilizante e uma geometria de 200 mL para amostra de polpa.

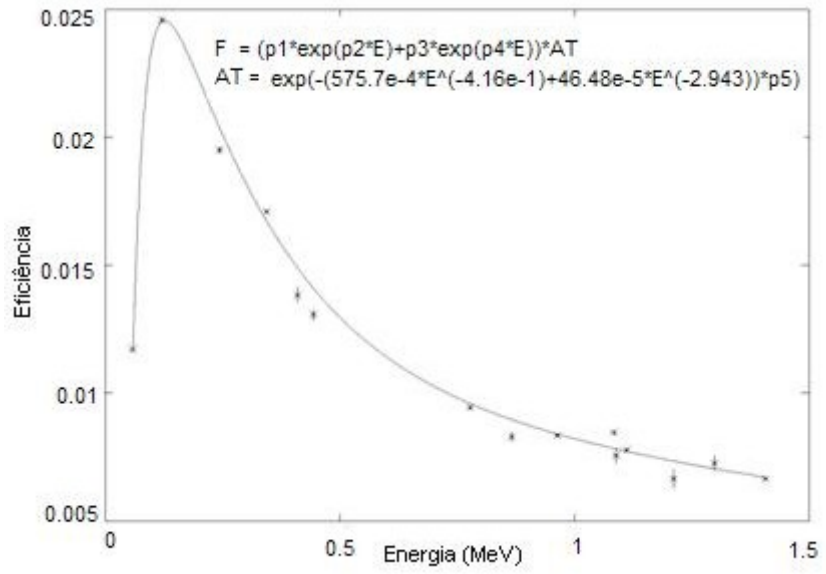

Figura 11: Curva de eficiência em energia (geometria de 200 g)

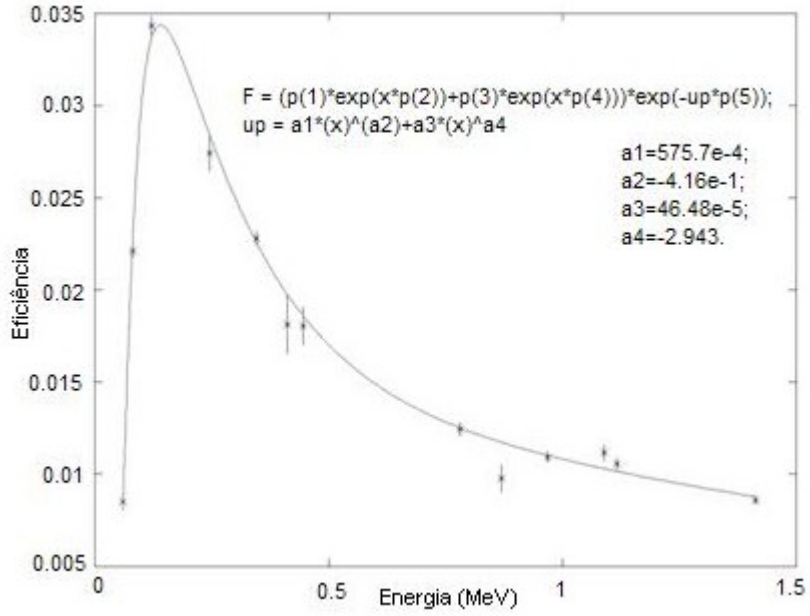

Figura 12: Curva de eficiência em energia (geometria de 1L)

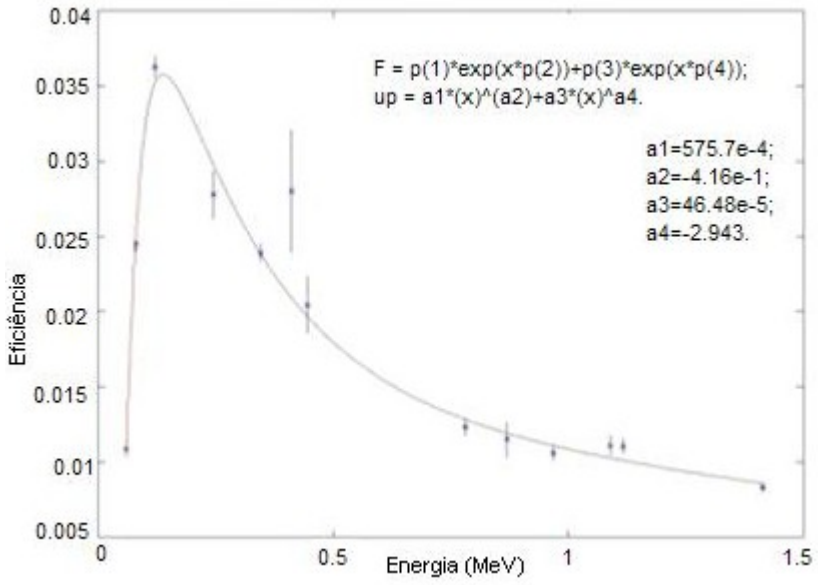

Figura 13: Curva de eficiência em energia (geometria de 200 mL)

Com base nesses resultados, foram estabelecidas as eficiências de contagem para as energias especificas de 63, 352, 609, 911, 968 e 1460 keV, utilizadas para os cálculos das atividades.

3.4.2 Espectrômetro de Absorção Atômica

3.4.2.1 Análise das amostras

As amostras de metais foram analisadas utilizando-se a técnica de espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) e forno grafite (GFAAS), utilizando equipamento Varian modelo GTA 110, com lâmpada de catodo oco operando em 10mA e comprimento de onda 283,3 nm (Figura 14). As curvas de calibração foram preparadas partindo-se de padrões (Fe, Mg, Na, K, Ca) Merck 1000 mg L^{-1}, em diluições sucessivas. Os resultados foram expressos em mg L^{-1}. Quando necessário, foram feitas diluições das soluções e novas leituras das amostras cujas concentrações extrapolaram a faixa de concentrações correspondentes às retas de calibração. Para alguns metais analisados foram utilizados modificadores de matrizes, de acordo com o manual do espectrômetro de absorção atômica.

Figura 14: Espectrômetro de Absorção Atômica (AAS)

3.5 Metodologia de avaliação de risco

A caracterização do risco para os poluentes radioativos é realizada de forma que, uma vez quantificada a exposição, a dose efetiva possa ser calculada utilizando os fatores de conversão de dose, FCD. Esses fatores relacionam a dose recebida pelo indivíduo com a quantidade de atividade de um radionuclídeo incorporado, que é obtida pelo produto da concentração de atividade no alimento pela taxa de consumo anual. Os fatores de conversão de dose são derivados utilizando-se modelos biocinéticos dinâmicos e dosimétricos. Estes fatores de conversão de dose levam em conta a contínua irradiação de órgãos e tecidos devido à incorporação de um radionuclídeo que permaneça no organismo por um determinado tempo. Neste caso, a dose efetiva é denominada de comprometida, pois é integrada pelo tempo de vida do indivíduo (SANTOS, 2002).

A estimativa da ingestão de radionuclídeos foi calculada com base na média das concentrações das variedades de vinho estudadas, associada aos respectivos dados de consumo, como definido pela UVIBRA (União Brasileira de Vitinicultura).

Para a estimativa da dose efetiva devido à ingestão de radionuclídeos foram utilizados os fatores de conversão de dose publicados pelo Oak Ridge National Laboratory (Eckerman, 1994), que leva em consideração, para membros do público, um tempo de integração de até 70 anos após a incorporação. A dose anual devido à incorporação pode ser calculada pela seguinte equação:

$$H_E = I_{n,p}\, FCD_n \qquad [5]$$

onde:

H_E = é a Dose Efetiva (Sv);

$I_{n,p}$ = é a quantidade anual de atividade incorporada do radionuclídeo “n” por ingestão de produto “p” (Bq);

FCD_n = é o fator de conversão de dose por ingestão de radionuclídeo "n" (Sv/Bq).

Os fatores de conversão para dose efetiva comprometida por ingestão estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Fatores de conversão para dose efetiva comprometida por ingestão de radionuclídeos naturais (Eckerman, 1994)

Radionuclídeo	FCD (Sv/Bq)
^{40}K	$6,2 \times 10^{-9}$
^{226}Ra	$2,25 \times 10^{-7}$
^{228}Ra	$2,76 \times 10^{-7}$
^{238}U	$2,58 \times 10^{-8}$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises dos metais

4.1.1 Cálculo do limite de detecção e quantificação de metais

O limite de detecção (Tabela 3) foi determinado como sendo igual a cinco vezes o desvio padrão da análise de dez soluções-branco. O limite de quantificação, por outro lado, foi fixado como sendo igual a dez vezes o desvio padrão da análise de dez soluções branco.

Tabela 3: Limite de detecção e quantificação para as amostras de vinho e polpa

Elemento	**Limite de Detecção (mg L^{-1})**	**Limite de Quantificação (mg L^{-1})**
Fe	0,005	0,010
Ca	1,62	3,24
Na	0,006	0,012
K	0,12	0,25
Mg	0,02	0,04

4.1.2 Determinação de Fe, Ca, Na, K e Mg em amostras de polpa e de vinho

As Tabelas 4 e 5 apresentam os valores do metais determinados por AAS em amostras de polpas (uva) e vinhos, respectivamente, com a média e o desvio padrão das medidas. Os resultados se referem à metodologia proposta pela EMBRAPA e pela OIV, que é largamente utilizada.

Tabela 4: Concentração de metais em amostras de polpa

Elemento	Castelão (mg L^{-1})	Barbera (mg L^{-1})	Schomburguer (mg L^{-1})
Fe	0,22 ± 0,01	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,1
Ca	54 ± 3	51 ± 4	69 ± 2
K	1914 ± 40	2146 ± 11	1281 ± 16
Na	43 ± 2	46 ± 2	61 ± 4
Mg	80 ± 2	79 ± 3	79 ± 1

O teor de Fe em polpas está abaixo dos valores encontrados na literatura, que se situa em torno de 50 mg L^{-1} (OIV, 2005). Em contraposição, a concentração do Mg está acima do que seria esperado para esse tipo de matriz. De acordo com Garcia (1987) o ferro deve apresentar concentrações na faixa de 2 a 5 mg L^{-1}. Em solos ácidos, pode haver falta de ferro nas plantas, induzida talvez por um excesso de manganês presente no meio, o qual inibe competitivamente a absorção do ferro.

Tabela 5: Concentração de metais em amostras de vinhos

Elemento	Castelão (mg L^{-1})	Barbera (mg L^{-1})	Schomburguer (mg L^{-1})
Fe	1,8 ± 0,1	1,50 ± 0,05	0,32 ± 0,01
Ca	81,8 ± 0,2	82 ± 1	42 ± 3
K	2624 ± 49	2619 ± 21	2061 ± 86
Na	38 ± 1	36 ± 3	35 ± 4
Mg	128 ± 8	145 ± 5	39,9 ± 0,1

Segundo Garcia (1987) os valores de magnésio encontrados em vinhos tintos e brancos variaram entre 95,3 e 138 mg L^{-1} e entre 56 e 115 mg L^{-1}, respectivamente. Analisando-se os dados encontrados, observa-se que a concentração média de magnésio é geralmente mais alta em vinhos tintos do que em vinhos brancos. O teor de magnésio foi superior ao de cálcio (com

exceção da variedade Schomburguer), o que se justifica, pois os sais de Mg são mais solúveis que os de Ca.

O potássio é o cátion mais abundante no vinho. Os teores detectados nas amostras foram elevados (superiores a 1,0 $g.L^{-1}$). Isso se deve, em grande parte, à liberação desse mineral pela parte sólida da uva (película e semente). Embora a concentração de K no vinho esteja relacionada ao solo e à planta, entre outros fatores, seu teor final depende do equilíbrio iônico que ocorre no vinho (RIZZON, 2002).

4.2 Análise Radiométrica

4.2.1 Cálculo do limite de detecção (LD)

Os limites de detecção para as energias de 63, 352, 609, 911, 978 e 1460 keV foram calculados pela Equação 6 (CURRIE, 1968) utilizando-se os recipientes vazios utilizados para as medidas, com o mesmo tempo de contagem das amostras:

$$LD = \frac{4{,}66\sqrt{C}}{\varepsilon \times t \times I_{\gamma} \times V} \qquad [6]$$

onde 4,66 é uma constante para o limite de confiança de 95%, **C** é a área líquida total do pico para a energia do radionuclídeo (contagens); ε é a eficiência de contagem para cada energia específica de interesse; t é o tempo de contagem (s); I_Y é a abundância gama percentual do radionuclídeo em consideração, e V é o volume da amostra (L) ou M a massa da amostra (kg).

Tabela 6: Limite de detecção por espectrometria gama

Radionuclídeo	Polpa (Bq)	Vinho (Bq)	Solo (Bq)	Água (Bq)	Fertilizante (Bq)
^{40}K	7,9	1,5	20	1,5	1,5
^{226}Ra	0,6	0,1	1,6	0,1	0,1
^{228}Ra	0,9	0,3	2,4	0,3	0,3
^{238}U	5,7	1,6	12	1,6	1,6

4.2.2 Cálculo da concentração de atividade

As Tabelas 7 a 9 apresentam as concentrações de atividade e as incertezas calculadas com 95% de confiabilidade para ^{238}U, ^{40}K, ^{226}Ra e ^{228}Ra nas amostras de uva (polpa), vinho e solo das três variedades estudadas.

Tabela 7: Concentração de atividade de radionuclídeos naturais em amostras de solo, uva e vinho (Variedade Barbera)

Radionuclídeo	Tipo de amostra (Variedade Barbera)		
	Polpa da uva (Bq L^{-1})	Vinho (Bq L^{-1})	Solo (Bq kg^{-1})
^{40}K	48 ± 1	85 ± 2	204 ± 6
^{226}Ra	0,6 ± 0,1	0,21 ± 0,01	43 ± 2
^{238}U	10 ± 1	2,7 ± 0,5	30 ± 5
^{228}Ra	<0,9	< 0,3	97 ± 3

Tabela 8: Concentração de atividade de radionuclídeos naturais em amostras de solo, uva e vinho (Variedade Castelão)

Radionuclídeo	Tipo de amostra (Variedade Castelão)		
	Polpa da uva ($Bq\ L^{-1}$)	Vinho ($Bq\ L^{-1}$)	Solo ($Bq\ kg^{-1}$)
^{40}K	56 ± 2	94 ± 2	241 ± 7
^{226}Ra	0,74 ± 0,06	0,16 ± 0,01	43 ± 2
^{238}U	10 ± 1	1,4 ± 0,4	31 ± 6
^{228}Ra	<0,9	< 0,3	93 ± 3

Os valores encontrados para as concentrações de atividade das amostras de polpa, vinho e solo analisadas para as três variedades, não apresentaram diferenças significantes entre si, devido ao fato de que estas concentrações estão relacionadas, principalmente, com o solo da plantação e não com as diferentes cepas de videira.

Tabela 9: Concentração de atividade de radionuclídeos naturais em amostras de solo, uva e vinho (Variedade Schomburguer)

Radionuclídeo	Tipo de amostra (Variedade Schomburguer)		
	Polpa da Uva ($Bq\ L^{-1}$)	Vinho ($Bq\ L^{-1}$)	Solo ($Bq\ kg^{-1}$)
^{40}K	43 ± 1	94 ± 1	157 ± 5
^{226}Ra	0,74 ± 0,05	0,45 ± 0,08	43,9 ± 0,3
^{238}U	8,7 ± 1,4	3,2 ± 0,9	31 ± 7
^{228}Ra	<0,9	< 0,3	106 ± 3

A razão de transferência do ^{226}Ra do solo para o vinho seria da ordem de 10^{-3} a 10^{-2}; esta faixa, segundo a IUR (1989), indica pouca mobilidade do ^{226}Ra no sistema solo-vinho. Por outro lado, a razão de transferência para o ^{238}U foi de 10^{-2} a 10^{-1}, indicando que este radionuclídeo é mais móvel no ambiente.

Segundo Carini et al.,(2005) os fatores de transferência para as séries do U e Th em melões e maças são da ordem de 10^{-3}.

A seguir, serão discutidos os valores médios das concentrações de atividade dos radionuclídeos obtidos, comparando-os com os valores de referência do UNSCEAR (2000) (Tabela 10).

Tabela 10: Valores de referência de concentração de atividade de ^{238}U, ^{232}Th, ^{228}Ra, ^{226}Ra por unidade de massa (UNSCEAR, 2000).

Radionuclídeo	Categoria			
	Grãos (mBq kg^{-1})	Vegetais folhosos (mBq kg^{-1})	Vegetais, raízes e frutas (mBq kg^{-1})	Solo (Bq kg^{-1})
^{40}K	-	-	-	420
^{226}Ra	80	50	30	32
^{238}U	20	20	2	33
^{228}Ra	60	40	20	45

Os valores da concentração de ^{226}Ra na polpa foram superiores aos valores de referência da categoria das raízes e frutas apresentados pelo UNSCEAR (2000). Porém, um estudo realizado no Estado do Rio de Janeiro por Santos (2002) apresentou concentrações em torno de 3 a 600 mBq L^{-1}, próximo dos valores encontrados na polpa e no vinho (Tabelas 7 a 9) no presente trabalho. Para o ^{228}Ra, entretanto, os valores encontram-se abaixo do limite de detecção.

Segundo Simon e Ibrahim (1990) as raízes e as folhagens das plantas tendem a concentrar o rádio em maior quantidade do que as frutas. Além disso, Mirka et al. (1996) e Gerzabek et al. (1998) sugerem que esta concentração é influenciada pelos teores de cálcio e ferro na planta.

A concentração de ^{238}U determinada neste trabalho foi superior aos valores de referência encontrados na literatura. Esse fato pode ser explicado pela presença de óxido de ferro no solo, o que torna o urânio muito mais móvel no ambiente, facilitando sua transferência para a planta. Em relação ao rádio, ele é adsorvido por óxido de ferro e por matéria orgânica, o que limita sua

mobilidade no ambiente. Os teores de ^{40}K, por sua vez, estão dentro da faixa de concentração reportados por Venturini & Sordi (1999).

Os valores de ^{238}U e ^{40}K encontrados para o solo estão de acordo com os valores de referência do UNSCEAR (2000). Entretanto, as concentrações de ^{228}Ra e ^{226}Ra estão acima dos valores da UNSCEAR (2000). Porém, segundo Malanca (1993), na região do Rio Grande do Norte, Brasil, os valores para ^{226}Ra no solo variaram entre 10,3 e 137,6 Bq kg^{-1} e para o ^{228}Ra foram considerados os valores de ^{232}Th (supondo que estejam em equilíbrio radioativo), que estavam na faixa de 12 a 191 Bq kg^{-1}.

A amostragem de solo (branco) está apresentada na Tabela 11. Na Tabela 12 são apresentadas as concentrações de atividade de ^{40}K, ^{226}Ra, ^{228}U e ^{228}Ra em amostras de água de irrigação e fertilizantes utilizados na plantação.

Tabela 11: Concentração de atividade de radionuclídeos naturais em amostras de solo sem adição de fertilizantes

Radionuclídeo	**Concentração de atividade no solo (Bq kg^{-1})**
^{40}K	255 ± 7
^{226}Ra	36 ± 1
^{238}U	38 ± 9
^{228}Ra	93 ± 2

Considerando-se os valores mostrados na Tabela 11, verifica-se que as concentrações de atividade encontradas no solo (sem adição de fertilizantes) para os radionuclídeos analisados não apresentam diferença em termos de concentrações em relação aos valores encontrados para o solo nas plantações de videira. Isto pode significar que a presença de radionuclídeos é decorrente dos teores naturais encontrado em rochas e solos da região.

Tabela 12: Concentração de atividade de radionuclídeos naturais em amostras de água e fertilizantes

Radionuclídeos	Água de irrigação (Bq L^{-1})	Água do reservatório (Bq L^{-1})	Fertilizante MicroRadicular (Bq L^{-1})	Fertilizante Orgânico (Bq L^{-1})
^{40}K	< 1,5	< 1,5	9,2 ± 0,7	1044 ± 16
^{226}Ra	<0,1	< 0,1	0,17 ± 0,02	<0,14
^{238}U	4,0 ± 0,9	2,3 ± 0,6	8,7 ± 1,5	1,9 ± 0,3
^{228}Ra	<0,2	<0,2	0,45 ± 0,05	0,20 ± 0,03

Conforme mostra a Tabela 12, a contribuição da água utilizada para irrigação não é significativa para o aporte de radionuclídeos no solo.

Na Tabela 13 estão apresentados dados comparativos entre as amostras de polpa e mosto obtidas na coleta.

Tabela 13: Comparação da concentração de atividade das amostras de polpa e de mosto

Radionuclídeo	Polpa 1 (Bq L^{-1})	Polpa 2 (Bq L^{-1})	Polpa 3 (Bq L^{-1})	Mosto 1 (Bq L^{-1})	Mosto 2 (Bq L^{-1})
^{40}K	48 ± 1	56 ± 2	43 ± 1	53 ± 1	65 ± 1
^{226}Ra	0,6 ± 0,1	0,74 ± 0,06	0,74 ± 0,05	<0,5	<0,5
^{238}U	10 ± 1	10 ± 1	8,7 ± 1,4	11 ±1	<6,0
^{228}Ra	<0,9	<0,9	<0,9	<0,9	<0,9

Os valores das concentrações de atividade nas amostras de polpa e mosto para os diversos radionuclídeos (Tabela 13) mostram que não há diferença nos resultados para as amostras analisadas.

A fim de verificar a existência de uma possível correlação entre os teores de ^{226}Ra no vinho e de alguns macro-elementos, foi feita uma análise estatística dos dados obtidos neste experimento. A Tabela 14 apresenta as correlações realizadas entre os parâmetros físico-químicos e o ^{226}Ra no vinho.

Tabela 14: Coeficiente de correlação entre a concentração de ^{226}Ra no vinho e os parâmetros físico-químicos do vinho

Parâmetro físico-químico	Coeficiente de Correlação
Ca (mg L^{-1})	-0,988
Na (mg L^{-1})	-0,899
Mg (mg L^{-1})	-0,949

Conforme mostra a Tabela 14, existe uma correlação negativa entre os teores de rádio e os de cálcio, sódio e magnésio. Esses resultados corroboram aqueles obtidos por Morgan e Beatham (1990) que mostraram que a adsorção de rádio é inibida em solos com elevada quantidade de sal dissolvido, particularmente Mg^{2+} e Ca^{2+}, devido à competição com esses cátions. Eles mostraram também que a adsorção de rádio no solo aumenta com o aumento do pH e decresce com a quantidade de cálcio.

Os elementos Fe e K não tiveram correlação com o ^{226}Ra e não houve correlação com o ^{238}U.

4.2.3 Ingestão diária de radionuclídeos naturais e dose efetiva anual

Os resultados da ingestão diária (Bq/d) e da dose efetiva anual (Sv) (Tabelas 15 e 16) dos radionuclídeos no vinho foram calculados com base na média das três variedades de vinho utilizadas neste experimento.

Tabela 15: Ingestão diária dos radionuclídeos devido ao consumo de vinhos pela população brasileira

Produto	Ingestão diária (Bq/d)		
	^{226}Ra	^{238}U	^{40}K
Vinho	1,4 x 10^{-3}	1,2 x10^{-2}	0,45

Tabela 16: Dose efetiva anual devido ao consumo de vinhos pela população brasileira

Produto	Consumo (L/a)	Dose (μSv/a)			
		^{226}Ra	^{238}U	^{40}K	Dose total
Vinho	1,8	1,15 x 10^{-1}	1,13 x 10^{-1}	1,02	1,25

A ingestão diária (Bq/d) dos radionuclídeos ^{238}U e ^{226}Ra pela população, devido ao consumo de vinhos, é de 1,4 x 10^{-3} para o ^{226}Ra e 1,2 x 10^{-2} para o ^{238}U. A contribuição do ^{238}U e do ^{226}Ra para ingestão diária é pouco significativa, quando comparada aos valores encontrados na literatura para ingestão diária em outros alimentos (Santos, 2002).

A dose anual devido à ingestão de ^{226}Ra e ^{238}U nos vinhos analisados é de aproximadamente 1,28 μSv. Embora o ^{238}U tenha contribuído mais na ingestão diária que o ^{226}Ra, seu fator de conversão de ingestão para dose é menor em relação ao fator do ^{226}Ra (Tabela 2).

A ingestão diária de ^{40}K, é de, aproximadamente, 0,45 Bq, correspondendo a uma dose efetiva anual de 1,02 μSv. Os radionuclídeos da série do ^{238}U representam apenas 9 % da dose total, enquanto que ^{40}K contribui com aproximadamente 82% da dose.

O consumo mundial anual de referência para alimentos (kg/ano) (UNSCEAR, 2000) é derivado da taxa de consumo de regiões como Europa, Ásia e América do Norte. A dose efetiva anual de referência por ingestão de radionuclídeos foi estimada em 22,5 μSv/a para grupos de vegetais como, grãos, vegetais, raízes e frutas.

5 CONCLUSÕES

O ^{238}U foi o radionuclídeo que apresentou as maiores concentrações de atividade nas amostras de polpa e vinho analisados. Os valores obtidos para o ^{238}U através da espectrometria gama será, no futuro, comparado com aqueles obtidos utilizando-se metodologias alternativas. Os teores de ^{226}Ra e o ^{40}K, tanto para a amostras de polpa quanto para a amostra de vinho, estão de acordo com os valores encontrados na literatura.

Nas amostras de solo, por outro lado, o ^{226}Ra e o ^{228}Ra estão presentes em concentrações de atividade superiores aos valores de referência da UNSCEAR. Os valores encontrados neste trabalho, no entanto, são similares aos encontrados em trabalhos publicados por outros autores.

Os resultados mostram, também, que existe uma correlação negativa entre os teores de rádio e o de cálcio, sódio e magnésio no vinho, indicando a substituição do rádio por esses metais.

A ingestão diária de radionuclídeos, devido ao consumo de vinhos, foi estimada em 0,45 Bq de ^{40}K; 0,001 Bq de ^{226}Ra e 0,01 Bq de ^{238}U. A dose devido à ingestão de ^{226}Ra e ^{238}U em vinhos pela população foi de 0,2 μSv/ano, inferior à dose média mundial. A dose devido à ingestão de ^{40}K, por outro lado, foi estimada em 1 μSv/a. A dose anual decorrente do consumo de vinho é, portanto, pouco significativa, quando comparada com a dose recebida pela população, em decorrência do consumo de outros alimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACETO; M. ABOLLINO, O.; BRUZZONITI, M.C.; MENTASTI, E.; SARZANINI, C.; MALANDRINO, M. Determination of metals in wine with atomic spectroscopy (flame-AAS, GF-AAS and ICP-AES); a review. **Food Additives and Contaminants**. v. 19, p. 126-133, 2002.

AGOSTINI, D.A. **Presença e evolução de elementos ultra-traço em vitivinicultura (cádmio e selênio)**. 1995. 139p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), UFSM, RS, 1995.

AHMED, N. K.; EL-ARABI, A. G. M. Natural radioactivity in farm soil and phosphate fertilizer and its environmental implications in Qena governorate, Upper Egypt. **Journal of Environmental Radioactivity**. v. 84, p. 51-64, 2005.

ALMEIDA, M. C.; VASCONCELOS,T. M. S. D.; BARBASTE, M.; MEDINA, B.; ICP-MS multi-element analysis of wine samples- a comparative study of the methodologies used in two laboratories. **Analytical and Bionanalytical Chemistry** v. 374, p. 314-322, 2002.

AMARAL, E. C. S. **Modificação da exposição à radiação natural devido a atividades agrícolas e industriais numa área de radioatividade natural elevada no Brasil**. 1992. 132 p. Tese (Doutorado). UFRJ, RJ.

AMARAL, R. S.; VASCONCELOS, W. E.; BORGES, E.; SILVEIRA, S. V.; MAZZILLI, B. P. Intake of uranium and radium-226 due to food crops consumption in the phosphate region of Pernambuco-Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 82, p. 383-393, 2005.

ARAUJO, J. S. J. **Migração de urânio e rádio-226 no solo em torno da ocorrência uranífera do município de Pedra-PE**. 2005. 89 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares), Departamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2005.

ÁVILA, R.; MOBERG, L.; HUBBARD, L. **Modelling of radionuclide migration in Forest ecosystems**. A Literature review. Swedish Radiation Protection Institute. SSI Report 98:07; 1998.

BAESTLE, L. H. **Study of the radionuclides contained in wastes produced by the phosphate industry and their impact on the environment**. Commission of the European Communities, EUR 13262, p. 87, 1991.

BAXTER, J. M.; CREWS, M. H.; DENNIS, J. M.; GOODALL, I.; ANDERSON, D. The determination of the authenticity of wine from its trace element composition. **Food Chemistry**, v. 60, p. 443-450, 1997.

BOUWER, E. J & McKLVEEN, J. W. Uranium assay of phosphate fertilizers and other phosphatic materials. **Health Physics** n.34, p. 345-352. Great Britain. 1978.

CARINI, F.; ANGUISSOLA, S. I.; MONTRUCCOLI, M.; SILVA, S. ^{134}Cs foliar contamination of vine: translocation to grapes and transfer to wine. **International Symposium on Radioecology**, v. 53, p. 163-169, 1996.

CARINI, F.; LOMBI, E. Foliar and soil uptake of ^{134}Cs and ^{85}Sr by grape vines. **The Science of the Total Environment**, v.207, p. 157-164, 1997.

CARINI, F. Uptake of radionuclides by fruits. **Radiation Protection Dosimetry**. Vol. 92, p. 39–44, 2000.

CARINI, F.; BENGTSSON, G. Post-deposition transport of radionuclides in fruit. **Journal of Environmental Radioactivity***,* v.52, p. 215-236; 2001.

CARINI, F.; ATKINSON, C. J.; COLLINS, C.; COUGHTREY, P.J.; EGED, K.; FULKER, M.; GREEN, N.; KINNERSLEY, R.; LINKOV, I.; MITCHELL, N. G.; MOURLON, C.; OULD-DADA, Z.; QUINAULT, J. M.; ROBLES, B.; STEWART, A.; SWEECK, L.; VENTER, A. Modelling and experimental studies on the transfer of radionuclides to fruit. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 84, p. 271-284, 2005.

CASTINEIRA, M. M.; BRANDT, R.; BOHLEN A. Development of a procedure for the multi-element determination of trace elements in wine by ICP-MS. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 370, p. 553-558, 2001.

CASTINEIRA, M. M.; BRANDT, R.; JAKUBOWSKI, N.; ANDERSSON, J. T. Changes of the winemaking process. A study of 63 elements by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 2953-2961, 2004.

CONCEIÇÃO, F. T., BONOTTO, D. M. Transferência de metais pesados, flúor e radionuclídeos para solos agrícolas na bacia do rio corumbataí (SP). **Geociências**, v. 24, n. 1, p. 67-76, 2005.

COSTA, C. P. M.; ELOI, W. M.; CARVALHO, C. M.; JUNIOR, M. V.; SILVA, M. A. N. Caracterização qualitativa da água de irrigação na cultura da videira no município de Brejo Santo, Ceará. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**. v. 5, n. 2, ISSN 1519-5228, 2005.

CURRIE, L. A. Limits for qualitative detection and quantitative determination application to radiochemistry. **Analytical Chemistry.** v. 40, p. 586-593, 1968.

DOWDALL, M.; SELNAES, O.G.; GWYNN, J. P.; DAVIDS, C. Simultaneous determination of ^{226}Ra and ^{238}U in soil and environmental materials by gamma-spectrometry in the absence of radium progeny equilibrium. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 261, n.3, p. 513-521, 2003.

ECKERMAN, K. F. A code to preview the dosimetric data of **ICRP 30**. OAK Ridge, TN. 1994.

EMBRAPA. Manual de Análises do Vinho. Luiz Antenor Rizzon.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Radon: Disponível em: <http://www.epa.gov/radon>. Acesso em 29 out. 2006.

ESPARZA, M. A. G.; CAPRIZ, E.; PIRZADEM, P.; TREVISAN, M. Cooper content of grape and wine from Italian farms. **Food Additives and Contaminants**. v. 23, p. 274-280, 2006.

FINEP. Desenvolvimento da viticultura e vitivinicultura de qualidade no Vale do Submédio São Francisco, 2001. (Convênio Finep nº 22010472/00; Convenente - ITEP; Executores - ITEP, Embrapa Semi-Árido e Embrapa Uva e Vinho).

GARCIA, N. G. **Constituintes inorgânicos e nitrogênio total em mostos e vinhos**.1987. Dissertação de mestrado (Tecnologias de Alimentos). Universidade Federal de Santa Maria, RS.1987.

GERZABEK, M. H.; STREBL, F.; TEMMEL, B. Plant uptake of radionuclides in lysimeter experiments. **Environmental Pollution**, v.99, p. 103. 1998.

HOFFMANN, A., GUERRA, C.G., TONIETTO, J.,MELLO , L.M.R. de, CAMARGO, U.A. Vale do Rio São Francisco: demarcção da Zona de Produção Vitivinícola. Bento Gonçalves, Embrapa Uva e Vinho, 2005. 22p. (Nota Técnica).

HRABOVSKYY, V.; DZENDZELYUK, O.; KATERYNCHUK, I.; FURGALA, Y. Monitoring of radionuclides contamination of soils in Shatsk National Natural Park (Volyn Region, Ukraine) during 1994-2001. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.72, p.25-33,2004.

HUGUET, R. E. M. Monitoring of Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in fine Uruguayan wines by atomic absorption spectroscopy. **Atomic Spectroscopy**. v. 25, p. 177-184, 2004.

INMETRO – **Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial** ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS DE ENSAIOS QUÍMICOS DOQ-CGCRE-008 Revisão:01 – Março/2003.

IUR (International Union of Radioecologists). VI Report of the Working Group Soil-to-Plant Transfer Factors. **RIVM**, Bilthoven, Holanda, 1989.

JUNIOR, A. S. J.; CARDOSO, J. J. R. F.; SILVA, C. M.; SILVEIRA, S.V.; AMARAL, R.S. Determination of radionuclides in the environment using gamma-spectrometry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 269, p. 451-455, 2006.

KARANGELOS,D. J.; ANAGNOSTAKIS, M. J.; HINIS, E. P; SIMOPOULOS, S. E.; ZUNIC, Z. S. Determination of depleted uranium in environmental samples by gamma-spectroscopic techniques. **Journal of Environmental Radioactivity**. V.76, p. 295-310, 2004.

KRISTL, J.; VEBER, M.; SLEKOVEC, M. The contents of Cu, Mn, Cd, Cr and Pb at diferent stages of the winemaking process. **Acta Chimica. Slovenica**, v. 50, p. 123-136, 2003.

LARA, R.; CERUTTI, S.; SALONIA, A. J.; OLSINA, A. R.; MARTINEZ, L. D. Trace element determination of Argentine wines using ETAAS and USN-ICP-OES. **Food and Chemical Toxicology**. v. 43, p. 293-297, 2005.

LAURIA, D. C.; RIBEIRO, F. C.; ALLELUIA, I. B.; PEREZ, D. **O fertilizante e o rádio na cultura do tomate**. In: XXVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 2001, LONDRINA. CIÊNCIA DO SOLO: FATOR DE PRODUTIVIDADE COMPETITIVA COM SUSTENTABILIDADE, p.311, 2001.

LITAOR, M. I. Uranium isotopes distribution in soils at the rocky flats plant, Colorado. **Journal of Environmental Qual** v. 24, p. 314-323, 1995.

MALANCA, A.; PESSINA, V.; DALLARA, G. Assessement of the natural radioactivity in the Brazilian State of Rio Grande do Norte. **Health Physics**. V. 65, n. 3, p. 298-302, 1993.

MALCZEWSKI, D.; TEPER, L.; DORDA, J. Assessement of natural and anthropogenic radioactivity levels in rocks and soil in the environs of Swieradow Zdroj in Sudetes, Poland, by in situ gamma-ray spectrometry. **Journal of Environmental Radioactivity**. V. 73, p. 233-245, 2004.

MIRKA, M. A.; CLULOW, F. V.; DAVE, N. K.; LIM, T. P. Radium-226 in cattails, typha latifolia and bone of muskrat, Ondatra zibethica (L), from a watershed with uranium tailing near the city of Elliot Lake, Canada. **Environmental Pollution**, v.91, p.41-51, 1996.

MORGAN, J. E.; BEATHAM, C.J. Review of literature for radium, tin, protactinium and carbon. **Report NSS/R220**, UK: Nirex Ltd., 1990.

MOSQUERA, B. N. P. **Distribuição de ^{137}Cs em Árvores Frutíferas Tropicais**.2004. 101P. Dissertação (Mestrado em Ciências), Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense. Niterói, 2004.

OIV. **Organisation International de la Vigne et Du Vin**. Compendium of international methods of wine and must analysis, 75008 Paris, v. 2, 2005.
PAPACHRISTODOULOU, C. A.; ASSIMAKOPOULOS, P. A.; PATRONIS, N. E.; IOANNIDES, K. G. Use of HPGe y-ray spectrometry to assess the isotopic composition of uranium in soil. **Journal of Environmental Radioactivity**. V. 64, p. 195-203, 2003.

PAPP, Z.; DEZSO, Z.; DARÓCZY, S. Measurement of the radioactivity of ^{238}U, ^{232}Th, ^{226}Ra, ^{137}Cs e ^{40}K in soil using direct Ge(Li) y-ray spectrometry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.** V. 222, n. 1-2, p. 171-176, 1997.

PIETRZAK-FLIS, Z. E.; CHRZANOWSKI, S. DEMBISNSKA. Intake of ^{226}Ra, ^{210}Pb and ^{210}Po with food in Poland. **The Science of the Total Environment**. V. 203, n.2, p.157-165, 1997.

PYRZYNSKA, K. Analytical methods for the determination of trace metals in wine. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**. v. 34, p. 69-83, 2004.

RIZZON, L. A.; MIELE, A. Avaliação da CV. Cabernet Sauvignon para elaboração de vinho tinto. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**., Campinas, 22(2), p. 192-198, 2002

SAAD, S. **Aspectos econômicos do aproveitamento do urânio associado aos fosfatos do Nordeste**. Boletim N° 7, Ministério de Minas e Energia, Rio de Janeiro, 2004.

SANTOS, E.E. **Radionuclídeos naturais e metais pesados em vegetais da dieta da população da cidade do Rio de Janeiro**. 2002. 133 p. Tese (Doutorado em Ciências Nucleares), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SAUVAGE, L.; FRANK, D.; STEARNE, J.; MILLIKAN, M. B. Trace metal studies of selected white wines: an alternative approach. **Analytica Chimica Acta**. v. 458,p. 223-230, 2002.

SCHULZ, R. K. Soil chemistry of radionuclides. **Health Physics**, v.11, p. 1317-24, 1995.

SHEPPARD S.C; SHEPPARD M. I ; LLIN M; THOMPSON P. Soil-to-plant transfers of uranium series radionuclides in natural and contaminated settings. **Radioprotection**, suppl.1, vol.40, S253-S259, 2005.

SHIRAISHI, K., IGARASHI, Y., TAKAKU, Y., MASUDA, K., YOSHIMIZU., K., NISHIMURA, Y., HONGO, S., YAMAGUCHI, H. Daily intakes of 232Th and 238U in Japanese Males. **Health Physics Society**. v.63, n.2, p. 187-191,1992.

SILVA, ELIANE VALENTIM. **Chumbo-210 e polônio-210 em águas subterrâneas da região fosfatica de Pernambuco**. 1995, 47p. Dissertação de mestrado (Tecnologias Nucleares). Universidade Federal de Pernambuco / Departamento de Energia Nuclear, PE.1995.

SILVA, T. G., REGINA, M. A., ROSIER, J. P., RIZZON, L. A., CHALFUN, N. N. J. Diagnóstico vinícola do sul de Minas Gerais 1. Caracterização físico-química dos vinhos. **Ciências Agrotec**, Lavras. v.23, v. 3, p. 632-637, 1999.

SILVA, P. S. C.; MAZZILLI, B. P. U and Th series nuclides in Cubatão River sediments. In: International Conference on Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences, 8, 2005, Rio de Janeiro**. Anais**. Rio de Janeiro:CENA/USP, p. 114, 2005.

SIMON, S. L.; IBRAHIM, S.A. Biological uptake of radium by terrestrial plants. The environmental behavior of radium. **Technical Report Series** 310, IAEA, Vienna, v.1, 1990.

SUJO, L. C.; CABRERA, M. E. M.; VILLALBA, L.; VILLALOBOS, M. R.; MOYE, E.T.; LEÓN, M. G.; GARCIA-TENORIO, R.; GARCIA, F. M.; PERAZA, E. F. H.; AROCHE, D.S. Uranium-238 e thorium-232 series concentrations in soil, radon-222 indoor and drinking water concentrations and dose assessment in the city of Aldama, Chihuahua, Mexico. **Journal of Environmental Radioactivity.** v. 77, p. 205-219, 2004.

TOADER, M. ^{226}Ra Dans les aliments. **Romanian J. Biophys**. v. 3, n. 2, p. 107-111, 1993.

TOLEDO, M. C. M.; OLIVEIRA, S. M. B. O.; MELFI, A. J. Intemperismo e formação do solo. In: TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. (Org). **Decifrando a Terra**: Oficina de textos. São Paulo: USP, 2000. Cap. 8, p. 139-166.

TONIETTO, J.; CARBONNEAU, A. Análise mundial do clima das regiões vitícolas e de sua influência sobre a tipicidade dos vinhos: a posição da viticultura brasileira comparada a 100 regiões em 30 países. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE VITICULTURA E ENOLOGIA**, 9., 7 a 10 de dezembro de 1999, Bento Gonçalves. Anais. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, 1999. p.75-90.

TZORTZIS, M.; TSERTOS, H.; CHRISTOFIDES.; CHRISTODOULIDES, G. Gamma-ray measurements of naturally occurring radioactive samples from Cyprus characteristic rocks. **Radiat. Measurements**. v. 37, p. 221-229, 2003.

UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION. **Ionizing radiation: sources and biological effects**. New York, USA: UNSCEAR, 1982.

UNITED NATIONS SCIENTIFIC COMMITTEE ON THE EFFECTS OF ATOMIC RADIATION. **Sources and effects of ionizing radiation,** New York, USA: UNSCEAR, 2000.

VENTURINI, L.; SORDI, G. A. A. Radioactivity in and committed effective dose from some Brazilian foodstuffs. **Health Physics Society**, 1999.
VOGEL, A. I. **Análises Inorgânicas Quantitativas**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1986.

WASSERMAN,M. A.; PEREZ, D. V.; BOURG, A. “Behaviour of ^{137}Cs in Some Brazilian Oxisoils”. **Com.in Soil Sci and Plant Analysis**, v. 33, p.1335 – 1349; 2002.

ZEHNDER, H. J.; KOPP, P.; EIKENBERG, J.; FELLER, U.; OERTLI, J. J. Uptake and transport of radioactive cesium and strontium into grapevines after leaf contamination. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 46, p. 61-69, 1995.