



## A contaminação por TNT e DNT das águas subterrâneas do Seixal

### Helena I.F. AMARAL

*Geóloga, LNEG, Estrada da Portela, Bairro do Zambujal, 2720-866 Amadora, Portugal; +351.214705546, Helena.Amaral@lneg.pt  
Durante este estudo, no Eawag, Ueberlandstrasse 133, 8600 Dübendorf e ETH Zurique, Suíça.*

### Judite FERNANDES

*Geóloga, LNEG, Estrada da Portela, Bairro do Zambujal, 2720-866 Amadora, Portugal; +351.210924625, Judite.Fernandes@lneg.pt*

### Michael BERG

*Químico, Eawag, Ueberlandstrasse 133, 8600 Dübendorf, Suíça +41.448235078, Michael.Berg@eawag.ch*

### René P. SCHWARZENBACH

*Químico, ETH Zurique, ETH-Zentrum/CHN H41, 8092 Zurique, Suíça; +41.446328521, Schwarzenbach@env.ethz.ch*

### Rolf KIPFER

*Geofísico, Eawag, Ueberlandstrasse 133, 8600 Dübendorf, Suíça; +41.448235530, Rolf.Kipfer@eawag.ch*

### Resumo

Durante aproximadamente 50 anos a Sociedade Portuguesa de Explosivos (SPEL) produziu trinitrotolueno (TNT) e dinitrotolueno (DNT) no Seixal. As águas residuais resultantes dessa produção foram depositadas em lagoas escavadas, não impermeabilizadas, em sedimentos arenosos. A actividade da SPEL causou a contaminação por TNT e DNT de dois aquíferos justapostos pertencentes ao sistema aquífero da margem esquerda do Rio Tejo, cujas águas são utilizadas para agricultura, indústria e consumo humano. Para avaliar a transformação natural de TNT e DNT, foram aplicados métodos isotópicos e de datação de águas.

Os dois aquíferos distinguem-se na composição química das águas e no conteúdo em trítio, que indica tempo de residência da água na zona contaminada até 28 anos para o aquífero superior e de mais de 50 anos para o aquífero inferior. A concentração dos poli-nitroaromáticos é basicamente igual nos dois aquíferos e distribui-se em três áreas distintas em termos de nível de contaminação. O facto

de as concentrações em TNT e DNT serem similares nos dois aquíferos sugere que ambos estão interconectados, ao contrário do que sugerem as concentrações de alguns iões maiores e de trítio. As composições isotópicas do TNT e DNT nas amostras que representam a zona mais contaminada variam muito pouco, indicando que aqueles compostos não foram transformados desde a sua introdução nas águas subterrâneas, muito provavelmente devido às condições aeróbias, que são desfavoráveis à degradação.

**Palavras-chave:** poli-nitroaromáticos, atenuação natural, transformação, composição isotópica, datação de águas.

## 1 – INTRODUÇÃO

Neste estudo caracterizamos e discutimos a contaminação das águas subterrâneas do Seixal por trinitrotolueno (TNT), dinitrotolueno (DNT) e nitrotolueno (NT). Estes poli-nitroaromáticos (P-NACs) foram produzidos e/ou utilizados na actividade da Sociedade Portuguesa de Explosivos (SPEL) no Seixal durante quase 50 anos (1949-1998). A deposição das águas residuais, provenientes da produção dos explosivos, em lagoas escavadas no solo e não impermeabilizadas causou a contaminação de dois aquíferos justapostos, neste caso denominados por aquífero superior e inferior. Estes aquíferos são explorados para agricultura (principalmente, aquífero superior), indústria e consumo humano (principalmente, aquífero inferior).

TNT e DNT são compostos orgânicos tóxicos e potencialmente cancerígenos (ATSDR, 1995, 1998). Não existe actualmente um valor máximo admissível estipulado pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 2004), contudo, a agência ambiental de Nova Jersey (E.U.A.) determinou o limite máximo de TNT na águas de consumo humano em 1 µg/L (NJDEP, 2008). O principal processo de atenuação natural dos P-NACs em águas subterrâneas é a degradação por actividade bioquímica, em que a transformação dos P-NACs pela actividade bacteriana é favorecida em condições anaeróbias (Haderlein et al., 2000) e desfavorecida em condições aeróbias (Nishino et al., 2000). Os principais processos físicos que diminuem a concentração dos P-NACs em águas subterrâneas são principalmente a dispersão e a adsorção em argilas (Haderlein et al., 2000).

Os processos que efectivamente removem os contaminantes do meio ambiente são os que envolvem a transformação das massas moleculares dos compostos, i.e. a biotransformação. Os processos físicos diluem sem alterarem a massa dos compostos. Associado às reacções de biotransformação está um efeito cinético isotópico que origina um fraccionamento isotópico dos compostos e que pode ser medido. Basicamente, as moléculas isotopicamente mais leves (contendo os isótopos de menor massa, e.g.  $^{12}\text{C}$  e  $^{14}\text{N}$ ) são transformadas mais rapidamente que as moléculas isotopicamente mais pesadas (contendo os isótopos de maior massa, e.g.  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$ ) (Meckenstock et al., 2004). Assim, ao longo do tempo, a transformação mais rápida dos compostos mais leves origina um progressivo enriquecimento isotópico dos compostos primários, i.e. haverá um acumular relativo dos compostos isotopicamente mais pesados que entretanto não degradaram. Do mesmo modo, os metabolitos (produtos da degradação) serão isotopicamente mais leves que os compostos primários de que originam, porque serão preferencialmente formados pelos isótopos de massa mais leve.

Foi objectivo deste estudo avaliar a transformação natural dos contaminantes TNT e DNT nas águas subterrâneas do Seixal ao longo do tempo e assim estimar uma escala temporal para a redução da contaminação para níveis aceitáveis. Para isso foram aplicados e combinados métodos isotópicos, para determinar se os P-NACs foram sujeitos a transformação e/ou diluição, e métodos de datação de águas, para determinar em que escala temporal decorrem esses processos. A composição isotópica dos P-NACs foi obtida por '*Compound-specific Stable Isotope Analysis*' (CSIA) (Schmidt et al., 2004) e o tempo de residência da águas nos aquíferos pelo método  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$  (Torgersen et al., 1979).

## 1.1 Hidrogeologia da área em estudo

Os aquíferos contaminados por P-NACs pertencem ao sistema aquífero da margem esquerda do rio Tejo, que consiste em camadas sedimentares estruturalmente complexas (Almeida et al., 2002; Azevêdo, 1983). A área em estudo localiza-se na zona do Alto dos Carrascos, Seixal. O aquífero superior livre está instalado nas areias de deposição fluvial do Plioceno e o aquífero inferior semi-confinado a confinado está instalado na areias da base do Plioceno e no grés calcário de deposição marinha do topo do Miocénio. A heterogeneidade da deposição sedimentar originou lentes de argila que separam localmente os dois aquíferos. Sabe-se que antes da extracção da água do aquífero inferior (antes de 1970), este apresentava (provavelmente apenas a nível local) um potencial hidráulico superior ao do aquífero superior. A extracção intensiva do aquífero inferior causou que actualmente o potencial hidráulico deste aquífero seja inferior ao do aquífero superior. Neste momento desconhece-se até que ponto esta extracção alterou o fluxo natural da água no aquífero inferior, que naturalmente seria, grosseiramente, para nor-nordeste em direcção ao Rio Tejo. Da mesma forma, a remoção da zona vadosa por areeiros (que exploram parte do terreno da SPEL) até ao nível freático na zona da SPEL, terá modificado o percurso natural da água no aquífero superior. No entanto, pensa-se que essa alteração da topografia não terá um efeito regional no fluxo da água no aquífero superior que é em direcção ao Rio Tejo a norte.

A área estudada e a localização dos pontos de águas amostrados está esquematicamente representada na figura 1<sup>A</sup>.

## 2 – MÉTODOS

### 2.1 Datação de águas

A idade das águas foi determinada a partir do método  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$ , i.e decaimento de trítio ( $^3\text{H}$ ) para o gás nobre hélio ( $^3\text{He}$ ). O  $^3\text{H}$  foi emitido em grandes quantidades para a atmosfera durante os testes atmosféricos termo-nucleares deplotados no hemisfério norte nos finais da década de 1950 e princípios da década de 1960, sendo que a concentração máxima registada foi em 1963 ('bomb-peak') (IAEA/WMO, 2006). Como parte da molécula de água, o  $^3\text{H}$  entrou no ciclo hidrológico durante a infiltração. Uma vez na zona saturada, e cessadas as trocas gasosas entre a atmosfera e o ar na zona vadosa, o  $^3\text{He}$  tritiogénico (i.e. proveniente do decaimento do  $^3\text{H}$ ) começou a acumular no aquífero ao longo do fluxo da água. O  $^3\text{He}$  um gás inerte (Kipfer et al., 2002). Assim, as suas concentrações (e indirectamente de  $^3\text{H}$ ) numa amostra de água (Beyerle et al., 2000), gravam o tempo de recarga dos aquíferos. Uma vez que o elemento analisado ( $^3\text{He}$ ) é o produto de decaimento, este método é independente do conhecimento da função atmosférica de  $^3\text{H}$ . A idade  $\tau$  da água é calculada a partir de (Schlosser et al., 1988):

$$\tau = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \left( 1 + \frac{{}^3\text{He}_{\text{trit}}}{{}^3\text{H}} \right)$$

em que  ${}^3\text{He}_{\text{trit}}$  e  ${}^3\text{H}$  são as concentrações aquosas do hélio tritiogénico e do trítio, respectivamente.  $T_{1/2}$  é o tempo médio de vida do trítio (12.32 anos) (Lucas and Unterweger, 2000).

### 2.2 CSIA

As análises por 'Compound-specific Stable Isotope Analysis' (CSIA) para determinar a assinatura isotópicas de carbono (e nitrogénio) em P-NACs foi desenvolvida recentemente (Berg et al., 2007). As razões isotópicas obtidas por CSIA são expressas em permil em relação a um padrão internacional (Craig, 1957) na notação delta ( $\delta$ ):

$$\delta^{13}C = \left( \frac{R_{amostra}}{R_{padrão}} - 1 \right) \cdot 1000$$

em que  $R_{amostra}$  e  $R_{padrão}$  são as razões isotópicas  $^{13}C/^{12}C$  na amostra e no padrão, respectivamente.

### 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dois aquíferos apresentaram valores similares de pH (6-7) e de temperatura (19 °C). Os dois corpos de água distinguiram-se na condutividade eléctrica (superior: 340-900  $\mu S/cm$ , inferior: 300-500  $\mu S/cm$ ) e nos conteúdos dissolvidos de oxigénio (superior: 4-6 mg/L, inferior: 5-8 mg/L), de nitrato (superior: 4-45 mg N/L, inferior: 2 mg N/L), de sulfato (superior: 25-100 mg/L, inferior: <20 mg/L), e de carbono orgânico dissolvido (superior: 1-4 mg/L, inferior: 0.6-1.5 mg/L). Com base nos mesmos parâmetros, uma zona 'anómala' nos dois aquíferos (daqui em diante designada de 'hot-spot') foi detectada nos furos junto à suposta localização das lagoas de deposição de águas residuais contendo TNT e DNT (pH 3-4.5, condutividade eléctrica 1800-4500  $\mu S/cm$ , oxigénio 1-4 mg/L, nitrato 45-100 mg/L, sulfato 1200-3800 mg/L, magnésio 75-200 mg/L e carbono orgânico dissolvido 30-60 mg/L). Verificou-se que a nível regional e do ponto de vista químico se distinguem claramente dois aquíferos, enquanto a nível muito local o 'hot-spot' sugere um corpo de água único (i.e., a água do aquífero superior é quimicamente igual à água do aquífero inferior) quimicamente distinto da caracterização regional.

Em ambos aquíferos, os conteúdos em  $^3H$  eram baixos (0.1-3.6 TU, 1 TU=1 átomo de  $^3H$  por cada  $10^{18}$  átomos de hidrogénio ((Ferronsky and Polyakov, 1982)). Na zona da SPEL e a jusante, não foram detectados  $^3H$  e  $^3He$  no aquífero inferior, indicando que as águas nos furos amostrados foram recarregadas numa altura em que não havia trítio na atmosfera, i.e. antes dos testes termo-nucleares atmosféricos, portanto antes de 1955. Na mesma zona os tempos de residência da água no aquífero superior variava entre os 23-28 anos (Figura 1<sup>A</sup>). Com base no conteúdo em  $^3H$  um outro corpo de água a oeste da SPEL foi distinguido, em que as idades da água aumentavam para norte (ao longo do fluxo da água). Tal como a química da água a nível regional, o conteúdo em trítio mostrou claramente dois corpos de água distintos.

TNT, DNT e NT foram encontrados em furos próximos da SPEL (Figura 1<sup>B</sup>). TNT foi detectado em todos os furos contaminados, enquanto NT foi apenas detectado nos furos do 'hot-spot'; DNT foi detectado em quase todos os furos contaminados. A distribuição dos compostos é semelhante na escala vertical, i.e. é independente de aquífero. A extensão horizontal distingue-se em três áreas com concentrações de P-NACs a variarem algumas ordens de grandeza entre elas: o 'hot-spot' junto à SPEL (total de P-NACs: 31000 - 40000  $\mu g/L$ ), uma zona a noroeste da SPEL (total de P-NACs; 100 - 300  $\mu g/L$ ) e uma zona a jusante da SPEL (total de P-NACs: 1.5 - 3.5  $\mu g/L$ ). A variação da concentração dos PNACs em duas ordens de magnitude junto à SPEL, muito provavelmente resultou de uma fonte secundária de P-NACs, i.e. outra lagoa a este a partir da qual a contaminação se desenvolveu sem (virtualmente) interagir com a do 'hot-spot'. Tendo em conta os anos de produção de TNT e DNT pela SPEL, seria de esperar encontrar uma pluma de contaminação mais extensa, em direcção ao Rio Tejo. A extensão reduzida muito provavelmente deve-se à atenuação natural por adsorção dos P-NACs a argilas, e/ou à extracção intensiva e heterogénea de água dos muitos furos existentes na zona.

A distribuição dos P-NACs sugere que a contaminação se estendeu de igual modo nos dois corpos de água. A contaminação do aquífero inferior poderá ter duas causas: i) natural, através de mistura de águas em zonas onde não hajam lentes argilosas a separar (completamente) os dois aquíferos; ii) artificial, através de furos mal construídos que atinjam os dois aquíferos. Considerando a

causa natural, uma vez que o aquífero inferior nas zonas contaminadas não tem tritio, a diluição da água do aquífero superior para o inferior seria de 8 a 25 vezes, o que implicaria uma concentração aquosa inicial de P-NACs de aproximadamente 350-1080 g/L. Estes valores na fase aquosa são improváveis. Desconsiderando este cenário improvável, e tendo em conta os anos de actividade da SPEL assim como o conteúdo em tritio dos aquíferos, a contaminação do aquífero inferior teria ocorrido principalmente na fase inicial da actividade da SPEL, quando ainda não havia tritio na atmosfera resultante dos testes nucleares, i.e. nos anos 1949-1955. Uma vez que a densidade dos P-NACs é maior do que a da água, a hipótese de passagem dos compostos através de furos, sem a transferência de água, deve ser considerada.

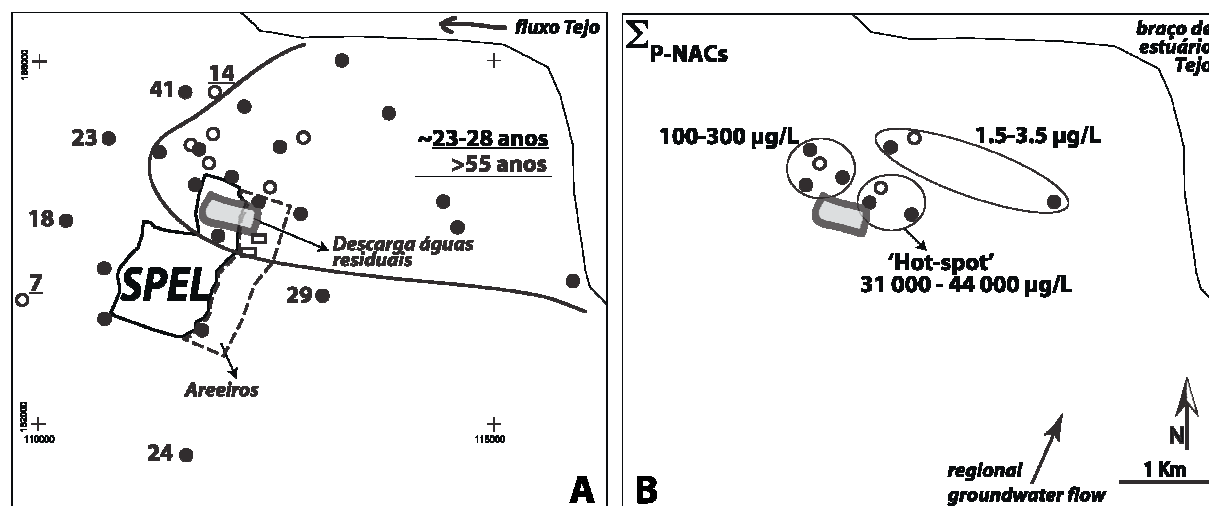


Figure 1: A: localização da SPEL (incluindo a área vendida para exploração de areias e suposta localização das lagoas de descarga das águas residuais resultantes da produção de TNT e DNT) e dos pontos de água amostrados (pontos brancos: aquífero superior, pontos negros: aquífero inferior), assim como dos respectivos tempos de residência das águas (normal sublinhado: aquífero superior, normal: aquífero inferior). As águas nos pontos de amostragem para lá da linha curva (direcção ao Rio Tejo) apresentaram tempos de residência de 23-28 anos (aquífero superior) e de mais de 55 anos (aquífero inferior). B: os pontos de água contaminados com P-NACs e respectivos níveis de concentração formando três áreas distintas.

As composições isotópicas do TNT e DNT foram determinadas por CSIA e analisadas para carbono, para as três amostras do 'hot-spot' (Figura 2). A concentração medida nos outros pontos contaminados encontrava-se abaixo do limite de detecção de CSIA (Berg et al., 2007). Como as composições iniciais dos TNT e DNT produzidos são desconhecidas, a avaliação de transformação é feita em relação à amostra mais contaminada (564). Entre as três amostras, as assinaturas isotópicas do TNT e do 2,4-DNT eram praticamente iguais (-27.6‰ e -29.0‰, respectivamente). A composição isotópica do 2,6-DNT também variou dentro do erro de análise (0.5‰, de -28.4‰ a -29‰) com excepção do furo 564, que mostrou uma composição mais leve (-25‰). Uma vez que as composições isotópicas permaneceram praticamente constantes ao longo do tempo, o TNT e DNT não foram transformados (significativamente). Uma vez que os DNT eram isotopicamente mais leves, poderia-se supor que seriam metabolitos de TNT. Contudo, de acordo com as assinatura isotópicas, o TNT não foi transformado. Assim, muito provavelmente os DNT são produtos primários originalmente isotopicamente mais leves que o TNT.

A ausência de evidências de degradação dos P-NACs depois de aproximadamente 50 anos de actividade da SPEL, e portanto de contaminação, sugere que se as condições aeróbias se mantiverem, esses compostos muito provavelmente continuaram como fonte de poluição dos aquíferos por várias dezenas de anos. Uma descrição detalhada deste estudo pode ser encontrada em (Amaral et al., 2009).

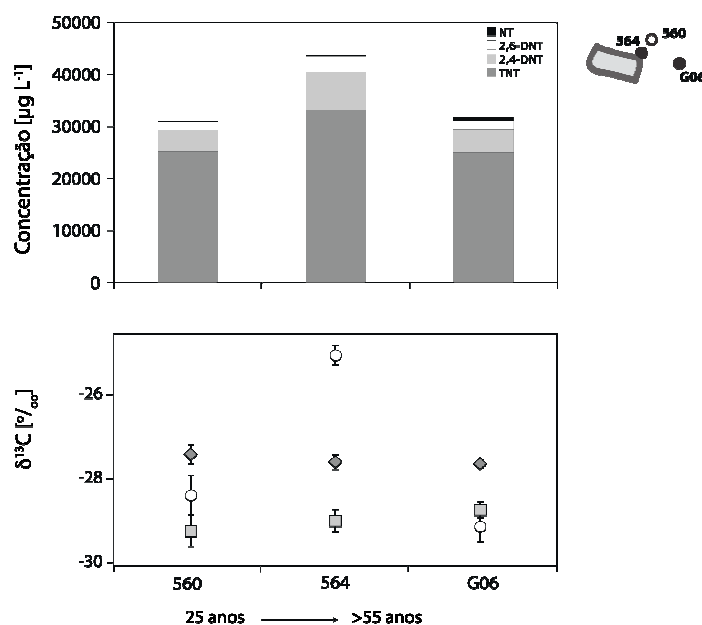


Figure 2: Concentrações e assinaturas isotópicas (com excepção do NT) dos P-NACs detectados nas amostras do 'hot-spot' (localização à direita do painel superior). Os tempos de residência das águas estão indicados na base do painel inferior.

## BIBLIOGRAFIA

- Almeida, C.C., Costa, M.C., Dill, A.C., Fernandes, J., Francés, A., Midões, C., Müller, I., Nunes, F., Nuzzo, M., and Reis, M.P., 2002, Reabilitação de Aquíferos Contaminados pela Indústria - Resultados Preliminares no Caso de Estudo do Seixal, 6º Congresso da 'Água: Porto, APHR - Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos.
- Amaral, H.I.F., Fernandes, J., Berg, M., Schwarzenbach, R.P., and Kipfer, R., 2009, Assessing TNT and DNT groundwater contamination by compound-specific isotope analysis and <sup>3</sup>H-<sup>3</sup>He groundwater dating: a case study in Portugal: *Chemosphere*, v. 77, p. 805-812.
- ATSDR, 1995, Toxicological Profile For 2,4,6-Trinitrotoluene, US Department of Health and Human Services - Agency for Toxic Substances and Disease Registry, p. 176.
- , 1998, Toxicological Profile For 2,4- and 2,6-Dinitrotoluene, US Department of Health and Human Services - Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Azevêdo, M.T., 1983, O sinclinal de Albufeira: evolução pós-miocénica e reconstituição paleo geográfica. [Book thesis]: Lisboa, Univ. of Lisbon, Faculty.
- Berg, M., Bolotin, J., and Hofstetter, T.B., 2007, Compound-Specific Nitrogen and Carbon Isotope Analysis of Nitroaromatic Compounds in Aqueous Samples Using Solid-Phase Microextraction

Coupled to GC/IRMS: Anal. Chem., v. 79.

- Beyerle, U., Aeschbach-Hertig, W., Imboden, D.M., Baur, H., Graf, T., and R., K., 2000, A Mass Spectrometric System for the Analysis of Noble Gases and Tritium from Water Samples: Environ. Sci. Technol., v. 34, p. 2042-2050.
- Craig, H., 1957, Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide: Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 12, p. 133-149.
- Ferronsky, V.I., and Polyakov, V.A., 1982, Environmental isotopes in the hydrosphere: Chichester, New York, John Wiley & Sons, 466 p.
- Haderlein, S., Hofstetter, T.B., and Schwarzenbach, R.P., 2000, Subsurface Chemistry of Nitroaromatic Compounds, in Spain, J.C., Hughes, J.B., and Knackmuss, H.-J., eds., Biodegradation of nitroaromatic compounds and explosives: Boca Raton, Lewis Publishers.
- IAEA/WMO, 2006, Global Network of Isotopes in Precipitation, The GNIP Database. , Accessible at: <http://isohis.iaea.org>.
- Kipfer, R., Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., and Stute, M., 2002, Noble gases in lakes and ground waters, in Porcelli, D., Ballentine, C.J., and Wieler, R., eds., Noble gases in geochemistry and cosmochemistry, Volume 47: Rev. Mineral. Geochem.: Washington D.C., Geochemical Society and Mineralogical Society of America, p. 615-700.
- Lucas, L.L., and Unterweger, M.P., 2000, Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium: J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., v. 105, p. 541-549.
- Meckenstock, R.U., Morasch, B., Griebler, C., and Richnow, H.H., 2004, Stable isotope fractionation analyses as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers: J. of Contaminant Hydrology, v. 75, p. 215-255.
- Nishino, S.F., Spain, J.C., and He, Z., 2000, Strategies for aerobic degradation of nitroaromatic compounds by bacteria: process discovery to field application, in Spain, J.C., Hughes, J.B., and Knackmuss, H.-J., eds., Biodegradation of nitroaromatic compounds and explosives, Lewis Publishers.
- NJDEP, 2008, Ground Water Quality Standard, New Jersey Department of Environmental Protection. <http://www.state.nj.us/dep/wms/bwqsa/gwqs.htm>.
- Schlosser, P., Stute, M., Dörr, H., Sonntag, C., and Münnich, K.O., 1988, Tritium/<sup>3</sup>He dating of shallow groundwater: Earth and Planetary Science Letters, v. 89, p. 353-362.
- Schmidt, T.C., Zwank, L., Elsner, M., Berg, M., Meckenstock, R.U., and Haderlein, S.B., 2004, Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: a critical review of the state of the art, prospects, and future challenges: Anal Bional Chem, v. 378, p. 283-300.
- Torgersen, T., Clarke, W.B., and Jenkins, W.J., 1979, The tritium/helium-3 method in hydrology, in IAEA, ed., Isotope Hydrology 1978: Vienna, IAEA, p. 917-930.
- WHO, 2004, Guidelines for Drinking-water Quality: Geneva, World Health Organization.

