

CONCENTRAÇÕES E COMPOSIÇÕES ISOTÓPICAS DE Pb NA ATMOSFERA DA CIDADE DE SÃO PAULO: O QUÊ MUDOU ENTRE 1999 E 2001?

Marly Babinski; Izabel Ruiz; Cristiane Aily; Sergio S. Yoshida

E-mail: babinski@usp.br

Centro de Pesquisas Geocronológicas, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil

ABSTRACT

Recent studies have shown the feasibility of using lead (Pb) isotopes for tracing the origin of this heavy metal in many environments such as soils, sediments, and atmospheric particles. We have determined Pb concentrations as well as Pb isotopic compositions in PM₁₀ aerosol samples collected during the 2001 year to identify and quantify the Pb pollution in the atmosphere of the São Paulo city, Brazil. These results were compared with data obtained on the PM₁₀ samples collected during 1999 and 2000 in order to verify changes in the atmosphere during this time interval. Our study showed that an increase in the Pb content took place during the 2001 sampling, especially in the wintertime (1999-2000 average = 60.6 ± 43.4 ng/m³; 2001 average = 78.3 ± 87.4 ng/m³). Some changes were also observed on the Pb isotopic compositions. The samples collected during the 1999-2000 period showed ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb ratios ranging from 1.143 and 1.272, and the more radiogenic ratios (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb > 1.1905) were only observed during the rainy season (November to April). In the 2001 year, the range is slightly larger (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb from 1.154 to 1.320), and the Pb radiogenic ratios were observed in samples collected in all seasons. These data can indicate that although the main pollutant sources are the same (mainly industrial emissions with some contribution of vehicle emissions), an unidentified radiogenic source, which was previously detected, became more important in the atmosphere of São Paulo city during the 2001 year.

INTRODUÇÃO

Trabalhos realizados a partir da década de 1960 mostram a aplicabilidade dos isótopos de Pb em estudos ambientais, onde o Pb disperso no ambiente possui as características isotópicas do mineral do qual ele foi derivado, uma vez que as composições isotópicas de Pb não são afetadas por processos físicos ou químicos. Desta forma, a composição isotópica de Pb em um ambiente contaminado será idêntica à da sua fonte contaminante (assinatura isotópica), permitindo sua identificação. Dificuldades na identificação podem surgir quando várias fontes distintas são responsáveis pela contaminação de um determinado local. Neste caso, torna-se necessário que todas as possíveis fontes sejam caracterizadas e cálculos de balanço de massas podem permitir que a contribuição de cada fonte seja determinada. Estudos recentes têm mostrado a aplicabilidade do uso dos isótopos de Chumbo (Pb) para traçar sua origem em vários ambientes, tais como: águas e sedimentos de rios, lagos e oceano, aerossóis, líquens e musgos, gelo, água de chuva e combustíveis (álcool, gasolina e diesel).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram coletadas amostras de aerossóis (PM₁₀), por 10 dias consecutivos em cada mês, no período de janeiro a dezembro de 2001, das quais foram analisadas 5 a 6 amostras por mês. As concentrações de chumbo medidas em 72 amostras de aerossóis variaram entre 16,5 e 377,3 ng/m³ (média = 78,3 ± 87,4 ng/m³), sendo que apenas 14% das amostras apresentaram concentrações maiores que 100 ng Pb/m³. Comparando estes resultados com aqueles obtidos nas amostras coletadas durante o período de agosto de 1999 a setembro de 2000, no mesmo local, observou-se um aumento na concentração de Pb no material particulado, uma vez que os valores foram menores neste primeiro período (3,02 a 254,52 ng/m³; média = 60,6 ± 43,4 ng/m³) (Figura 1). A maiores concentrações foram observadas em amostras coletadas durante o inverno, e as menores foram medidas durante o verão (Figuras 2 e 3).

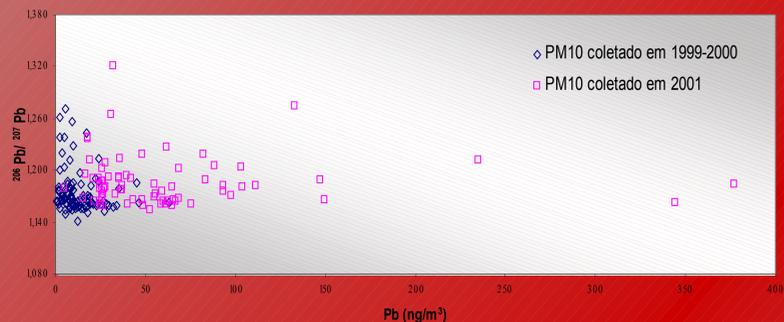


Figura 1. Comparação das concentrações e das razões isotópicas de Pb obtidas em amostras de material particulado PM₁₀ coletadas durante os períodos de 1999 - 2000 e no ano de 2001.

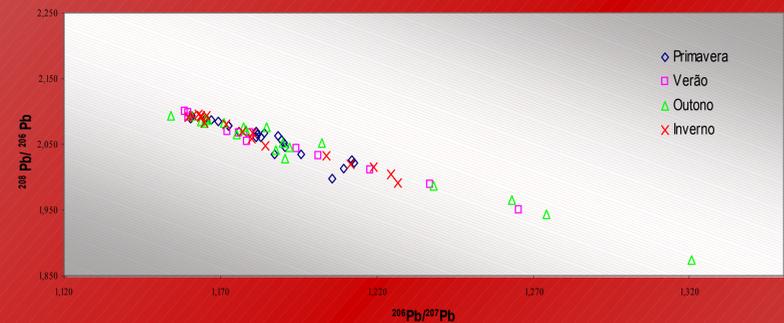


Figura 2. Distribuição das composições isotópicas de Pb obtidas em material particulado PM₁₀ durante as estações do ano de 2001.

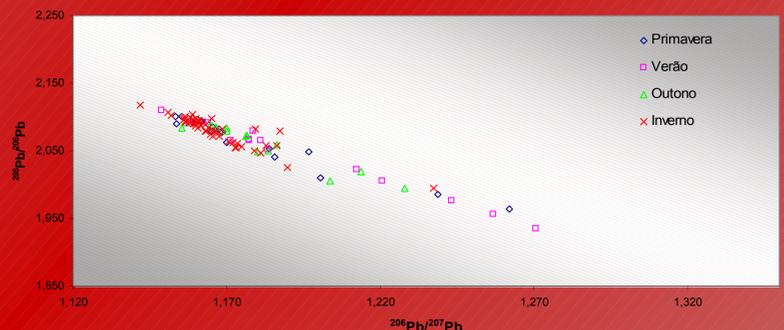


Figura 3. Distribuição das composições isotópicas de Pb obtidas em material particulado PM₁₀ durante as estações do ano de 1999 - 2000.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As composições isotópicas de Pb determinadas em aerossóis coletados no período de 1999 a 2001 mostraram um amplo intervalo, com razões ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb variando entre 1,154 e 1,320, e ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb entre 1,874 e 2,099. Estas composições isotópicas de Pb refletem as diferentes fontes emissoras para a atmosfera. Como pode ser observado nas Figuras 2 e 3, as razões obtidas para amostras coletadas em 2001 encontram-se no mesmo intervalo definido pelas amostras coletadas em 1999-2000. Contudo, foi observado um aumento no número de amostras com razões mais radiogênicas (16% em 1999-2000; 29% em 2001; Figura 4). Esta variação pode indicar que apesar das fontes poluentes principais serem as mesmas (predominantemente emissões industriais com alguma contribuição de emissões veiculares), uma fonte radiogênica não identificada (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb > 1,1905) tornou-se mais importante na atmosfera da cidade de São Paulo durante o ano de 2001 (Figuras 5 e 6).

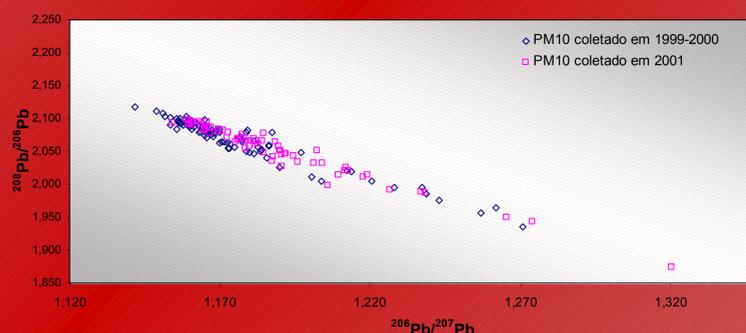


Figura 4. Composições isotópicas ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb versus ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb obtidas em amostras de material particulado coletadas em 1999-2000 e 2001.

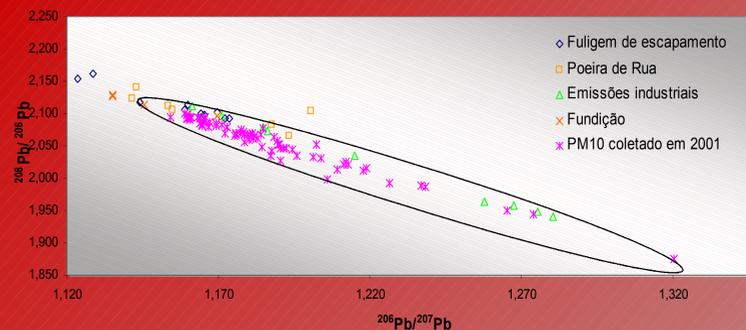


Figura 5. Composições isotópicas das fontes emissoras de chumbo (Aily, 2001) e das amostras de material particulado PM₁₀ coletadas em 2001.

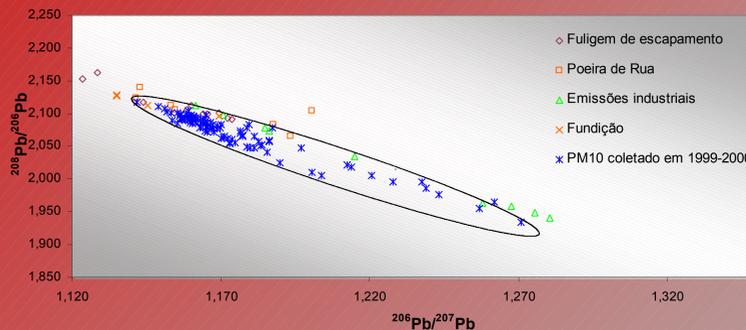


Figura 6 - Composições isotópicas das fontes emissoras de chumbo (Aily, 2001) e das amostras de material particulado PM₁₀ coletadas 1999 - 2000.

CONCLUSÕES

- As fontes emissoras de chumbo para a atmosfera da cidade de São Paulo são, provavelmente, as mesmas nos dois períodos analisados, uma vez que as composições isotópicas encontram-se no mesmo intervalo. Contudo, observa-se um aumento no número de amostras com razões mais radiogênicas (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb > 1,1905) em 2001 (16% em 1999-2000 e 29% em 2001).
- Houve um aumento na concentração de chumbo na atmosfera de São Paulo no ano de 2001 (média = 78,3 ± 87,4 ng/m³) em relação ao período de agosto de 1999 a setembro de 2000 (média = 60,6 ± 43,4).
- As maiores concentrações de chumbo foram observadas durante o inverno para os dois períodos analisados.

REFERÊNCIAS

- Aily, C., 2001 Caracterização isotópica de Pb na atmosfera: um exemplo da cidade de São Paulo. Dissertação e Mestrado. IGc/USP.
- Bollhöfer, A. and Rosman, K.J.R., 2000 Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Southern Hemisphere. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 19: 3251-3262.
- Chow, T. J., Snyder, C. B., and Earl, J. L., 1975 Isotope ratios of lead as pollutant source indicators. In: *Isotope Ratios Pollution Source Behavior Indicator, Proceedings of the Symposium*, 1974. IAEA-SM-191/4, Vienna, Austria, p. 95-108.
- Rosman, K.J.R., Chisholm, W., Bouton, C.F. Candelone, J. P. and Patterson, C.C., 1994 Anthropogenic lead isotopes in Antarctica. *Geophysical Research Letters*, 21(24):2669-2672.
- Sturges, W.T. and Barrie, L. A., 1989 Stable lead isotope ratios in Arctic aerosols: evidence for the origin of arctic air pollution. *Atmospheric Environment*, (23):2513-2519.