

VI-030 - ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DOS SEDIMENTOS DO CÓRREGO BEZERRA UTILIZANDO A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X POR REFLEXÃO TOTAL

Joelmir dos Santos⁽¹⁾

Graduado em processos químicos pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Mestre em Engenharia Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste). Técnico de Laboratório/Química na Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Fernando Rodolfo Espinoza Quiñones⁽²⁾

Professor da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Graduação em Física pela Universidade Nacional de Engenharia, Lima-Peru. Doutor em Física Nuclear pela Universidade de São Paulo (USP), em 1996. Pós-Doutor em Física Nuclear Aplicada pela Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Phalcha Luízar Obregón⁽³⁾

Professora Associada da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste). Graduação em Medicina - Universidad Nacional San Antonio Abad Del Cusco, mestrado e doutorado em Saúde Pública pela Universidade de São Paulo.

Aline Roberta de Pauli⁽⁴⁾

Graduação em Engenharia Química, mestre e doutoranda em Engenharia Química pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Unioeste).

Endereço⁽¹⁾: Rua Pioneiro, 2153 – Dallas – Palotina – PR - CEP: 85950-000 – Brasil - e-mail: joe.dossantos@hotmail.com

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo aplicação de metodologia para análise multielementar por meio da espectrometria de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), a fim de fornecer medidas de concentração de analitos com acurácia e precisão. Para isso, foram analisadas amostras de material de sedimento do córrego Bezerra localizado no município de Cascavel - PR que foi coletado em três locais ao longo dele, trimestralmente por um período de três anos. Uma série de elementos químicos foram identificados através de suas linhas espectrais $K\alpha$ e $L\alpha$, e quantificados seguindo o método do padrão interno. O conjunto de dados de concentração foi processado estatisticamente do ponto de vista da normalidade dos dados e feita uma análise de componentes principais, revelando uma sistemática presença de altas concentrações de metais.

PALAVRAS-CHAVE: Concentração de metais em partículas, análise estatística de dados, técnica TXRF, validação estatística.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos houve um crescente interesse da sociedade em geral pela problemática ambiental, gerando uma maior visibilidade do tema e conseqüentemente maior quantidade de estudos e controle por parte dos órgãos responsáveis por tal ação. Isso favorece um maior controle dos efeitos da ingerência humana na degradação da qualidade dos recursos hídricos pelo despejo de águas residuais ou industriais cuja consequência é a entrada de substâncias que possuem efeitos tóxicos ao ambiente (BAHADIR et al., 2015). Dentre os fatores responsáveis pela contaminação ambiental podem-se citar as causas naturais, a atividade industrial e a ocupação irregular de áreas sensíveis às atividades humanas, afetando a fauna e a flora de determinada localidade. Essas atividades geram grande impacto ao meio ambiente no qual estão inseridas. Frequentemente há despejos de efluentes industriais irregulares, deposição de lixos próximos a córregos e mananciais, destruição direta da biota nos arredores devida à ocupação de espaço para construções, etc. Dentre os contaminantes gerados pelos efluentes industriais, pode-se destacar os poluentes inorgânicos chamados de metais pesados tais como chumbo, cádmio, cromo, mercúrio, manganês e níquel (BORGES et al., 2011) os quais são introduzidos ao meio ambiente por ações antrópicas (fonte domésticas e industriais), somando-se aos constituintes elementares presentes no ambiente por meio de fenômenos naturais (OSÁN et al., 2002).

Os efeitos dos componentes inorgânicos metálicos no organismo humano são diversos, dentre os quais se destacam: a mortalidade por doenças respiratórias e cardiovasculares; os problemas neurológicos; a associação com a redução da função pulmonar e do crescimento; a possibilidade de conduzir no indivíduo o aparecimento de doenças autoimunes como mal de Parkinson, entre outros efeitos possíveis (LOHREN et al., 2015; BORGESSE et al., 2011; ZEREINE et al., 2005; LUCCHINE et al., 2007). A legislação ambiental regida pelas resoluções 357 e 420 que trata sobre a qualidade dos recursos hídricos e referente aos solos, respectivamente, emitidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2012), apresenta os valores máximos permitidos para concentração elementar, quanto ao despejo de substâncias caracterizadas como fontes poluidoras, prescreve que os efluentes deverão passar por tratamentos físico-químicos e/ou biológicos de modo a atender aos requisitos de preservação da biota nos arredores da descarga desses resíduos. Sendo assim, estudos de monitoramento das características físico-químicas e composição elementar dos diversos compartimentos aquáticos, entre eles o sedimento, com a aplicação de técnicas analíticas confiáveis na identificação e quantificação de contaminantes orgânicos e/ou inorgânicos em ecossistemas aquáticos afetados por despejos industriais ou de outras fontes antrópicas, são fundamentais no sentido da observância das normas ambientais e na tentativa da recuperação do meio ambiente por contaminantes antrópicos.

Nesse sentido, as técnicas multielementares, baseadas na espectrometria atômica (por absorção, emissão e/ou fluorescência), tornam-se fundamentais no sentido de realizar medidas confiáveis, de modo rápido e preciso, do estado de preservação ou da qualidade de um dado ambiente. Entre as vantagens das análises realizadas por técnicas como ICP-OES (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado) ou ICP-MS (Espectroscopia de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado), podem-se citar: a exatidão; a precisão e os baixos limites de detecção, da ordem de nanogramas (BADOCCO *et al.*, 2015). Entretanto, possuem como desvantagem um alto custo operacional. Contudo, a técnica conhecida como Espectroscopia de Fluorescência Total de Raios X ou Total reflection X-ray Fluorescence (TXRF) vem ao encontro com estas vantagens e na redução do custo operacional, fornecendo análises com qualidade bem semelhante, além de ser de caráter multielementar e possibilidade de aplicação a amostras sólidas, sem que haja a necessidade de abertura química da mesma.

Desse modo, o presente estudo justifica-se pela necessidade de realizar o monitoramento de contaminantes em ambientes com evidente interferência antrópica (passíveis de contaminação proveniente de fontes industriais), utilizando uma metodologia confiável para análise de sólidos baseada na técnica espectrométrica de TXRF. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar amostras de sedimento do córrego Bezerra localizado na cidade de Cascavel, levando-se em conta a necessidade de uma avaliação trimestral que foi realizada longo dos anos de 2012 a 2014 da deposição de elementos. Adicionalmente, fez-se o tratamento estatístico dos dados obtidos, por meio de uma análise multivariada de dados, focando-se no estudo das correlações espaciais e temporais, tais como a distribuição de dados, as componentes principais a fim de mostrar o grau de confiabilidade dos resultados obtidos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo

O córrego Bezerra localiza-se no município de Cascavel, no estado do Paraná, na região Sul do Brasil. Foram definidos 3 pontos de coleta ao longo do córrego, todos dentro do perímetro urbano da cidade de Cascavel. O ponto 1 localiza-se próximo do hospital Universitário do município, o ponto 2 próximo de tráfego intenso de veículos e o ponto 3, logo após despejo de efluente no rio. A localização exata dos pontos está descrita na Tabela 1.

Tabela 1: Localização dos pontos de coleta de amostras de sedimento no córrego Bezerra

Ponto	Latitude	Longitude	Altitude (m)
P1	24°58'11,79" S	53°30'05,14" W	702
P2	24°57'37,77" S	53°29'50,94" W	671
P3	24°55'22,09" S	53°30'27,72" W	634

Amostragem

O período de coleta de amostras ocorreu entre os anos de 2012, 2013 e 2014, sendo as coletas realizadas em regime trimestral, totalizando 12 coletas em 3 anos, ou seja, 36 amostras. A coleta e preservação das amostras foi realizada segundo procedimento descrito no Standard Methods (APHA, 2005). As amostras foram coletadas em recipientes plásticos previamente homogeneizados e devidamente armazenadas.

Preparo das amostras

As amostras coletadas foram inicialmente secas em estufa a temperatura de 80°C por 72 horas, depois submetidas à separação preliminar sendo retiradas folhas, galhos e pedras grandes. Em seguida foi realizada a moagem do material já seco até atingir granulometria abaixo de 50 µm ou 325 Mesh, utilizando um almofariz com pistilo de ágata. Foram moídos cerca de 1 g de amostra por aproximadamente 45 minutos por amostra.

Em seguida, em balança analítica, pesou-se 30 mg da amostra e foram adicionados 2,5 mL de Triton™ X-100 (Sigma-Aldrich) 1% v/v diluído em água ultrapura para aumentar a homogeneidade da amostra e 10 µL do padrão interno Gálio, perfazendo uma concentração de 10 mg L⁻¹ do padrão interno. Posteriormente as amostras foram submetidas a banho ultrassônico por 30 minutos, a fim de homogeneizar e dispersar o particulado em suspensão.

Um volume de 5 µL das amostras preparadas foram colocadas no centro de refletores de quartzo previamente limpos e siliconados para evitar que ocorresse a dispersão da amostra sobre o disco e deixados secar em ambiente isento de contaminantes. Tanto a solução de Silicone quanto o Triton™ X-100, em semelhança aos reagentes utilizados para lavagem, não interferem nas leituras, pois sua composição elementar está abaixo do ponto detectável por TXRF, ou seja, números atômicos abaixo de 12.

Quantificação elementar por TXRF

Para a quantificação elementar das amostras de sedimento do córrego Bezerra, utilizou-se o equipamento TXRF (Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer), modelo S2 PICOFOX™ da marca Bruker, com detector XFlash® com sistema de refrigeração Peltier, ânodos do tubo de raios X de molibdênio, voltagem de 50 kV, intensidade de corrente elétrica de 600 µA e energia de 20 keV. O tempo de irradiação de cada amostra foi de 1000 s.

Análises estatísticas

Previamente à análise multivariada dos dados, foi realizado o teste de Shapiro-Wilk para verificar a normalidade das variáveis estudadas. Como as variáveis não apresentaram distribuição normal, uma transformação log foi proposta (Kowalkowski et al., 2006; Olsen et al., 2012). Foi realizada a estatística descritiva dos dados obtidos. A fim de reduzir a dimensão do conjunto de dados, uma análise de componentes principais foi aplicada. Também foram verificadas as correlações existentes entre as variáveis estudadas utilizando o método de correlação de Spearman. Foi obtido um dendograma de agrupamento utilizando como método de ligação a ligação simples e a como método de distância a distância Euclidiana. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o software Statistica®.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estatística Descritiva

A estatística descritiva das concentrações elementares encontradas para as amostras de sedimento do Córrego Bezerra são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Estatística descritiva dos elementos químicos analisados no sedimento do Córrego Bezerra.

Elemento	Média (N= 36)	Mínimo	Máximo	Variância	Desvio-Padrão
Al (%)	4,33	1,34	8,98	2	1,6
K (mg/kg)	1106	429	2144	146925	383
Ca (mg/kg)	3771,5	1946	7448	1430080	1196
Ti (%)	2,01	0,96	4,9	1	0,76
Cr (mg/kg)	116	64	249	1585	39,8
Mn (mg/kg)	784	429	1523	55208	235
Fe (%)	9,9	6,5	18,1	5	2,2
Ni (mg/kg)	29,8	18	46	37	6,1
Cu (mg/kg)	324	151	703	17816	133,5
Zn (mg/kg)	154	87	349	3433	58,6
Pb (mg/kg)	188	103	344	2384	48,8

Uma vez que foram realizadas 36 leituras de 3 pontos e 12 coletas diferentes ao longo de 3 anos, e ainda considerando o fato de que o ciclo hidrológico influi na composição do sedimento e consequentemente dos elementos no meio, era de se esperar valores altos relativos à variância. Entretanto, as médias dos valores medidos referentes à concentração dos elementos químicos maioritários como alumínio, ferro e titânio presentes nas amostras estão em ordem de grandeza condizente com o explicitado pela literatura referente ao solo do estado do Paraná (PARANÁ, 2005) que verificou que solo da região oeste do Paraná possui naturalmente concentração elevada de vários metais, em especial de ferro, alumínio, titânio e cálcio, sendo estes elementos maioritários nas amostras coletadas e de metais pesados como cromo e chumbo. Esse fato sugere a ideia de que parte das concentrações dos elementos é devido ao solo circundante, ou seja, arrastado ao longo do córrego pelas chuvas, através do processo de erosão fluviométrica, intensificada com a perda da mata ciliar do rio.

Análise de componentes principais e correlação de Spearman

A explicação para correlação entre as variáveis interdependentes presentes em uma amostra é dado por fatores. Dos 11 fatores gerados apenas os fatores 1 e 2 carregam cerca de 70% da informação referente à variabilidade dos dados. Sendo utilizados, portanto, estes dois como parâmetro de representatividade do método multivariado. A Figura 1 ilustra a distribuição dos dados, demonstrando que estes seguem uma distribuição não tendenciosa.

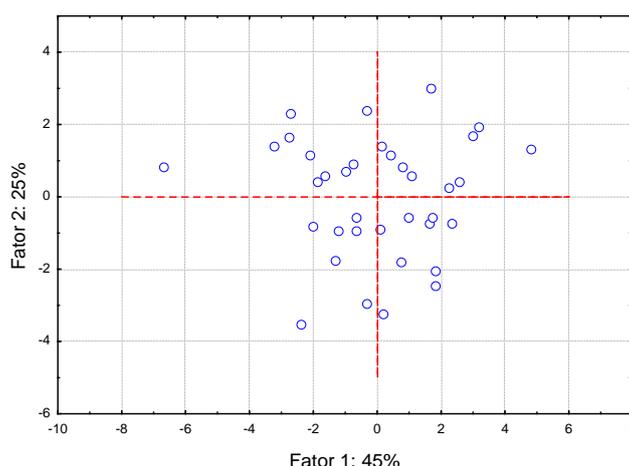


Figura 1: Distribuição dos dados em relação aos Fatores 1 e 2.

A Figura 2 ilustra a porcentagem de informação carregada por cada fator em relação a variável interdependente avaliada, representada por autovalores, mostrando que o fator 1 é responsável por 45% da variabilidade dos dados, enquanto o fator 2 representa 25% da variabilidade apresentada.

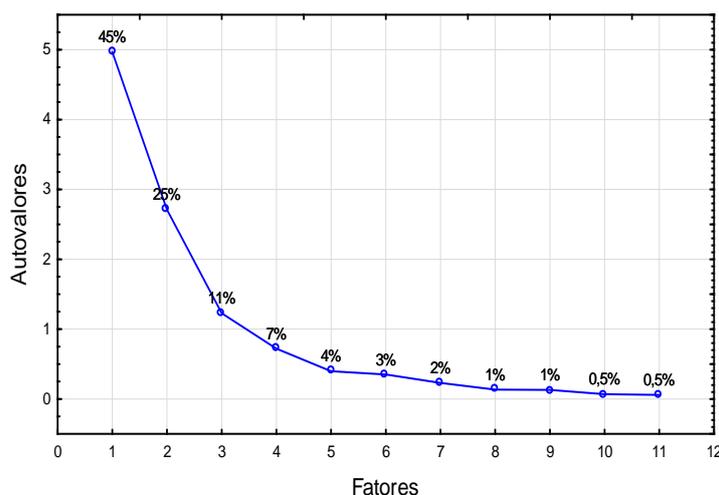


Figura 2: Variância total (%) em relação aos fatores gerados.

Como os fatores 1 e 2 foram considerados para explicação da PCA, tem-se na Tabela 3 a matriz de correlação contendo os valores dos coeficientes da PCA para cada elemento químico, destacados os coeficientes representativos.

Tabela 3: Matriz de correlação entre fatores e elementos da PCA.

Elementos	Al	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
Fator 1	-0,02	0,44	-0,20	-0,90	-0,79	-0,56	-0,92	-0,55	-0,83	-0,65	-0,02
Fator 2	-0,73	0,66	0,86	0,09	0,12	0,67	0,15	-0,68	-0,06	0,02	-0,73

Todos os valores significativos dos coeficientes gerados para a variabilidade dos elementos avaliados encontraram-se nos fatores 1 e 2. Os valores positivos implicam em variação positiva (aumento na concentração) ao longo dos pontos. Os valores negativos indicam que existe uma correlação inversamente proporcional da influência do fator em relação a concentração do elemento ao longo dos pontos, ou seja, diminuição da concentração elementar.

A análise de variância apresentada na Tabela 4 mostra que a variação entre os pontos foi significativa para ambos os pontos de coleta (p-valor < 0,05), enquanto não houve diferença estatisticamente significativa com relação as coletas, indicando a existência de variabilidade espacial significativa.

Tabela 4: Análise de influência do Fator em relação aos pontos e as coletas

Fator	Efeito	SQ	GL	QM	F	P
1	Pontos	5,22	2	2,61	3,50	0,04
1	Coletas	13,34	11	1,21	1,62	0,16
1	Erro	16,44	22	0,75		
2	Pontos	6,34	2	3,17	4,84	0,02
2	Coletas	14,25	11	1,30	1,98	0,08
2	Erro	14,41	22	0,65		

As Figura 3 e 4 ilustram a variação elementar ao longo dos pontos 1, 2 e 3 levando-se em consideração os fatores 1 e 2 respectivamente. Isso implica na variabilidade elementar, avaliada à luz dos pontos de coleta, que apresentavam características físico-químicas divergentes entre si.

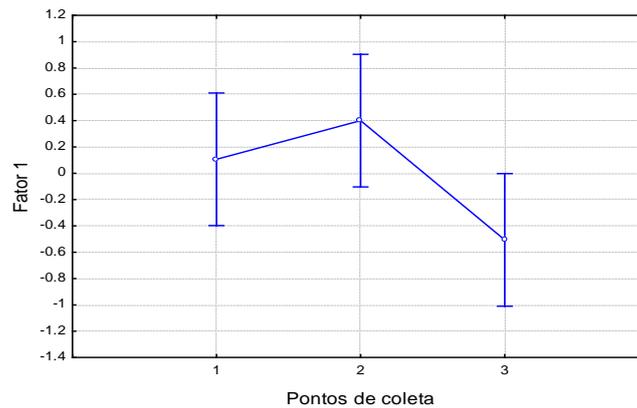


Figura 3: Representação da variação entre os 3 pontos de coletas em relação ao fator 1

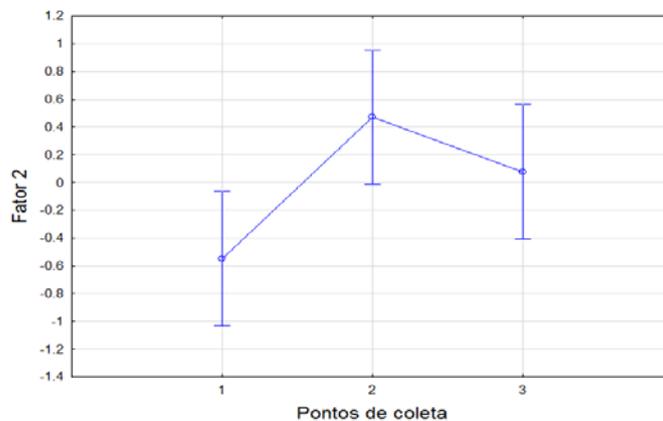


Figura 4: Representação da variação entre os 3 pontos de coletas em relação ao fator 2

Para os elementos que possuem coeficientes de correlação com números positivos (conforme Tabela 3), há variação positiva ao longo dos pontos (aumento na concentração elementar). Quando os coeficientes apresentados são negativos, significa uma diminuição na concentração elementar ao longo dos pontos e comportamento diretamente inverso em relação ao padrão apresentado nas Figuras 3 e 4, em termos de concentração. Os elementos destacados no fator 1 da Tabela 3 seguem conforme descrito na Figura 3 e os destacados no fator 2 variam conforme predito na Figura 4. Apesar da grande variabilidade dos dados apresentados (foram resultados de leituras obtidas de pontos divergentes ao longo de 3 anos), pode-se afirmar que existe uma tendência sensível no decréscimo médio nas concentrações elementares do ponto 1 em relação ao ponto 2 e grande aumento do ponto 2 ao ponto 3 para os elementos Ti, Fe, Cr, Zn e Cu. Do ponto 2 ao ponto 3 para os elementos correlacionados com o fator 2 houve aumento na concentração de Pb e de Ni.

A Tabela 5 enfatiza as correlações entre os elementos químicos, ou seja o grau de interação entre os elementos, utilizando o coeficiente de correlação de Spearman com 95% de nível de confiança:

Tabela 5: Coeficientes de correlação de Spearman significativos a um nível de confiança de 95% para os elementos químicos contidos no sedimento.

Elemento	Al	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
Al	1,00										
K		1,00									
Ca	-0,46	0,61	1,00								
Ti		-0,42		1,00							
Cr		-0,32		0,81	1,00						
Mn	-0,36		0,64	0,53	0,47	1,00					
Fe		-0,36		0,86	0,75	0,68	1,00				
Ni	0,56	-0,56	-0,35	0,41	0,33		0,38	1,00			
Cu		-0,32		0,65	0,47	0,37	0,66	0,44	1,00		
Zn				0,48			0,46	0,30	0,88	1,00	
Pb		-0,43		0,64	0,62	0,33	0,75	0,61	0,65	0,42	1,00

Os elementos com forte correlação nesta análise variam sensivelmente dentro dos mesmos fatores conforme apresentados anteriormente. Todas as correlações moderadas ou altas variam positivamente, ou seja o incremento na concentração do dado elemento está relacionado com o aumento na concentração do outro elemento com o qual se relaciona. As correlações altas deram-se entre Cu-Zn e Ti-Fe e Ti-Cr, o que sugere a hipótese de que possuem mesma origem. As rochas ígneas na Formação da Serra Geral da região possuem altas concentrações de Ti e Cr, e o solo da região oeste do estado do Paraná possui altas concentrações de Fe, o que explica em termos naturais as altas correlações entre esses elementos, e adicionalmente, tanto o cobre quanto o zinco possuem origem similar. O fenômeno de intemperismo é um fator relevante nesse sentido. As altas correlações devem-se, normalmente às rochas-mãe formadoras do solo na região. No entanto, há necessidade de monitoramento das correlações entre Ti-Cr e Cu-Zn, independentemente da origem, pois os elementos cromo e cobre apresentam concentrações altas.

O dendograma de agrupamento, apresentado na Figura 5, também mostrou maior semelhança entre titânio e ferro e entre cobre e zinco, concordando com os resultados previamente encontrados e indicando que esses elementos sejam provenientes das mesma fonte.

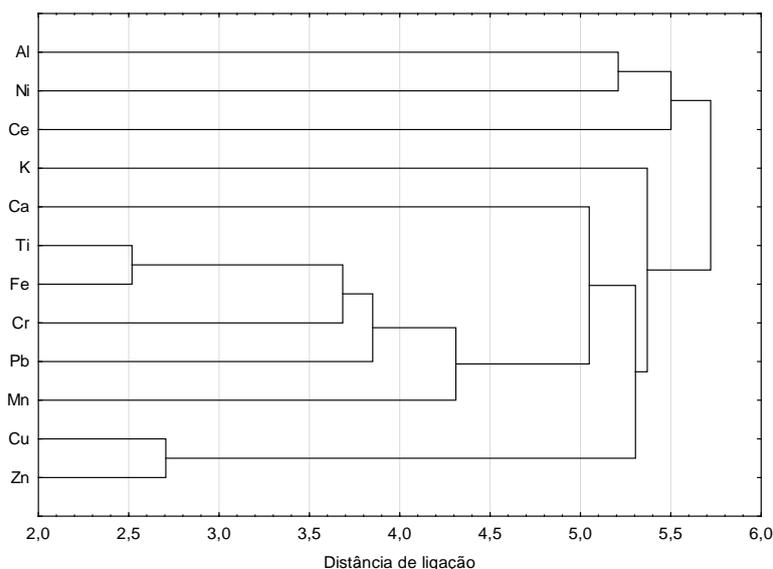


Figura 5: Dendrograma de agrupamento dos elementos químicos encontrados no sedimento do Córrego Bezerra.

CONCLUSÕES

Verificou-se a aplicabilidade da técnica TXRF para a medida de amostras de sedimento provenientes de rios. A análise estatística descritiva demonstrou que os elementos majoritários presentes no sedimento foram ferro, alumínio e titânio. Com a estatística multivariada foi possível o estabelecimento de correlações com intuito de verificar a variabilidade dos dados. As correlações Cu-Zn, Ti-Fe e Ti-Cr possuem origem similar, ou seja, condizente com a composição das rochas ígneas responsáveis pela Formação da Serra Geral, no Paraná. A partir de análise de agrupamento foi possível confirmar as análises previamente realizadas que sugerem que os elementos titânio e ferro e, cobre e zinco são provenientes da mesma fonte. Os elementos metálicos distribuíram-se em altas concentrações em todos os pontos avaliados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA/AWWA/WEF (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. 21^a ed. Washington: American Public Health Association. 1082 p.
2. BADOCCO, D.; LAVAGNINI, I.; MONDIN, A.; TAPPARO, A.; PASTORE, P. Limit of detection in the presence of instrumental and non-instrumental errors: study of the possible sources of error and application to the analysis of 41 elements at trace levels by inductively coupled plasma-mass spectrometry technique. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 107, p. 178-184, 2015.
3. BAHADIR, Z.; BULUT, V. N.; HIDALGO, M.; SOYLAK, M.; MARGUÍ, E. Determination of trace amounts of hexavalent chromium in drinking waters by dispersive microsolid-phase extraction using modified multiwalled carbon nanotubes combined with total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* v.107, p.170-177, 2015.
4. BORGESSE, L., ZACCO, A., BONTEMPI, E., PELLEGGATTA, M., VIGNA, L., PATRINI, L., RIBOLDI, L., RUBINO, F. M., DEPERO, L.E. Use of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) for the evaluation of heavy metal poisoning due to the improper use of a traditional ayurvedic drug. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* v. 52, p. 787-790, 2010.
5. BORGESSE, L.; ZACCO, A.; PAL, S.; BONTEMPI, E.; LUCCHINI, R.; ZIMMERMAN, N.; DEPERO, L. E. A new non-destructive method for chemical analysis of particulate matter filters: The case of manganese air pollution in Vallecamonica (Italy). *Talanta*, v. 84(1), p. 192-198, 2011.
6. KOWALKOWSKI, T., ZBYTNIIEWSKIA, R., SZPEJNA, J., & BUSZEWSKIA, B. Application of chemometrics in river water classification. *Water Research*, 40, p. 744-752, 2006.
7. KOWALKOWSKI, T.; ZBYTNIIEWSKI, R.; SZPEJNA, J.; BUSZEWSKI, B. Application of chemometrics in river water classification. *Water Research*, v. 40, p. 744-752, 2006.
8. LOHREN, H.; BLAGOJEVIC, L.; FITKAU, R.; EBERT, F.; SCHILDKNECHT, S.; LEIST, M.; SCHWERDTLE, T. Toxicity of organic and inorganic mercury species in differentiated human neurons and human astrocytes. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 32, p. 200-208, 2015.
9. LUCCHINI, R. G.; ALBINI, E.; BENEDETTI, L.; BORGHESI, S.; COCCAGLIO, R.; MALARA, E. C.; PARRINELLO, G.; GARATTINI, S.; RESOLA, S.; ALESSIO, L. High prevalence of parkinsonian disorders associated to manganese exposure in the vicinities of ferroalloy industries. *American Journal of Industrial Medicine*. v. 50(11), p. 788-800, 2007.
10. OLSEN, R. L.; CHAPPEL, R. W.; LOFTIS, J. C. Water quality sample collection, data treatment and results presentation for principal components analysis – literature review and Illinois River watershed case study. *Water Research*, v. 46, p. 3110-3122, 2012.
11. OSÁN, J., KURUNCZI, S., TÖRÖK, S., VAN GRIEKEN, R. X-Ray analysis of riverbank sediment of the Tisza (Hungary): identification of particles from a mine pollution event. *Spectrochimica Acta Part B, Atomic Spectroscopy*, v. 57, p. 413-422, 2002.
12. PARANÁ. MINEROPAR. Geoquímica de solo - levantamento geoquímico multielementar do estado do Paraná. Mineropar, Curitiba, PR, 2005.
13. ZEREINI, F.; ALT, F.; MESSERSCHMIDT, J.; WISEMAN, C.; FELDMANN, I.; VON BOHLEN, A.; MÜLLER, J.; LIEBL, K.; PÜTTMANN, W. Concentration and Distribution of Heavy Metals in Urban Airborne Particulate Matter in Frankfurt am Main, Germany. *Environmental Science & Technology*, v. 39 (9), p. 2983-2989, 2005.