

**DETERMINAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS NATURAIS E  
ARTIFICIAIS E OUTROS ELEMENTOS TRAÇOS EM  
AMOSTRAS AMBIENTAIS DA ANTÁRTICA.**

Luiz A. Schuch<sup>1</sup>, Mitiko Saiki<sup>2</sup>, Marina B. A. Vasconcellos<sup>2</sup>,  
José M. Godoy<sup>3</sup>, Daniel J. R. Nordemann<sup>4</sup>

(1) Departamento de Física/Núcleo de Estudos e Pesquisas Aeroespaciais - UFSM, (2) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN, (3) Instituto de Radioproteção e Dosimetria - CNEN, (4) Divisão de Geofísica Espacial - INPE

**Resumo**

Para diversas amostras ambientais (solos, sedimentos marinhos, algas, líquens e musgos) coletados nas proximidades da Estação Antártica Comandante Ferraz (62°S, 58°W) do Brasil, localizada na Ilha Rei George, do Arquipélago Shetland do Sul, na Antártica, apresentam-se os resultados obtidos para as concentrações de elementos radioativos (Ra-226, Ra-228, K-40 e Cs-137), determinados por espectrometria gama, e de outros elementos traços (Na, K, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Se, As, Rb, Sr, Sb, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Th, U, Br e Cs), determinados pela aplicação da técnica de análise por ativação com nêutrons. As maiores concentrações de Cs-137 foram encontradas nas amostras de líquens e musgos. Já as amostras de solos e de sedimentos marinhos apresentam as maiores concentrações de radionuclídeos naturais. Uma análise preliminar dos demais elementos traços, por ativação neutrônica, confirmam a mesma tendência de concentrações que os elementos radioativos.

**INTRODUÇÃO**

Durante o verão dos anos de 1991-1992 foram coletadas amostras de solo, sedimentos marinhos, algas, líquens e musgos, nas proximidades da Estação Antártica Comandante Ferraz (62°S, 58°W) do Brasil, localizada na Ilha Rei George, do Arquipélago Shetland do Sul, na Antártica.

Determinou-se por espectrometria gama de alta resolução, as concentrações de diversos elementos radioativos naturais (Ra-226, Ra-228, K-40) e artificial (Cs-137). Tais medidas foram realizadas no Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), na cidade do Rio de Janeiro, RJ. Foram analisadas também as concentrações de diversos elementos traços, por ativação neutrônica, junto ao Departamento de Radioquímica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) da CNEN, na cidade de São Paulo, SP. Os elementos traços determinados foram: Na, K, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Se, As, Rb, Sr, Sb, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Th, U, Br e Cs.

**MATERIAIS E MÉTODOS**

No decorrer do mês de janeiro de 1992, durante a fase de verão da Operação Antártica X [1,2], foram coletados diversos tipos de amostras ambientais entre a Estação Antártica Brasileira "Comandante Ferraz" e a Estação Antártica Polonesa "Henryk Arctowski", localizadas na Ilha Rei George, do Arquipélago Shetland do Sul. A Figura 1 apresenta os locais mais característicos, na Baía do Almirantado, entre as duas estações antárticas vizinhas, a brasileira e a polonesa.

Dentre estas amostras foram coletadas:

- Duas amostras de solo: solo 1, coletada de 0 a 5 cm de profundidade; e solo 2, coletada de 5 a 10 cm de profundidade. A área de coleta das amostras foi de 10 cm x 20 cm;

- quatro amostras de sedimentos marinhos, coletadas na Baía do Almirantado, entre a estação antártica brasileira e a estação antártica polonesa: SedMar 1, coletado na Enseada

Martel, a 30 m de profundidade; SedMar 2, coletado na Enseada Mackellar, a 70 m de profundidade; SedMar 3, coletado na Enseada Mackellar, a 60 m de profundidade; e SedMar 4, coletado na Enseada Ezcurra, a 60 m de profundidade. Foram coletadas, usando uma draga de mandíbula tipo Van Veen para sedimentos de fundo marinho;

- uma amostra de alga, da espécie *Desmarestia* sp;

- uma amostra de líquens, constituída das espécies *Usnea aurantiacoatra* (*Usnea facitata*) e *Usnea antarctica*;

- uma amostra de musgo, da espécie *Drepanocladus uncinatus*.

As medidas das concentrações de radionuclídeos naturais e artificiais destas amostras foram realizadas por espectrometria gama de alta resolução no IRD.

Após a secagem das amostras de solo e de sedimentos marinhos, na temperatura de 105°C por 24 horas e posterior destorroamento, a fração grosseira foi separada por meio de peneiras de 2 mm de malha. Uma quantidade do material foi acondicionada em recipientes apropriados de 250 ml e foram analisados um mês após, de forma a permitir que o Rn-222 atingisse o equilíbrio radioativo com o Ra-226. Para a determinação do conteúdo de Ra-226 e Ra-228, foram considerados os picos do Bi-214 (609 keV) e do Ac-228 (911 keV), respectivamente.

As amostras de vegetais foram reduzidas a cinzas, em presença de oxigênio, na temperatura de 400°C durante 48 horas e foram acondicionadas nos mesmos recipientes.

Com relação às medidas de concentração de elementos traços por ativação neutrônica, os materiais geológicos foram analisados na forma de pó e nenhum tratamento foi aplicado a estas amostras [3].

As amostras de líquens e de musgos foram analisadas em duas formas:

- na forma de pó, já calcinadas, prontas para análise;

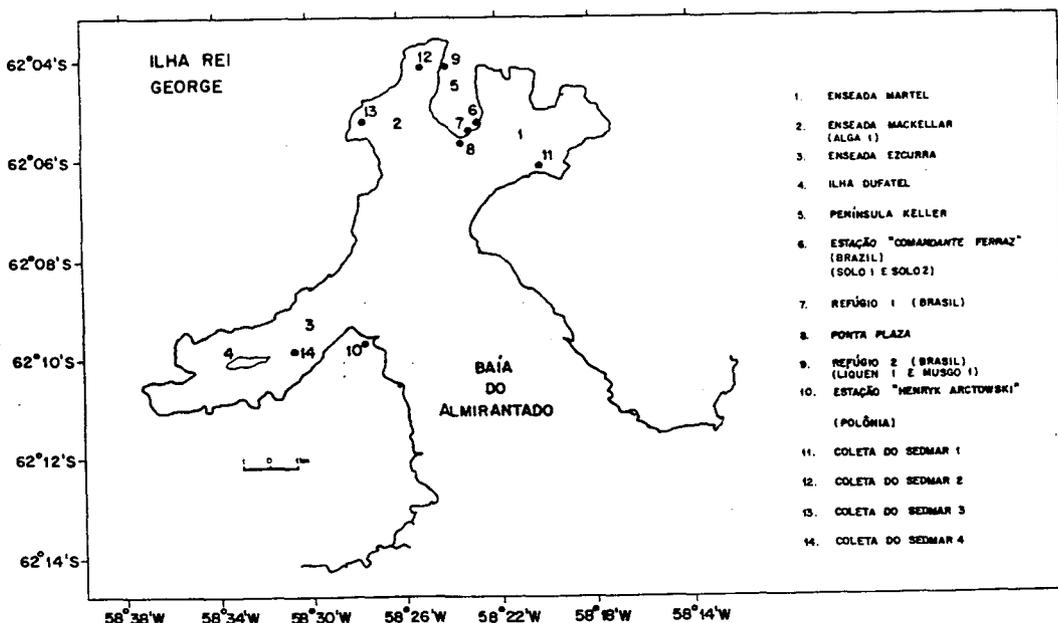


Fig. 1 - Locais mais característicos na região da Baía do Almirantado, na Ilha Rei George, do Arquipélago Shetland do Sul. Coleta de amostras no verão dos anos de 1991-1992.

- na forma "natural" sem nenhum tratamento. Estas amostras foram transferidas para bequeres de teflon e mantidas mergulhadas em água destilada por cerca de 30 minutos e posteriormente lavadas com jatos de água destilada. A secagem destas amostras foi feita por liofilização e trituradas no próprio bequer de teflon.

A amostra da alga foi analisada na forma de pó, já calcinada.

Tais medidas foram realizadas na Supervisão de Radioquímica do IPEN.

Cerca de 150 a 200 mg de cada amostra pesada em invólucro de plástico foram irradiadas sob um fluxo de nêutrons de  $10^{12}$  n  $\text{cm}^{-2}$   $\text{s}^{-1}$  no reator IEA-R1 por um período de 8 h. Junto com as amostras foram irradiados os padrões sintéticos dos elementos a serem quantificados. Para a preparação dos padrões sintéticos, inicialmente foram preparadas soluções-padrão dos elementos, dissolvendo óxidos, sais ou a forma metálica dos elementos de alta pureza, utilizando reagentes apropriados. A partir destas soluções-estoque, foram preparadas soluções mais diluídas, as quais foram pipetadas sobre tiras de papel de filtro Whatman n° 41. Em seguida, estas tiras foram colocadas num dessecador para a secagem.

As medidas das taxas de contagem foram realizadas após adequados tempos de decaimento. A resolução do sistema utilizado foi de 1,03 KeV para o fotópico de 121,93 keV do Co-57 e de 1,85 keV para o fotópico de 1332,5 keV do Co-60. A identificação dos radioisótopos foi feita pela energia dos raios gama e pela meia-vida.

Tendo os valores das taxas de contagem da amostra e do padrão e, conhecendo-se a massa do elemento no padrão, a concentração do elemento na amostra foi calculada pelo método comparativo de análise por ativação aplicando-se a relação:

$$C_a = \frac{A_a m_p}{M_a A_p} e^{0.693(t_p - t_a)}$$

Os índices a e p se referem a amostra e padrão, respectivamente.

$C_a$  = concentração do elemento na amostra

$M_a$  = massa total da amostra

$A_a$  = taxa de contagens na amostra para tempo de decaimento  $t_a$

$A_p$  = taxa de contagens no padrão para tempo de decaimento  $t_p$

$t_a$  e  $t_p$  = tempo de decaimento da amostra e do padrão

$T_{1/2}$  = meia-vida do radioisótopo

$m_p$  = massa do elemento no padrão

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados das análises por espectrometria gama. Apresentam-se também os valores obtidos para elementos pertencentes às séries radioativas naturais, Ra-226 e Ra-228 e para o K-40.

Por ocasião da Operação Antártica V, verão dos anos de 1988-1989, foram coletadas, na Ilha Rei George, amostras de solo, sedimentos marinhos, algas, líquens e musgos. Verificou-se o mesmo comportamento das amostras coletadas no verão dos anos de 1991-1992, quanto à intensa absorção e elevados níveis de Cs-137, em amostras de líquens e musgos, que foram respectivamente  $20,7 \pm 1,6$  Bqkg<sup>-1</sup> e  $24,0 \pm 2,2$  Bqkg<sup>-1</sup>. Como era de se esperar, estes valores são substancialmente menores que os observados no Hemisfério Norte, de acordo com Picciotto e Wilgain [4], Lockhart et al. [5] e Hashimoto et al. [6].

Amostras de líquens e musgos coletadas em Manitoba (50°N, 96°W), Canadá, em agosto de 1986, apresentaram atividades específicas de  $3200 \pm 200$  Bqkg<sup>-1</sup> e  $3100 \pm 500$  Bqkg<sup>-1</sup>, respectivamente, para líquens e musgos [7]. Assim, altos níveis de Cs-137 em líquens e musgos são esperados nas amostras da Antártica. Porém, tais níveis são menores do que aqueles observados no Norte do Canadá e Alasca, mesmo antes do Acidente de Chernobyl [8].

Tabela 1 Radionuclídeos determinados por espectrometria gama, em amostras ambientais coletadas no verão dos anos de 1991-1992, na Ilha Rei George, do Arquipélago Shetland do Sul

AMOSTRA	Radionuclídeos			
	Cs-137	Ra-226	Ra-228	K-40
	Bqkg <sup>-1</sup>			
Solo 1	2,94±0,32	20,5±1,3	22,5±1,8	383±21
Solo 2	<0,9	20,8±1,2	25,4±2,3	507±20
SedMar 1	<1,1	13,6±1,2	12,5±2,9	464±19
SedMar 2	2,05±0,66	15,9±1,2	17,8±2,4	562±22
SedMar 3	2,88±0,61	16,2±1,7	11,7±2,2	505±28
SedMar 4	<1,0	15,9±1,2	10,2±2,6	596±23
Alga 1	<0,9	2,03±0,8	<3,0	229±75
Líquen 1	37,2±1,2	1,91±0,2	2,00±0,35	78,7±3,2
Musgo 1	43,7±1,6	7,00±0,9	7,3±1,6	312±14

Os maiores níveis de Cs-137 foram encontrados nas amostras de líquens e musgos, com valores de 37,2±1,2 Bqkg<sup>-1</sup> e 43,7±1,6 Bqkg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Os menores níveis foram observados nas amostras de algas, com resultado abaixo de 0,9 Bqkg<sup>-1</sup>.

As amostras geológicas apresentam os maiores níveis de radionuclídeos naturais. Para as amostras de solo, os conteúdos médios de Ra-226, Ra-228 e K-40 foram respectivamente 20,7±0,9 Bqkg<sup>-1</sup>, 23,9±1,5 Bqkg<sup>-1</sup> e 445±14,5 Bqkg<sup>-1</sup>. Para as amostras de sedimentos marinhos estes valores foram respectivamente 15,4±0,7 Bqkg<sup>-1</sup>, 13,1±1,3 Bqkg<sup>-1</sup> e 531,8±11,6 Bqkg<sup>-1</sup>.

A análise de elementos traços, por ativação neutrônica, de todas as amostras ambientais coletadas, está apresentada nas Tabelas 2 e 3. Tais medidas foram realizadas na Supervisão de Radioquímica do IPEN, CNEN.

Das Tabelas 2 e 3 observa-se que:

- As concentrações de elementos traços no musgo calcinado são maiores do que no musgo liofilizado com exceção do Se, As, U e Cs;

- as concentrações de elementos traços nas duas amostras de líquens liofilizados (*Usnea antarctica* e *Usnea facciata*) não variam substancialmente e são menores do que aquelas obtidas para a amostra calcinada, com exceção do Se;

- em princípio, para as amostras calcinadas, as perdas de elementos traços deveriam ser maiores do que para as amostras liofilizadas já que no processo de calcinação ocorre a ruptura da matriz do vegetal. Ocorre que no processo de liofilização não existem perdas de material orgânico e proporcionalmente os teores (%) de elementos traços diminuiriam. Na calcinação, esta perda de matéria orgânica é muito maior e percentualmente os teores de elementos traços são maiores. Ao se compararem as concentrações dos elementos traços nos dois processos, deve-se observar que estas concentrações não relativas. Assim, o processo de calcinação continuará a ser empregado na preparação de amostras destes vegetais inferiores para a análise por espectrometria gama;

- as concentrações de elementos traços para as amostras de líquens e musgos calcinados são da mesma ordem de grandeza, particularmente para o Na, K, Ca, Th, U e Cs. Nas algas, com exceção do Na, K, Se, Rb e Sr, os demais

elementos traços apresentam-se em concentrações inferiores que para os líquens e musgos;

- as concentrações de elementos traços nas amostras de Solo1 e Solo2, coletadas no mesmo local, de 0 a 5 e de 5 a 10 centímetros de profundidade, respectivamente, são bastante semelhantes;

- com o objetivo de comparar as concentrações dos elementos traços encontrados nas plantas e solo da região, observa-se que as concentrações de elementos nos líquens e musgos calcinados são maiores do que no solo, com exceção do Sc, Cr, Fe, Co, Rb, Lu, Hf, Th e U. Isto comprova a grande capacidade de retenção característica destes vegetais. Os valores de concentração de Th e U são bastante semelhantes, enquanto que o Cs não foi identificado nas amostras de solo. Novos estudos neste sentido serão elaborados, no sentido de avaliarem-se as concentrações de elementos traços em líquens e musgos e no solo onde as plantas forem coletadas;

- as concentrações de elementos traços nas 4 amostras de sedimentos marinhos são bastante semelhantes com poucos valores diferindo substancialmente, como o As, Sr, Sb;

- as concentrações de elementos traços em solo e sedimentos marinhos não variam substancialmente sendo que no solo esta é menor para o Na, Sr, Br.

#### AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado parcialmente pelo CNPq/CNPA (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico/Comitê Nacional de Pesquisas Antártica) e contou com o apoio logístico da CIRM (Comissão Interministerial para os Recursos do Mar).

Os autores desejam expressar um agradecimento especial às pesquisadoras Rosane Gonçalves Ito, Márcia Caruso Bicego e Rosalinda Carmélia Montone do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo pela importante colaboração na realização deste trabalho.

Tabela 2 Análise de elementos traços, por ativação neutrônica das amostras de solo e de sedimentos marinhos coletadas na Antártica no verão dos anos de 1991-1992

AMOSTRA	SOLO	SOLO	SEDIMAR	SEDIMAR	SEDIMAR	SEDIMAR
ELEMENTO	1	2	1	2	3	4
Na (%)	1,71±0,16	1,34±0,07	3,0±0,2	2,5±0,3	1,91±0,01	2,77±0,03
K (%)	-	1,8±0,1	-	1,7±0,1	-	1,2±0,2
Ca (%)	1,95±0,05	2,4±0,5	2,4±0,2	2,2±0,2	1,9±0,4	3,1±0,2
Sc (ppm)	21,3±0,9	25,0±0,3	19,2±1,6	21,8±1,0	21,2±2,1	20,5±0,9
Cr (ppm)	21,6±1,1	23,7±1,4	42,6±9,4	23,6±1,3	24,7±2,7	27,8±0,2
Fe (%)	5,8±0,3	5,4±0,2	5,3±0,1	4,9±0,2	5,6±0,1	4,7±0,3
Co (ppm)	22,2±0,6	23,7±1,6	18,4±0,5	20,1±0,5	21,7±0,7	18,2±0,2
Zn (ppm)	73,8±2,5	80,5±4,2	85,0±7,5	75,9±3,7	101,2±11,5	79,1±1,2
Se (ppm)	-	-	-	-	-	-
As (ppm)	6,6±0,5	9,0±0,7	ND	11,4±0,8	ND	6,4±0,5
Rb (ppm)	43,9±3,0	45,3±3,3	29,0±3,7	43,7±4,6	48,3±3,4	49,1±10,3
Sr (ppm)	ND	ND	156±33	198±41	46,2±9,7	118±25
Sb (ppb)	460±30	590±30	250±10	960±190	950±60	720±180
La (ppm)	25,2±2,1	25,7±1,3	21,4±1,3	18,7±1,1	17,7±1,8	18,3±0,5
Ce (ppm)	50,2±1,5	53,5±2,7	48,0±2,9	37,6±2,0	40,9±1,1	40,2±2,3
Nd (ppm)	30,2±2,7	38,7±4,1	25,0±2,7	17,8±1,2	18,3±1,4	20,6±1,4
Sm (ppm)	5,27±0,54	6,09±0,34	5,50±0,38	5,15±0,48	4,19±0,10	6,25±0,60
Eu (ppm)	1,61±0,06	1,50±0,06	1,59±0,09	1,37±0,05	1,29±0,05	1,36±0,07
Tb (ppm)	0,70±0,06	0,77±0,04	0,67±0,08	0,66±0,04	0,80±0,12	0,60±0,02
Yb (ppm)	2,7±0,2	2,6±0,3	2,0±0,1	1,8±0,1	1,8±0,1	2,3±0,1
Lu (ppm)	0,40±0,03	0,40±0,02	0,31±0,02	0,30±0,02	0,302±0,07	0,34±0,02
Hf (ppm)	5,7±0,2	5,8±0,2	3,8±0,2	3,9±0,1	3,6±0,2	4,0±0,4
Th (ppm)	6,8±0,2	7,78±0,07	3,88±0,13	4,35±0,23	4,03±0,05	4,79±0,05
U (ppm)	1,9±0,1	2,0±0,5	0,65±0,19	1,99±0,02	2,50±0,04	1,06±0,05
Br (ppm)	0,99±0,18	0,30±0,02	-	3,45±0,47	-	4,35±0,20
Cs (ppm)	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND - não detectado

Tabela 3 Análise de elementos traços, por ativação neutrônica, das amostras de vegetais coletados na Antártica no verão dos anos de 1991-1992

AMOSTRA	LÍQUEN CALCINADO	LÍQUEN 1 LIOFILIZADO	LÍQUEN 2 LIOFILIZADO	MUSGO CALCINADO	MUSGO LIOFILIZADO	ALGA CALCINADA
ELEMENTO	Usnea faciatata Usnea antarctica	Usnea antarctica	Usnea faciatata	Drepanocladus uncinatus	Drepanocladus uncinatus	Desmarestia SP
Na (%)	1,40±0,10	0,0094±0,0015	0,00606±0,00002	3,22±0,37	0,3259±0,0005	8,82±0,45
K (%)	2,47±0,29	0,0333±0,0004	0,020±0,002	2,40±0,23	0,4282±0,0005	12,8±1,5
Ca (%)	7,0±0,5	1,32±0,03	1,43±0,12	7,38±0,39	0,986±0,087	2,32±0,13
Sc (ppm)	16,9±1,6	0,548±0,026	1,15±0,05	21,4±1,3	4,88±0,02	0,43±0,02
Cr (ppm)	18,4±2,1	0,24±0,01	0,27±0,04	20,4±2,3	4,7±0,07	3,76±0,35
Fe (%)	3,60±0,33	0,0139±0,0006	0,0147±0,0008	4,12±0,19	0,82±0,05	0,107±0,006
Co (ppm)	14,8±0,3	0,197±0,003	0,25±0,03	18,9±1,4	4,54±0,12	0,77±0,01
Zn (ppm)	124,8±7,3	13,3±0,4	14,1±0,2	96,1±5,2	36,1±1,1	63,6±3,4
Se (ppm)	0,0047±0,0002	0,36±0,04	0,58±0,03	0,0029±0,0001	1,54±0,05	0,0116±0,0003
As (ppm)	9,2±0,7	0,1099±0,0009	0,0090±0,0008	-	2,43±0,02	4,1±0,9
Rb (ppm)	33,3±2,5	0,35±0,01	11,2±0,5	49,6±7,9	11,1±0,5	79,6±6,4
Sr (ppm)	309±19	33,4±0,8	56,3±1,6	325±10	87,6±2,7	1107±67
Sb (ppb)	621±44	19,3±0,9	35,9±4,1	540±89	166,9±6,2	149,8±0,2
La (ppm)	33±3	2,61±0,02	5,2±0,5	70,4±5,5	10,4±0,1	0,56±0,11
Ce (ppm)	77,5±4,2	8,9±1,0	7,75±0,06	58,2±3,0	24,8±0,2	2,26±0,15
Nd (ppm)	45,6±3,7	3,3±0,2	5,77±0,02	36,3±3,0	13,4±0,7	11,2±1,5
Sm (ppm)	11,3±1,4	0,45±0,06	2,69±0,09	10,2±1,4	2,32±0,03	0,207±0,026
Eu (ppm)	2,60±0,02	0,28±0,03	0,63±0,06	2,27±0,07	0,98±0,20	0,183±0,015
Tb (ppm)	0,93±0,09	0,119±0,005	0,25±0,1	1,34±0,12	0,47±0,04	ND
Yb (ppm)	3,25±0,58	0,25±0,03	0,62±0,07	2,45±0,20	1,49±0,23	1,35±0,20
Lu (ppm)	0,416±0,017	0,035±0,006	0,10±0,02	0,386±0,027	0,17±0,01	ND
Hf (ppm)	4,32±0,12	0,064±0,003	0,034±0,005	5,13±0,21	1,15±0,02	0,071±0,010
Th (ppm)	5,62±0,36	0,131±0,003	0,169±0,006	6,07±0,23	1,65±0,03	ND
U (ppm)	1,4±0,3	0,56±0,01	0,36±0,07	1,7±0,2	4,7±0,3	0,7±0,2
Br (ppm)	122±16	4,10±0,5	10,2±1,2	150±36	31,2±2,8	11,9±2,6
Cs (ppm)	1,06±0,05	0,144±0,008	0,137±0,008	1,89±0,02	8,2±0,4	0,118±0,011

## REFERÊNCIAS

- [1] SCHUCH, L.A. **Operação Antártica X - Uma experiência vivenciada**. Santa Maria, UFSM-INPE, Gráfica da Universidade Federal de Santa Maria, 1994, p. 178.
- [2] SCHUCH, L.A. **Césio-137 e radionuclídeos naturais em solos do sul do Brasil e em solos e outras amostras ambientais da Antártica**. São José dos Campos, INPE, 1993. (Tese de Doutorado).
- [3] ALCALA, A.L.; FIGUEIREDO, A.M.G.; MARQUES, L.S.; ASTOLFO, R. Determinação de terras rasas em rochas por análise por ativação neutrônica. Um método de separação em grupo pré-irradiado. **IV Congresso Geral de Energia Nuclear**, Rio de Janeiro, 1992, p. 853-856
- [4] PICCIOTTO, E.; WILGAIN, S. Fission products in Antarctic snow, a reference level for measuring accumulation. **Journal of Geophysical Research** 68, p. 5965-5972, 1963.
- [5] LOCKHART, L.B.; PATTERSON, R.L.; SAUNDERS, A.W. Airborne radioactivity in Antarctica. **Journal of Geophysical Research** 71, p. 1985-1991, 1966.
- [6] HASHIMOTO, T.; MORIMOTO, T.; IKEUCHI, Y.; YOSHIMIZU, K.; TORII, T.; KOMURA, K. A survey of artificial radionuclides in the Antarctic. **Radioisotopes** 38, p. 209-218, 1989.
- [7] MIHOK, S.; SCHWARTZ, B.; WIEWEL, A.M. Bioconcentration of fallout <sup>137</sup>Cs by fungi and redbacked voles. **Health Physics** 57, p. 959-965, 1989.
- [8] CRÊTE, M.; LEFEBVRE, M.A.; ZIKOVSKY, L.; WALSH, Cadmium, lead, mercury and <sup>137</sup>Cesium in fruticose lichens of northern Québec. **The Science of the Total Environment** 121, p. 217-230, 1992.