

VALIDAÇÃO DE MÉTODO CROMATOGRÁFICO ACOPLADO AO *PURGE AND TRAP* PARA ANÁLISES AMBIENTAIS

Paula Gimenez BEZERRA ¹

Joil José CELINO ²

Karina Santos GARCIA ³

Sarah Adriana do Nascimento ROCHA ⁴

¹ Química, MSc. em Geoquímica, Doutoranda em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia – IGEO/UFBA. E-mail: pagimbezerra@gmail.com

² Dr. Geologia Regional, Professor Associado do IGEO/UFBA. E-mail: joil@ufba.br

³ Dr^a Geoquímica. Coordenadora dos laboratórios LEPETRO-IGEO/UFBA. E-mail: garciaks4@yahoo.com.br

⁴ Química, Doutoranda em Química Analítica. Técnica em Química dos laboratórios LEPETRO-IGEO/UFBA. E-mail: sarah.ufba@yahoo.com.br

RESUMO. O método de determinação de compostos voláteis por *Purge and Trap* e cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM), EPA 8260C e 5030C, foi implantado no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), para determinar a concentração de compostos voláteis BTEX nas águas subterrâneas de áreas de postos de gasolina. A validação do método foi realizada pelo estudo de seletividade, linearidade, sensibilidade, exatidão, precisão, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e robustez. A curva de calibração varia 2-200 $\mu\text{g.L}^{-1}$, com valores de precisão com um intervalo 70-120%, com precisão de 20%.

Palavras-chave: Purge and Trap, CG-EM, BTEX, água subterrânea.

ABSTRACT. Validation of chromatographic method coupled with purge and trap for environmental analysis. The method of determination of volatiles by Purge and Trap coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), EPA 8260C and 5030C, was implanted in the Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO), for determining the volatile compounds BTEX concentrations in groundwater of gasoline stations areas. The method validation was performed by studying selectivity, linearity, sensitivity, accuracy, precision, detection limit (DL), quantification limit (QL) and robustness. The calibration curve ranges from 2 to 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$, with accuracy values within a range from 70 to 120%, with 20% precision.

Keywords: Purge and Trap, GC-MS, BTEX, underground water.

INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos derivados de petróleo são contaminantes que podem ser encontrados no solo e em lençóis freáticos, resultado do vazamento de tanques combustíveis subterrâneos. Os compostos orgânicos voláteis, benzeno, etilbenzeno, tolueno e a mistura de xilenos (BTEX), são os principais componentes da gasolina, sendo tóxicos e de alta solubilidade em água, gerando impactos à saúde humana e ao ecossistema, principalmente por ser uma classe importante de poluentes que pode ser encontrado em qualquer região urbana e industrial da sociedade atual (KAO; WANG, 2000; KUNTASAL et al., 2005; TIBURTIUS et al., 2005; ZALEL et al., 2008).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), muitos dos postos combustíveis da Bahia foram instalados sem proteção contra corrosão, tendo em média uma vida útil de aproximadamente 25 anos (MARIANO, 2006). Os padrões de qualidade para águas subterrâneas no Brasil estão previstos na resolução 396/2008

do CONAMA, onde a concentração máxima permitida para o benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos são de 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 24 $\mu\text{g.L}^{-1}$, 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente (BRASIL, 2008).

O método recomendado para a determinação dos compostos voláteis, entre eles os BTEX, é o de dessorção térmica, baseado na pré-concentração da amostra utilizando-se um adsorvente sólido, acoplado à cromatografia a gás. O método padrão recomendado pela U.S. Environmental Protection Agency (US EPA) é o *Purge and Trap*, que consiste no borbulhamento de um gás inerte (hélio ultrapuro), à temperatura ambiente, em uma amostra aquosa (GAUJAC, 2006). Desta forma, os compostos voláteis são eficientemente transferidos da fase aquosa para a fase vapor, e são transferidos para uma pequena coluna recheada de material adsorvente (trap), onde os componentes são retidos. Após o término da purga, o trap é aquecido sob fluxo de hélio, proporcionando a dessorção dos analitos que são imediatamente transferidos para o cromatógrafo a gás por meio de uma linha de transferência aquecida (GAUJAC, 2006; SILVA et al., 2002).

Para garantir que um novo método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação, que consiste em demonstrar que o método analítico é adequado para o seu propósito (BRITO et al., 2003). Um processo de validação bem definido e documentado oferece às agências reguladoras, nacionais e internacionais, evidências objetivas de que os métodos e os sistemas são adequados e de resultados confiáveis para o uso desejado (RIBANI et al., 2004). Métodos normalizados, como os dos compêndios conceituados, já são métodos validados e não é necessário proceder ao processo completo de validação desde que não ocorram alterações significativas dos mesmos. Entretanto, a conformidade dos métodos normalizados usados deve ser verificada sob condições reais de uso, sendo de responsabilidade do analista/laboratório verificar se as características de desempenho prescritas no método oficial podem ser obtidas (ISO/IEC 17025, 2009).

Os parâmetros de validação de métodos analíticos que serão avaliados envolvem seletividade, função da resposta (gráfico analítico), intervalo de trabalho, linearidade, sensibilidade, exatidão, precisão (repetitividade, precisão intermediária e reprodutividade), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e robustez (LANÇAS, 2004).

A seletividade refere-se à capacidade de detecção de substâncias em meio à matriz, avaliando o grau de interferência de espécies que possam estar presentes na matriz, garantindo que o pico de resposta é exclusivamente da espécie de interesse (RIBANI et al., 2004).

A linearidade refere-se à capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito, fornecendo resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação (LANÇAS, 2004; RIBANI et al., 2004).

A sensibilidade é a capacidade do método em distinguir, com determinado nível de confiança, duas concentrações próximas e pode ser analisada através do coeficiente angular (inclinação) das curvas de calibração para cada composto (LEITE, 2002).

A robustez mede a sensibilidade que um método apresenta frente a pequenas variações, ou seja, quando seus resultados não são afetados por pequenas modificações em seus parâmetros analíticos, mostrando sua confiabilidade em condições normais de operação (LANÇAS, 2004; RIBANI et al., 2004). Os limites de detecção e quantificação, respectivamente, representam a menor concentração da substância em estudo que pode ser detectada, sem necessariamente ser possível de se quantificar

(LD), e a menor concentração de analito que pode ser quantificada (LQ).

A precisão mede a capacidade de um analista de repetir ou reproduzir um resultado analítico, tendo condições experimentais próximas ou não tão próximas, respectivamente. Já a exatidão mede o desvio do valor obtido em uma análise quando comparado com um valor assumido como real (LANÇAS, 2004).

A metodologia de determinação dos compostos BTEX foi implantada no laboratório LEPETRO (Laboratório de Estudos do Petróleo), do Instituto de Geociências (IGEO), da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

METODOLOGIA

As metodologias implantadas no laboratório LEPETRO foram baseadas nos EPA 8260C e 5030C, para determinação de compostos orgânicos voláteis (COVs) em água subterrânea através de cromatografia gasosa acoplado com espectrômetro de massas (CG-EM) com detector íon trap, respectivamente modelos CP-3800 e SATUM 2200, ambos da Varian. Os parâmetros iniciais foram os descritos pelos EPAs, e otimizados para o ambiente laboratorial.

As amostras utilizadas na validação são de água subterrânea, coletadas em poços dentro do campus da Universidade Federal da Bahia (UFBA), provenientes de um pré-teste. Para a amostragem foi utilizada a bomba peristáltica de baixa vazão Solinst, modelo, 410, acoplada a uma célula de fluxo MicroPurge basics, modelo MP20 para amostragem de Baixa Vazão (Low-Flow Sampling). Foram medidos, em campo, os parâmetros físico-químicos na água: pH, Eh, temperatura, condutividade e oxigênio dissolvido. Após essas medidas as amostras foram acondicionadas de duas formas: em vials de vidro de 40 mL com tampa e septo de teflon, para determinação de BTEX, e em frascos de polietileno de 500 mL, para a determinação de nitrato, sulfato e ferro (II), sendo preenchidos até a boca e sem bolhas e resfriados à 4°C até a chegada ao laboratório LEPETRO (Laboratório de Estudos do Petróleo) do Instituto de Geociências (IGEO), UFBA, onde foram analisadas no mesmo dia. Os padrões e a curva de calibração foram obtidos a partir de um mix de padrão de BTEX em metanol, de concentração 2,0 mg.mL⁻¹, de onde foi preparada uma solução estoque de 10 mg.L⁻¹ de BTEX, para a posterior diluição dos pontos da curvas, que variaram de 2 a 200 µg.L⁻¹. Como padrão interno foi utilizado uma solução de clorobenzeno-d5 100 µg.mL⁻¹, obtida através da diluição de um padrão de 5,0 mg.mL⁻¹. As diluições dos pontos da curva e os brancos foram feitos em água ultrapura Milli-Q. Todos os padrões utilizados foram da marca AccuStandard.

Na Tabela 1, encontram-se as condições do método para a determinação de BTEX em águas subterrâneas.

Tabela 1. Condições cromatográficas para determinação de BTEX em águas subterrâneas.

Sistema Purge and Trap	
Tempo de purga com gás nitrogênio	11 minutos
Trap	Vocarb 3000
Tempo de dessorção	4 minutos
Temperatura de dessorção	225°C
Sistema CG-EM	
Coluna	Sílica fundida: VF – 5 ms, 30 m x 0,25 mm, 0,25 µm de espessura de filme (Varian)
Gás de arraste	Hélio, 1 mL.min ⁻¹
Divisão de fluxo (<i>split</i>)	1:90
Temperatura da linha de transferência	150°C
Temperatura da coluna	35°C (2min); 10°C.min ⁻¹ até 60°C; 15°C.min ⁻¹ até 200°C

Segue abaixo uma descrição resumida dos estudos dos parâmetros de validação:

- **Seletividade:** Uma amostra fortificada com padrão de concentração conhecida (25µg.L⁻¹) foi injetado no CG-EM e comparado com uma amostra isenta de analitos (branco), onde foi comparada a presença de interferentes nos tempos de retenção característicos dos analitos, bem como a separação e resolução dos picos.

- **Linearidade e Faixa de Trabalho:** Para o estudo da linearidade, primeiramente, foram feitos padrões de BTEX com concentrações de 2, 5, 10, 25, 50, 100, 150, 200, 300, 400 µg.L⁻¹. Para cada composto foi gerado um gráfico de concentração x área do pico, verificando-se até que concentração a linearidade da curva era observada. Juntamente com os gráficos foram apresentados a equação da reta e o coeficiente de determinação (r^2). A melhor faixa de trabalho escolhida consiste no intervalo em que a curva é linear.

- **Sensibilidade:** A sensibilidade foi estudada através das curvas de calibração, comparando-se os valores dos coeficientes angulares. Quanto maior o valor do coeficiente angular da curva, maior a sensibilidade do composto.

- **Precisão e Exatidão:** Para se estudar exatidão do método, foram realizados ensaios de recuperação, onde foram adicionados a brancos as concentrações inferior, intermediária e superior correspondentes à curva de calibração, no caso, soluções de 2, 50 e 200 µg.L⁻¹, em triplicatas. A

precisão foi estudada semelhantemente, através de padrões em triplicatas dos pontos inferiores da curva, 2 e 5µg.L⁻¹. Após injeção, os resultados foram comparados, calculadas as médias e desvios e aplicados às fórmulas, sendo que para análise de traços, os intervalos aceitáveis estão entre 70 e 120%, com precisão ± 20%.

Precisão:

$$RSD(\%) = \frac{s}{\bar{X}} \times 100$$

onde,

RSD = desvio padrão relativo

s = desvio padrão da resposta

\bar{X} = média dos valores

Exatidão:

$$\text{Recuperação } (\%) = \frac{\text{valor obtido}}{\text{valor adicionado}} \times 100$$

- **Limites de Quantificação (LQ) e Detecção (LD):** Os limites foram determinados através da menor concentração detectada pelo equipamento, a qual foi encontrada através de injeções de padrões diluídos, partindo de 1, 0,5, 0,4, 0,3 µg L⁻¹, assim sucessivamente. O menor valor detectado pelo equipamento foi então injetado dez vezes, calculando-se os desvios e aplicando as fórmulas para calcular os limites de detecção e quantificação:

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S.C} \quad LD = 3,3 \times \frac{s}{S.C}$$

onde,

s = desvio padrão da resposta

S = inclinação ou coeficiente angular da curva analítica

C = concentração utilizada.

- **Robustez:** Para o estudo da robustez foram testadas pequenas variações nas condições cromatográficas, como alterações na vazão da fase móvel (de 1,0 mL/min para 0,9 e 1,1 mL/min) e na programação da temperatura da linha de transferência do pré-concentrador (*purge and trap*) para o cromatógrafo (de 150°C para 149 e 151°C), sendo observadas as alterações na resposta (área do pico e tempo de retenção).

Tendo as metodologias validadas, foram determinadas as concentrações de compostos voláteis BTEX em águas subterrâneas provenientes de postos de gasolinas, com o intuito de se estudar os níveis de contaminação desses compostos tóxicos nos aquíferos da bacia do Rio Lucaia.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seletividade

Comparando-se o cromatograma do branco com a da amostra fortificada de $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ de BTEX, na Figura 1, não é observado nenhum interferente eluindo no tempo de retenção dos compostos de trabalho, mostrando uma boa seletividade para os compostos estudados.

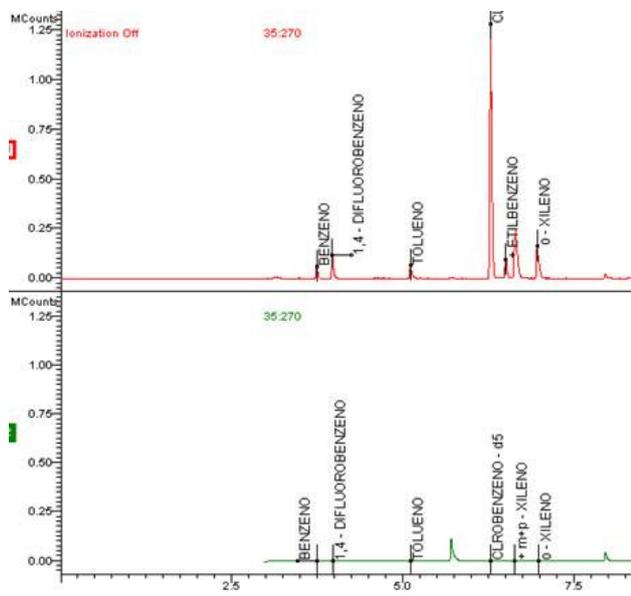


Figura 1. Cromatograma de um branco (acima) e de padrão de $25 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (abaixo), ilustrando a ausência de interferentes na matriz (água subterrânea).

Linearidade e Faixa de Trabalho

Para o estudo de linearidade dos compostos BTEX, pôde-se observar que a melhor faixa de trabalho é até $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, em que a curva de calibração foi construída com as concentrações de 2, 5, 10, 25, 50, 100 e $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. O mesmo perfil do benzeno (Figura 2) também foi encontrado para os demais analitos.

Sensibilidade

Através do coeficiente angular (inclinação) das curvas de calibração para cada composto, foi possível observar que o etilbenzeno é o composto mais sensível ao método, seguido do o-xileno, m e p-xilenos, tolueno, e por último o benzeno, que possui o coeficiente angular de menor valor, sendo o composto menos sensível (Figura 3).

Na Tabela 2, encontram-se os parâmetros relacionados às curvas de calibração, para cada composto volátil.

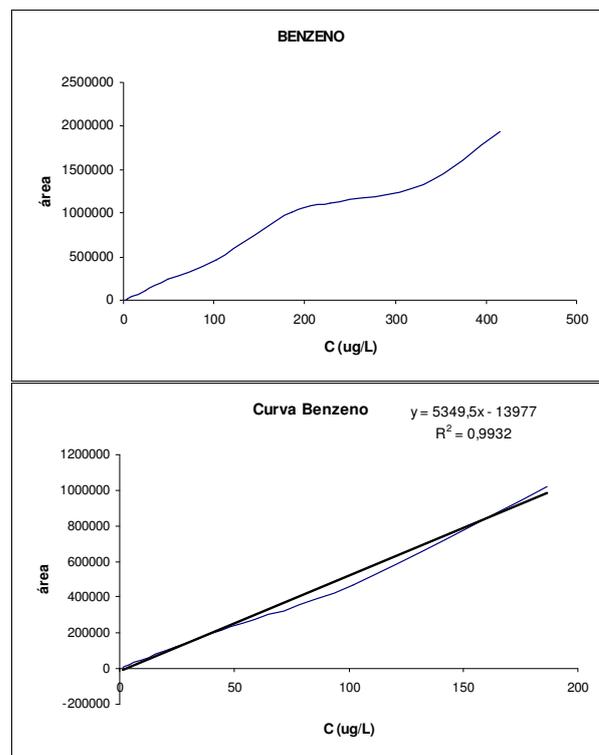


Figura 2. Curvas representando estudo de linearidade para o benzeno.

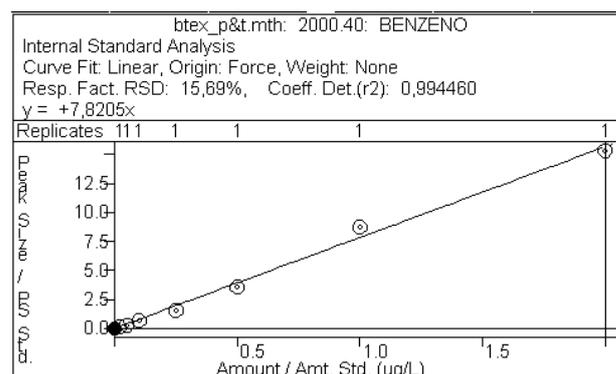


Figura 3. Curva de calibração para o benzeno.

Tabela 2. Parâmetros da curva de calibração para os compostos BTEX.

Composto	Equação da Retra	r^2
Benzeno	$7,8205x$	0,9944
Tolueno	$8,5304x$	0,9999
Etilbenzeno	$14,8333x$	0,9998
o-Xileno	$13,5393x$	0,9993
m+p-Xileno	$12,3385x$	0,9979

Precisão e Exatidão

A exatidão e precisão obtidas através de ensaios de recuperação encontram-se nas Tabelas 3 e 4, onde para a exatidão foram utilizados os pontos de menor e maior valor de concentração, juntamente com o ponto intermediário da curva de calibração, e para a precisão, utilizou-se os pontos de menor concentração, geralmente os que apresentam

uma maior disparidade na reprodução. Observa-se que os valores encontrados correspondem ao intervalo aceitável entre 70 e 120%, com precisão $\pm 20\%$ (RIBANI et al., 2004).

Tabela 3. Valores de Recuperação (%) encontrados para os compostos BTEX.

Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Recuperação (%)				
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m+p-Xileno	o-Xileno
2	71	94	85	85	92
50	80	91	89	92	91
200	81	86	83	83	84

Tabela 4. Valores de desvio padrão relativo (RSD %) encontrados para os compostos BTEX.

Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	RSD (%)				
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m+p-Xileno	o-Xileno
2	4	14	9	6	14
5	8	16	8	8	8

Limites de Quantificação (LQ) e Detecção (LD)

Os dados obtidos para o cálculo dos limites de detecção e quantificação para cada composto encontram-se na Tabela 5, onde foram realizadas um total de dez injeções de um padrão de $0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ para a determinação.

Assim, foram observados limites de detecção e quantificação para o método entre $0,007$ a $0,062 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $0,02$ e $0,19 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 5. Valores de LD e LQ encontrados para os compostos BTEX ($\mu\text{g.L}^{-1}$).

N=10	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m+p-Xileno	o-Xileno
desvio	0,0712	0,0974	0,0181	0,0681	0,0776
S	9,5454	13,1009	21,4245	17,8875	18,6955
LD	0,0616	0,0614	0,0070	0,0314	0,0342
LQ	0,1865	0,1859	0,0211	0,0952	0,1037

Robustez

As alterações observadas nas modificações da vazão da fase móvel de $1,0 \text{ mL.min}^{-1}$ para $0,9$ e $1,1 \text{ mL.min}^{-1}$ e na programação da temperatura do line do purge and trap para o cromatógrafo (de 150°C para 149 e 151°C), não causaram diferenças significativas nos parâmetros de

identificação e quantificação dos analitos de interesse, revelando que o método utilizado é robusto.

Aplicação do método validado a análises ambientais

Aplicando-se a metodologia validada, foram estudadas as possíveis contaminações de compostos voláteis BTEX nos aquíferos da bacia do Rio Lucaia, Salvador, Bahia, devido ao uso intenso das águas subterrâneas pela população local. Foram determinadas as concentrações desses compostos tóxicos em 13 amostras de águas subterrâneas provenientes de poços presentes em postos de gasolinas (Figura 4).

Das amostras coletadas 62% apresentaram valores inferiores aos de limites de detecção do método (LDM) e somente dois pontos obtiveram um valor acima do limite recomendado pela resolução 396/2008 do CONAMA, referente ao benzeno ($185,7$ e $9,8 \mu\text{g.L}^{-1}$), como mostra a Tabela 6.

CONCLUSÃO

O método para determinação dos compostos voláteis BTEX foi validado, obtendo-se bons resultados de linearidade, seletividade, sensibilidade, precisão, exatidão e limites de detecção e quantificação, permitindo a determinação dos compostos propostos em um curto tempo de corrida (aproximadamente 12 minutos). A validação permitiu a otimização e implementação no laboratório de análises ambientais para o estudo de contaminação de aquíferos da cidade de Salvador. Foram encontrados valores acima dos indicados pela resolução 396/2008 do CONAMA somente em dois dos pontos coletados.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é um reflexo do apoio financeiro concedido pela FAPESB através do Termo de Outorga – no. APR0365/2008, Edital 005/2007, Pedido n. 8657/2007 e pelo financiamento das análises laboratoriais através do CTPETRO - FAPEX – PETROBRAS - CNPq (no. 2201074500) Agência Nacional de Petróleo (ANP).

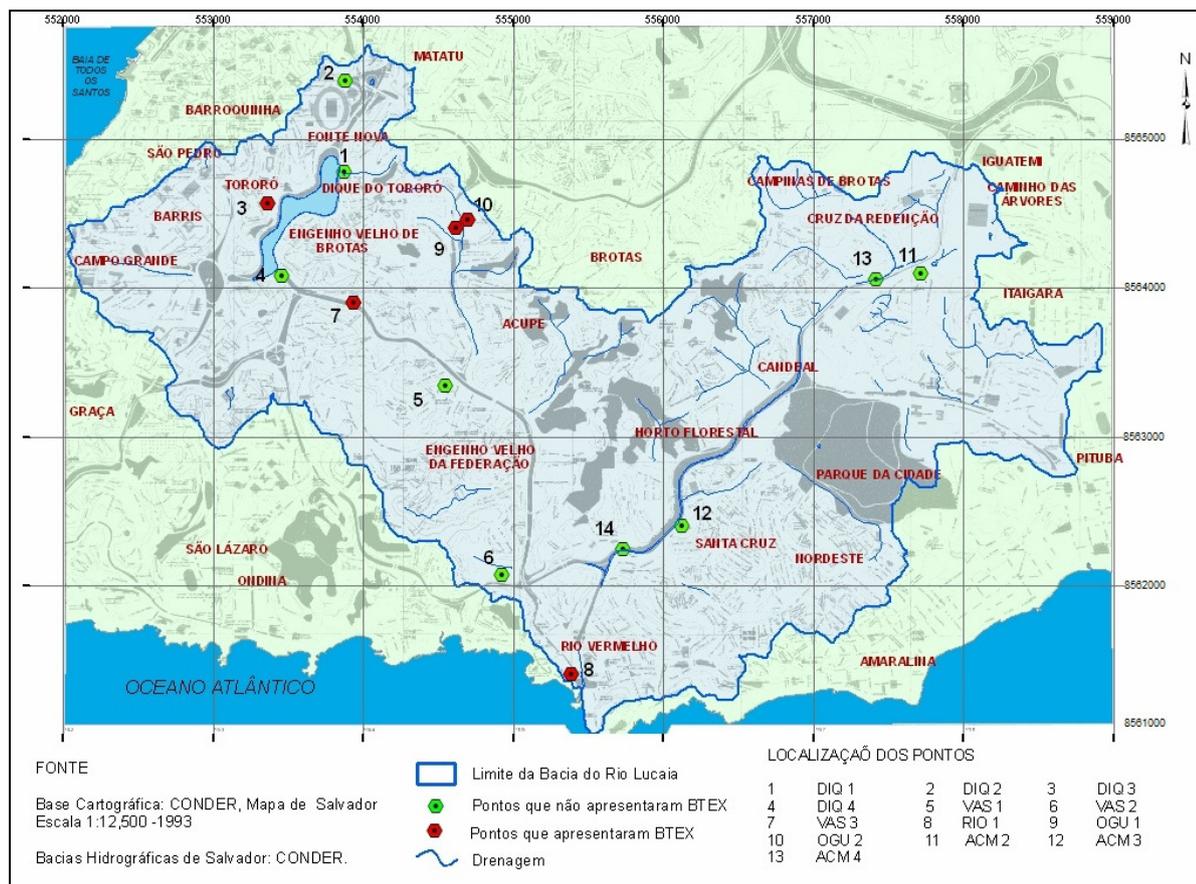


Figura 4. Localização dos poços de água subterrânea. Bacia do Rio Lucaia e principais Bairros.

Tabela 6. Concentrações de BTEX em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ encontradas nos pontos da bacia do Rio Lucaia, Salvador, Bahia.

	UTM	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m+p-Xileno	o-Xileno
1	8564759 553887	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
2	8565379 553881	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
3	8564570 553359	0,61	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
4	8564088 553467	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
5	8563333 554555	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
6	8562067 554929	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
7	8563893 553941	9,79	0,39	0,22	0,30	<LDM
8	8561390 555391	185,74	11,30	16,87	10,89	2,92
9	8564400 554615	<LDM	0,55	<LDM	<LDM	<LDM
10	8564423 554662	<LDM	1,58	<LDM	<LDM	<LDM
11	8563894 553943	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
12	8564043 557751	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM
13	8562399 556151	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	<LDM

REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Portaria ministerial n. 396, de 3 de abril de 2008. Lex: DOU n.66, 07/04/2008, seção I, p 64-68. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/>

conama/legiabre.cfm?codlegi=562>. Acesso em: 10 nov. 2009.

BRITO, N, M.; AMARANTE, O. P. J.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: R.**

Ecotoxicol. e Meio Ambiente, Curitiba, v. 13, p. 129-146, 2003.

GAUJAC, A. **Otimização e validação de método para determinação de BTEX em amostras ambientais aquosas empregando microextração em fase sólida e GC-FID**. 2006. 106 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE.

ISO/IEC 17025:1999(E). General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Genebra, 1999.

KAO, C. M.; WANG, C. C. Control of BTEX migration by intrinsic bioremediation at a gasoline spill site. **Water Research**. v. 34, n. 13, p. 3413-3423, 2000.

KUNTASAL, O. O.; KARMAN, D.; WNAG, D.; TUNCEL, S. G.; TUNCEL, G. Determination of volatile organic compounds in different microenvironments by multibed adsorption and short-path thermal desorption followed by gas chromatographic–mass spectrometric analysis. **Journal of Chromatography A**. v. 1099, p. 43-54, 2005.

LANÇAS, F. M. **Validação de métodos cromatográficos de análise**. São Carlos, SP: Ede. Acta, 2004.

LEITE, F. **Validação análise química**. 5 ed. Campinas, SP: Ed. Atomo, 2002.

MARIANO, A. P. **Avaliação do potencial de biorremediação de solos e de águas subterrâneas contaminados com óleo diesel**. 2006. 147 p. Dissertação (Doutorado Profissional em Geociências e Meio Ambiente). – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

SILVA, R. L. B.; BARRA, C.M.; MONTEIRO, T.C.N., BRILHANTE, O. M. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. **Cad. Saúde Pública**, v.18, n. 6, p.1599-1607. 2002.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. P.; EMMEL, A.; LEAL, E.S. Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 28, n.1, p. 61-64, 2005.

ZALEL, A.; YUVAL; BRODAY, D. Revealing source signatures in ambient BTEX concentrations. **Environmental Pollution**, v. 156, p. 553-562, 2008.