



TESIS DOCTORAL

Nuevas metodologías analíticas y de
interpretación de datos para la evaluación
de la contaminación atmosférica por ozono
troposférico y precursores

María Cerrato Álvarez

Programa de Doctorado en Modelización y
Experimentación en Ciencia y Tecnología

2021



TESIS DOCTORAL

Nuevas metodologías analíticas y de
interpretación de datos para la evaluación
de la contaminación atmosférica por ozono
troposférico y precursores

María Cerrato Álvarez

Programa de Doctorado en Modelización y
Experimentación en Ciencia y Tecnología

Conformidad de los directores:

La conformidad de los directores de la tesis consta en el original en papel de esta Tesis Doctoral

Fdo. Dr. Eduardo Pinilla Gil

Fdo. Dr. Conrado Miró Rodríguez

2021

AGRADECIMIENTOS

- **Título del proyecto:** Realización de un proyecto de investigación, realización de estudios analíticos en muestras medioambientales, desarrollo de programas de educación y divulgación ambiental y gestión de datos e informes de la red de calidad atmosférica. **Programa:** Programa Operativo FEDER Extremadura 2014 – 2020. **Entidad financiadora:** Consejería de Medio Ambiente y Rural, Políticas Agrarias y Territorio (Junta de Extremadura). **Código según financiadora:** 1655999FD001. **Fecha de inicio-fin:** (20/07/2016 – 19/07/2017) + adenda (20/07/2017 – 19/07/2018).
- **Título del proyecto:** Realización de un proyecto de investigación, realización de estudios analíticos en muestras medioambientales, desarrollo de programas de educación y divulgación ambiental y gestión de datos e informes de la red de calidad atmosférica. **Programa:** Programa Operativo FEDER Extremadura 2014 – 2020. **Entidad financiadora:** Consejería de Medio Ambiente y Rural, Políticas Agrarias y Territorio (2018 – 2020) y Consejería para la Transición Ecológica y Sostenibilidad (2020 – 2022) (Junta de Extremadura). **Código según financiadora:** 1855999FD022. **Fecha de inicio-fin:** (20/07/2018 – 19/07/2020) + adenda (20/07/2020 – 19/07/2022).
- **Título del proyecto:** Análisis Químico del Medio ambiente. **Programa:** Ayuda para apoyo a los planes de actuación de los grupos de investigación en el Catálogo de Grupos de investigación de Extremadura. **Entidad financiadora:** Consejería de Economía e Infraestructuras (Junta de Extremadura). **Código según financiadora:** GR15087. **Fecha de inicio-fin:** 01/01/2015 – 31/12/2017.
- **Título del proyecto:** Strengthening capacities and extension of methodologies of the Centre for Environmental Technologies at UTFSM in the field of dendrochemistry, combustion processes and analytical chemistry as tools for evaluation of environmental pollution. **Programa:** Programa de Cooperación Internacional. **Entidad financiadora:** Comisión Nacional de Investigación Científica y Técnica (CONICYT). **Código según financiadora:** REDES170166. **Fecha de inicio-fin:** 2018 – 2019.
- **Título del proyecto:** Desarrollo y aplicación de nuevos sistemas analíticos para el diagnóstico de la contaminación atmosférica por metales pesados y radón. **Programa:** V Plan Regional de I+D+i (2014 – 2017). **Entidad financiadora:** Consejería de Economía e

Infraestructuras (Junta de Extremadura). **Código según financiadora:** IB16114. **Fecha de inicio-fin:** 01/06/2017 – 31/05/2020.

- **Título del proyecto:** Desarrollo y validación en campo de un sistema de nanosensores de bajo consumo y bajo coste para la monitorización en tiempo real de la calidad del aire ambiente. **Programa:** Interreg Sudoe. **Entidad financiadora:** Unión Europea. **Código según financiadora:** SOE2/P1/E0569. **Fecha de inicio-fin:** 01/04/2018 – 30/06/2022.



Fondo Europeo de
Desarrollo Regional
"Una manera de hacer Europa"

JUNTA DE EXTREMADURA

Consejería para la Transición Ecológica
y Sostenibilidad



JUNTA DE EXTREMADURA

Consejería de Economía e Infraestructuras



Unión Europea

*En la vida no existe nada que temer,
solo cosas que comprender.*

Marie Curie

ÍNDICE

1	RESUMEN	1
2	OBJETIVOS.....	5
3	INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES	9
3.1	El ozono troposférico como contaminante ambiental	11
3.1.1	Generalidades	11
3.1.2	Química del ozono troposférico.....	13
3.1.3	Dinámica atmosférica	24
3.1.3.1	Variación espacial	24
3.1.3.2	Variación temporal	28
3.1.4	Efectos del ozono troposférico	29
3.1.4.1	Efectos en la salud humana	29
3.1.4.2	Efectos en la vegetación	31
3.1.4.3	Efectos en materiales.....	31
3.1.4.4	Efectos en el clima	32
3.2	Legislación y gestión ambiental	32
3.3	Antecedentes analíticos para la determinación de ozono y dióxido de nitrógeno	36
3.3.1	Métodos continuos	39
3.3.1.1	Espectrofotometría UV-Vis	40
3.3.1.2	Quimioluminiscencia.....	41
3.3.1.3	Sensores de bajo coste	43
3.3.1.3.1	Revisión de sensores de bajo coste empleados para la detección de ozono	48
3.3.1.3.2	Revisión de los sensores de bajo coste empleados para la detección de dióxido de nitrógeno	55
3.3.2	Métodos discontinuos.....	62
3.3.2.1	Muestreo activo	62
3.3.2.1.1	Revisión de los principales métodos activos empleados para la determinación de ozono	63
3.3.2.1.2	Revisión de los principales métodos activos empleados para la determinación de dióxido de nitrógeno.....	66
3.3.2.2	Muestreo pasivo	69
3.3.2.2.1	Revisión de los principales métodos pasivos empleados para la determinación de ozono	75

3.3.2.2.2	Revisión de los principales métodos pasivos empleados para la determinación de dióxido de nitrógeno.....	79
3.4	Características de las técnicas de análisis empleadas en la tesis	82
3.4.1	Voltamperometría sobre electrodos serigrafiados.....	82
3.4.2	Colorimetría mediante análisis digital de imágenes.....	85
3.5	Bibliografía.....	93
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	117
4.1	Presentación de los resultados.....	120
4.1.1	Bloque I: Desarrollo de metodologías analíticas para la determinación de ozono y dióxido de nitrógeno	120
	Artículo I.....	121
	Artículo II.....	145
	Artículo III.....	171
4.1.2	Bloque II: Interpretación de datos de ozono y precursores medidos en las unidades de la calidad del aire de Extremadura de REPICA.....	199
	Artículo IV.....	201
	Artículo V.....	231
4.2	Resumen y discusión de los resultados	253
4.2.1	Desarrollo de un método pasivo con posterior detección voltamperométrica basado en electrodos serigrafiados modificados con ITS para la determinación de ozono troposférico.....	253
4.2.2	Desarrollo de un método colorimétrico para la determinación de ozono troposférico basado en el análisis de imágenes digitales capturadas a discos de muestreo impregnados con ITS mediante la cámara de un smartphone	255
4.2.3	Desarrollo de una metodología colorimétrica para la determinación on-site de los niveles de dióxido de nitrógeno mediante el análisis de las imágenes digitales capturadas con la cámara de un smartphone a discos de muestreo impregnados con TEA	258
4.2.4	Caracterización de los episodios de alta concentración de ozono troposférico en zonas suburbanas y rurales de Extremadura	260
4.2.5	Estudios de los niveles de ozono y precursores durante el confinamiento debido a la COVID-19 en Extremadura.....	263
5	CONCLUSIONES.....	267

I RESUMEN

Para diagnosticar correctamente los problemas de contaminación atmosférica causados por actividades humanas y fuentes naturales, se requiere de disponer de herramientas analíticas capaces de ofrecer información exacta y representativa sobre la presencia y la concentración de sustancias contaminantes en el aire. En el caso del ozono troposférico, regulado como contaminante atmosférico peligroso por la normativa de protección de la calidad del aire, es monitorizado continuamente en costosas unidades de vigilancia, por lo que las mediciones se limitan a lugares específicos que carecen de la resolución espacial deseable para evaluar los niveles en entornos complejos, especialmente en áreas urbanas.

Por lo tanto, en esta Tesis Doctoral se aborda el desarrollo y aplicación de nuevas metodologías analíticas portátiles, miniaturizadas y de bajo coste para la monitorización descentralizada de ozono troposférico y sus precursores, como es el dióxido de nitrógeno. Asimismo, se pretende aplicar procedimientos de interpretación de datos de ozono y precursores para estudiar el comportamiento de estos contaminantes en nuestra región.

La presente Memoria se encuentra estructurada en las siguientes partes: *Introducción y Antecedentes, Resultados y Discusión, y Conclusiones*. En la sección de *Resultados y Discusión* se presentan las publicaciones científicas derivadas de este trabajo, seguido de un resumen y discusión de los mismos en castellano.

En la primera publicación se desarrolla una novedosa metodología analítica para la determinación de ozono troposférico en el aire ambiente. Este método se basó en el muestreo pasivo de ozono en electrodos serigrafados de carbono modificados químicamente con indigotrisulfonato, seguido de la medición indirecta del ozono troposférico mediante voltamperometría de onda cuadrada.

En la segunda publicación se describe el desarrollo y aplicación de un método simple para la determinación de ozono troposférico en el aire. La medición se basó en el análisis de imágenes digitales de discos de muestreo pasivo impregnados de indigotrisulfonato utilizando como instrumento de medida la cámara de un smartphone.

La tercera publicación se basa en la optimización y validación de la metodología descrita en la publicación anterior, pero aplicada a la determinación de

dióxido de nitrógeno en el aire ambiente. En este caso se utilizó la reacción colorimétrica de Griess-Saltzman para la monitorización activa del dióxido de nitrógeno capturado en discos impregnados con trietanolamina. También se desarrolló una aplicación ad hoc para smartphone para procesar las imágenes digitales y cuantificar la concentración de dióxido de nitrógeno in-situ.

La cuarta publicación se centra en la identificación y caracterización de los episodios de alta concentración de ozono ocurridos en Extremadura durante el período 2014 – 2015. Para cada episodio de ozono, se evaluó la influencia atmosférica teniendo en cuenta la clasificación de los patrones sinópticos descrita por Font-Tullot y las retrotrayectorias de las masas de aire.

Finalmente, la quinta la publicación describe el efecto de las medidas de confinamiento debido a la COVID-19 en los niveles de ozono, dióxido de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles medidos en unidades de vigilancia suburbanas y rurales de Extremadura. Se cuantificaron las reducciones de estos contaminantes en comparación con el período de referencia 2010 – 2019.

2 OBJETIVOS

El ozono troposférico es un contaminante atmosférico secundario con un fuerte impacto negativo sobre la salud humana y sobre los ecosistemas naturales, además de ser un importante gas de efecto invernadero. Por ello, es necesario disponer de herramientas analíticas que permitan obtener un control rápido y eficaz de los niveles de este contaminante y sus precursores, así como de procedimientos de interpretación de resultados para facilitar su predicción y gestión.

Por lo tanto, el objetivo principal de esta Tesis es desarrollar metodologías analíticas simples y miniaturizadas, aplicables en condiciones de campo, para la detección de ozono y dióxido de nitrógeno en el medio ambiente. Con esto se pretende obtener una mejor información ambiental, con una mayor resolución espacial y temporal de los datos a un menor coste. Además, se pretende llevar a cabo el análisis de interpretación de datos para estudiar el comportamiento del ozono y sus precursores en Extremadura. Con estos objetivos se conseguiría, en definitiva, una mejora significativa de la eficacia de los sistemas de protección de la salud humana y del medio ambiente frente a estos contaminantes.

El objetivo general de la Tesis se desglosa en los siguientes objetivos específicos:

1. Desarrollar una nueva metodología analítica basada en la combinación del muestreo pasivo y la detección voltamperométrica utilizando electrodos impresos comerciales para la determinación de ozono en el aire ambiente.
2. Aplicar la metodología desarrollada en el objetivo 1 para la determinación de ozono troposférico en un área suburbana de la ciudad de Badajoz, contrastando los resultados con los medidos por el analizador de referencia.
3. Desarrollar y validar un método colorimétrico de bajo coste basado en el análisis de imágenes digitales capturadas mediante la cámara de un smartphone para la determinación de ozono troposférico en el aire ambiente.
4. Desarrollar y validar un sensor colorimétrico basado en la cámara de un smartphone para la medida in-situ de la concentración de dióxido de nitrógeno en una zona de tráfico de la ciudad de Badajoz.

Objetivos

5. Caracterizar los episodios de ozono en Extremadura para evaluar la contribución de los procesos fotoquímicos locales y del transporte a largo alcance en los niveles de ozono.
6. Evaluar los efectos del confinamiento debido a la COVID-19 en los niveles de ozono, dióxido de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles medidos en unidades de vigilancia de la calidad del aire ubicadas en zonas suburbanas y rurales de Extremadura.

3 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

3.1 El ozono troposférico como contaminante ambiental

3.1.1 Generalidades

El ozono (O_3) es un gas de color azul a temperatura ambiente cuando se genera a partir de aire seco, pero incoloro cuando se genera a partir de oxígeno de alta pureza. Está formado por tres átomos de oxígeno situados en los vértices de un triángulo de ángulo obtuso con un ángulo central de aproximadamente $116^\circ 49'$ y una longitud de enlace (O-O) de $1,26 \text{ \AA}$ (Annel K. Greene, 2012; Batakliiev et al., 2014; Delgado, 2005). El ozono es ligeramente más denso ($2,14 \text{ g L}^{-1}$) que el aire ($1,28 \text{ g L}^{-1}$) a 0°C y presión atmosférica (Annel K. Greene, 2012). A temperatura ambiente, se trata de un gas inestable, pero con una vida media más larga en estado gaseoso que en solución acuosa. Además, tiene una alta capacidad oxidante (potencial de reducción de $2,07 \text{ V}$) (Annel K. Greene, 2012).

El ozono es un componente natural de la atmósfera presente en sus dos capas inferiores: la estratosfera (entre 15-50 km por encima de la superficie terrestre) y la troposfera (desde la superficie terrestre hasta los 15 km de altitud). Estas distancias son aproximadas debido a que la altitud a la que termina la troposfera y comienza la estratosfera varía con la latitud y la estación del año (Baird and Cann, 2014).

En la estratosfera y a unos 20 km de altura sobre la superficie terrestre, se encuentra la llamada capa de ozono u ozono estratosférico, donde se concentra la mayor parte del ozono (aproximadamente el 90 %) (Baird and Cann, 2014; Lelieveld and Dentener, 2000). La capa de ozono actúa de forma beneficiosa para los seres vivos, filtrando la mayor parte de la radiación solar ultravioleta proveniente del sol (longitudes de onda entre 100 y 400 nm) evitando que alcancen la superficie terrestre (Abellán et al., 2009). A estos niveles (por encima de los 20 km) el ozono se forma principalmente a partir del oxígeno molecular y la energía aportada por la radiación solar ultravioleta. La formación de ozono comienza con la fotodisociación de las moléculas de oxígeno por la radiación solar ultravioleta (Ec. 1). Posteriormente, los átomos de oxígeno, que son altamente reactivos, se combinan con las moléculas de oxígeno para formar ozono (Ec. 2). Esta reacción es exotérmica, donde M es una molécula inerte cuya función

es absorber parte del exceso de la energía liberada y estabilizar la molécula de ozono (Jacob, 1999).



El ozono situado en la troposfera es lo que se denomina ozono troposférico. Se trata de un contaminante secundario, es decir, no emitido directamente a la atmósfera, sino formado mediante reacciones fotoquímicas a partir de contaminantes primarios (Figura 1). Los principales precursores del ozono son los óxidos de nitrógeno (NOx), fundamentalmente monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂), los compuestos orgánicos volátiles (COVs), el metano (CH₄) y el monóxido de carbono (CO) (Monks et al., 2015). Estas especies químicas, al reaccionar mediante procesos cuyas cinéticas pueden alcanzar varias horas, y especialmente bajo unas condiciones meteorológicas determinadas de altas presiones y temperaturas con radiación solar intensa, producen el consiguiente aumento de concentración de ozono, principalmente en la época estival (Adame and Sole, 2013; Duncan et al., 2008; García et al., 2005; Saavedra et al., 2012).

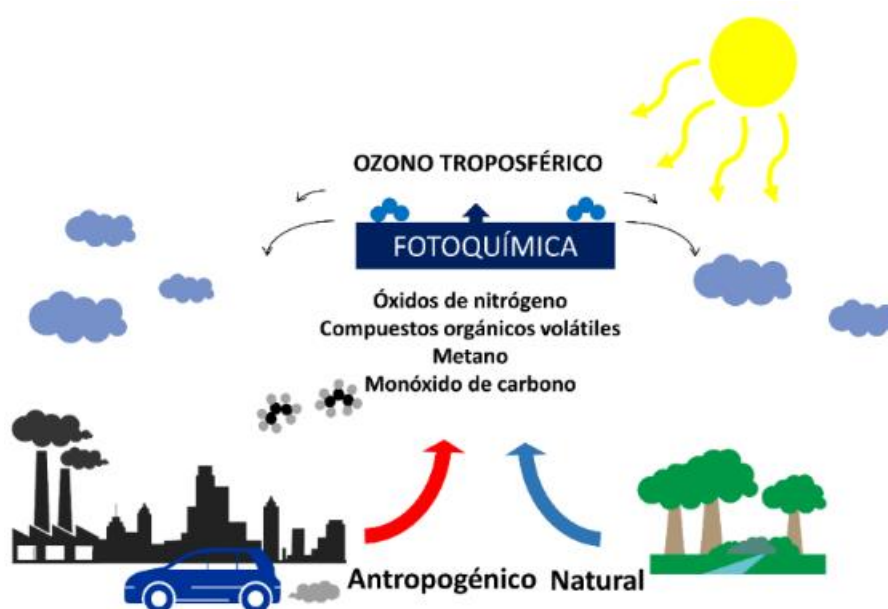


Figura 1. Precursores de la formación de ozono troposférico.

Además, la troposfera sufre intrusiones de ozono procedente desde la estratosfera. Estas intrusiones son de carácter episódico, alcanzado su máximo efecto

en primavera (Pendlebury et al., 2018). Inicialmente, se pensó que la estratosfera era la principal fuente del ozono troposférico. Sin embargo, estudios de los años 50 del s. XX revelaron que el ozono era un componente de la niebla tóxica de Los Ángeles (Haagen-Smit, 1952) generado localmente, e investigaciones posteriores en los años 70 y 80 concluyeron que el ozono se produce principalmente por la oxidación fotoquímica de precursores (Chameides and Walker, 1973; Crutzen, 1974; Levy, 1972; Logan et al., 1981; S. C. Liu, M. Trainer, F. C. Fehsenfeld, D. D. Parrish and D. W. Fahey, G. Hobler, 1985). Los modelos atmosféricos químicos y climáticos mundiales varían en sus estimaciones de la cantidad de ozono troposférico originado a partir de la estratosfera o de la fotoquímica in situ (Wu et al., 2007). Varios autores han observado que la intrusión estratosférica contribuye en un 20-30 % en las latitudes medias del hemisferio norte (Emmons et al., 2003; Lelieveld and Dentener, 2000; Liang et al., 2011). Pero todos están de acuerdo en que la fotoquímica es la fuente dominante, superando el flujo de la estratosfera por factores de 7 a 15 (Cooper et al., 2014; Young et al., 2013).

3.1.2 *Química del ozono troposférico*

La formación de ozono en la troposfera es un proceso complejo que involucra diversas reacciones no lineales, con la participación de numerosos precursores (Figura 2). El fenómeno en el cual se acumulan estos precursores y se forman los productos secundarios es conocido como smog fotoquímico (contracción de las palabras inglesas smoke, humo, y fog, niebla). Los principales oxidantes que participan en el smog fotoquímico son el ozono, el nitrato de peroxiacilo (PANs), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ácido fórmico (HCOOH) y otras sustancias trazas (Dam Duy An, Hoang Xuan Co, 2008).

Los formación de ozono troposférico es un paso crítico en un episodio de smog fotoquímico, debido a que el resto de reacciones fotoquímicas que ocurren durante el mismo deben su origen a la producción de ozono (Baird, 2001). En el presente trabajo, el aspecto del smog fotoquímico que más nos interesa es el relacionado con la formación del ozono. A continuación, se resumen los mecanismos de formación de ozono troposférico.

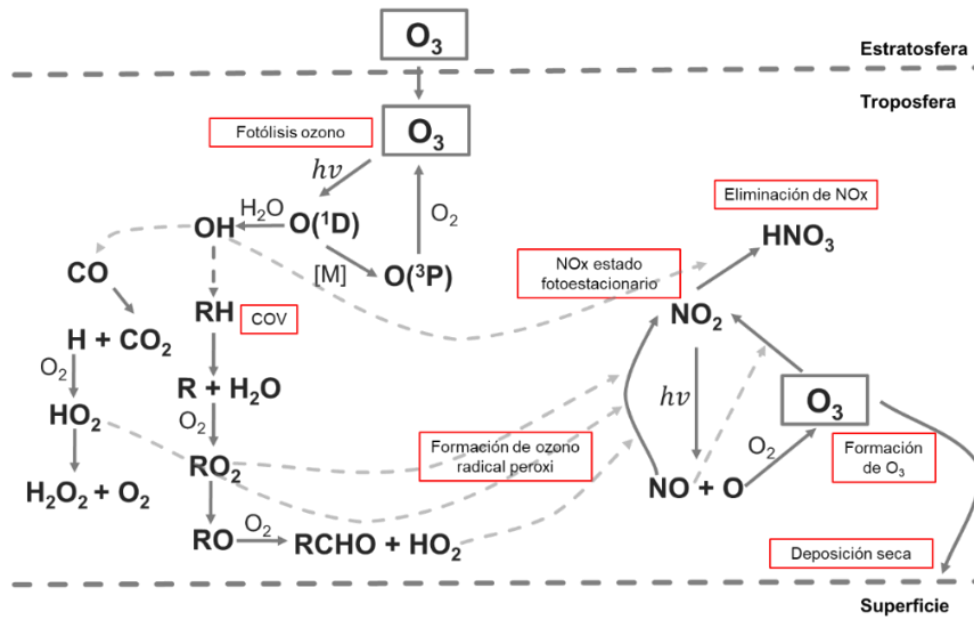
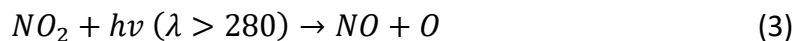


Figura 2. Esquema de las principales reacciones químicas involucradas en la formación y destrucción de ozono troposférico.

➤ **Óxidos de nitrógeno**

Sólo se conoce una reacción que da lugar a la formación de ozono en la troposfera, la adición de un átomo de oxígeno a una molécula de oxígeno (Ec. 2). En la troposfera, los átomos de oxígeno se producen fundamentalmente por fotólisis del NO₂, causada por la radiación ultravioleta con una λ mayor a 280 nm (Ec. 3):



El ozono generado en la reacción 2 y el NO generado en la reacción 3 reaccionan para formar oxígeno molecular y NO₂, completando así el denominado “ciclo del nitrógeno” (Ec. 4):



Las reacciones 2 y 4 son relativamente rápidas frente a la reacción fotólisis 3, que es habitualmente la reacción limitante de la velocidad del ciclo del nitrógeno. Por esta causa no se forman cantidades apreciables de ozono durante la noche. Y por la misma razón se observan altas concentraciones de ozono en verano, cuando la temperatura es alta y la radiación solar es intensa. El ciclo temporal de las tres reacciones es tan sólo de unos minutos. Por lo tanto, el ciclo del nitrógeno opera lo

suficientemente rápido para mantener un estado fotoestacionario de concentración de ozono (Ec. 5) dependiente de las concentraciones relativas de NO₂ y de NO:

$$[O_3]_{\text{estado fotoestacionario}} = \left(\frac{k_3}{k_4}\right) x \frac{[NO_2]}{[NO]} \quad (5)$$

El cociente de las constantes de velocidad de las reacciones 3 y 4 $\left(\frac{k_3}{k_4}\right)$ es del orden de 1:100. Suponiendo que se pudiera alcanzar el equilibrio en el aire ambiente, sería necesario una relación de NO₂ a NO de 10:1 para que se generara una concentración de ozono de 100 ppb. Pero la relación real de emisiones de NO₂ a NO es 1:10, por lo tanto, las concentraciones de NO₂, NO y O₃ forman un equilibrio estable. El ozono oxidará al NO para regenerar al NO₂ (Ec. 4) sin resultar ganancia neta de ozono. Por consiguiente, para que se acumule ozono en el aire ambiente se necesita otra ruta de conversión de NO a NO₂, una ruta que no consuma ozono. Esta ruta alternativa viene dada por diversas reacciones fotoquímicas que tienen lugar en presencia de otros contaminantes atmosféricos, dando lugar a la formación de ozono y otros contaminantes secundarios (California Environmental Protection Agency, 2004; Delgado, 2005).

➤ **Compuestos orgánicos volátiles**

Los COVs se oxidan en la atmósfera a través de una cadena de reacciones que conducen a la formación de O₃, CO, CO₂ y H₂O. Las etapas intermedias del proceso involucran el ataque del radical hidroxilo (OH) sobre los COVs originales y sobre intermedios parcialmente oxidados. El radical OH se encuentra en el aire ambiente de forma natural, se forma principalmente por la fotólisis del ozono en presencia de vapor de agua (Avino and Manigrasso, 2015).

• **Mecanismo de oxidación de hidrocarburos saturados**

El mecanismo de oxidación empieza con el ataque del radical OH sobre un hidrocarburo (RH) (Ec. 6):



A continuación, se produce la reacción del radical libre R con el oxígeno del aire para formar un radical peroxi (RO₂), en presencia de un receptor M (Ec. 7):



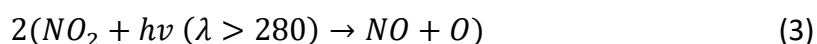
El radical RO_2 reacciona con NO mediante una reacción rápida, generándose NO_2 (Ec. 8):



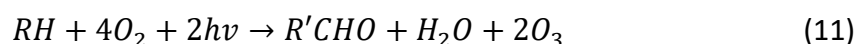
Seguidamente, el radical RO reacciona con oxígeno molecular para formar un aldehído ($R'CHO$) y un nuevo radical, hidroperóxido (HO_2) (Ec. 9), que oxida otra molécula de NO a NO_2 (Ec. 10):



Una vez que el NO es oxidado a NO_2 (Ec. 8) y (Ec. 10), se produce la descomposición fotoquímica del NO_2 para formar oxígeno atómico (Ec. 3) y éste rápidamente reacciona con el oxígeno molecular para dar lugar a ozono (Ec. 2). Las reacciones 8 y 10, son clave para desequilibrar el ciclo del nitrógeno, y de esta manera producir la correspondiente acumulación de ozono troposférico debido a que los radicales peroxi (RO_2 y HO_2) pueden oxidar el NO a NO_2 sin consumir ozono (California Environmental Protection Agency, 2004; Delgado, 2005; Friedrich, 2000).



La reacción neta resultante es (Ec. 11):

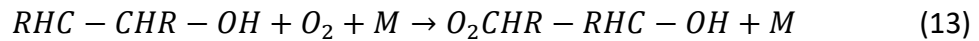


- Mecanismo de oxidación de hidrocarburos insaturados

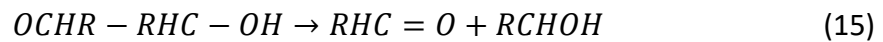
El mecanismo de oxidación de hidrocarburos con enlaces múltiples varía ligeramente con respecto al anterior. En este caso se produce la adición del radical hidroxilo al enlace múltiple. Este tipo de reacciones son más rápidas que las de abstracción de hidrógeno. Esto quiere decir que posee una energía de activación más baja y, por lo tanto, en moléculas que contienen simultáneamente enlaces múltiples y átomos de hidrógeno, la reacción de adicción va a ocurrir siempre de manera preferente (Baird and Cann, 2014). Este mecanismo de oxidación comienza con la adición del radical OH al doble enlace (Ec. 12):



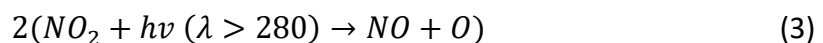
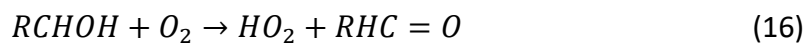
Seguidamente, se produce la reacción del radical formado con el hidrocarburo y el oxígeno molecular para formar un radical peroxi (Ec. 13), el cual a su vez oxida el NO a NO₂ (Ec. 14):



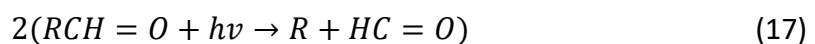
A continuación, se produce la descomposición espontánea del radical cetónico (OCHR-RHC-OH) por rotura del enlace C-C para dar lugar a un aldehído (RHC=O) y otro radical (RCHOH) (Ec. 15):



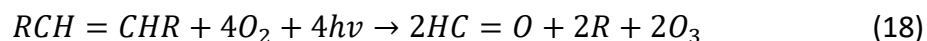
El radical RCHOH reacciona con una molécula de oxígeno eliminando un átomo de hidrógeno y dando lugar a un nuevo aldehído y a un radical hidroperóxido (HO₂) (Ec. 16), que a su vez oxida el NO a NO₂ (Ec. 10) y se produce la formación de ozono se produce la descomposición fotoquímica del NO₂ para formar oxígeno atómico (Ec. 3) y éste rápidamente reacciona con el oxígeno molecular para dar lugar a ozono (Ec. 2):



Después de la oxidación de NO (Ec. 14) y (Ec. 10), el mecanismo continúa hasta la formación de ozono (Ec. 3) y (Ec. 2). Como podemos observar, los hidrocarburos con enlaces múltiples se transforman en moléculas de aldehído (Ec. 15) y (Ec. 16). Este hecho es observado en la atmósfera urbana (Figura 3), donde la mayor parte de los hidrocarburos emitidos en horas punta de tráfico se transforman en aldehídos a lo largo de la tarde. Finalmente, los aldehídos se fotodescomponen al final de la tarde para dar lugar a radicales libres CHO y R (Ec. 17):

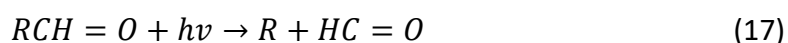


La reacción neta resultante del mecanismo de oxidación de hidrocarburos insaturados es (Ec. 18):

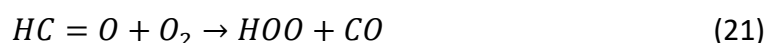


Los productos finales de la oxidación de hidrocarburos son moléculas de ozono, radicales R y CHO, y aldehídos. Estos últimos son relativamente estables y permanecen un tiempo en la atmósfera. Sin embargo, sufren fotólisis y se descomponen dando lugar a la formación de nuevos radicales hidroxilos y orgánicos, que a su vez reaccionan generando mayor cantidad de ozono. El número de moléculas de ozono formadas por oxidación de hidrocarburos dependerá de su estructura y de la composición atmosférica; por ejemplo, hidrocarburos de 2 a 6 átomos de carbono pueden generar cada molécula de 4 a 14 moléculas de ozono (Baird, 2001).

Los compuestos carbonilos pueden seguir reaccionando, dando lugar a la producción dióxido de nitrógeno, dióxido de carbono y radicales hidroxilos. El mecanismo de oxidación de los aldehídos comienza con la descomposición fotoquímica del aldehído (Ec. 17) dando lugar a la formación de los radicales R y CHO. Seguidamente, el radical R reacciona con oxígeno molecular para formar el radical peroxi (ROO) (Ec. 19), que a su vez oxida el NO a NO₂ (Ec. 20):



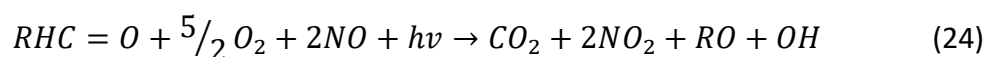
El radical CHO reacciona con el oxígeno molecular eliminando un átomo de hidrógeno y formando CO y HOO (Ec. 21), este último oxida el NO a NO₂ (Ec. 22):



Finalmente, el CO es oxidado a CO₂ en presencia de oxígeno molecular (Ec. 23):



La reacción resultante es (Ec. 24) (Delgado, 2005):

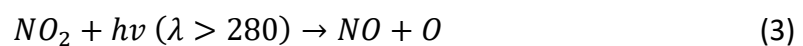


➤ **Monóxido de carbono**

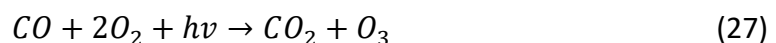
El mecanismo de oxidación del CO para la formación de ozono troposférico no es tan relevante como los anteriores. Aunque el CO se encuentra fácilmente en la atmósfera, es el NO_x el precursor que actúa como reactivo limitante para la producción de ozono (Delgado, 2005). El monóxido de carbono reacciona con el radical OH y el átomo de hidrógeno formado en la reacción (Ec. 25) se combina rápidamente con el oxígeno molecular para formar el radical hidroperoxilo (Ec. 26):



La adición de un átomo de hidrógeno al oxígeno debilita el enlace O-O en el oxígeno, y el radical HO₂ resultante reacciona mucho más libremente que el propio oxígeno. El radical HO₂ puede reaccionar consigo mismo para producir peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno es bastante soluble en el agua y se elimina de la atmósfera por deposición en una escala de tiempo de una semana. También puede descomponerse fotoquímicamente o reaccionar con radicales OH. Aunque si los niveles de NO_x son lo suficientemente elevados, el radical HO₂ puede reaccionar con NO dando lugar a NO₂ (Ec. 10) y posteriormente generar ozono a partir de las reacciones (Ec. 3) y (Ec. 2).



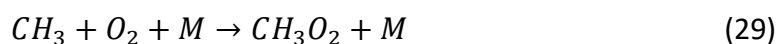
La reacción neta es (Jacob, 1999; Seinfeld and Pandis, 2006):



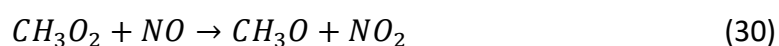
➤ **Metano**

El mecanismo de oxidación del CH₄ implica más pasos que la oxidación del CO pero sigue un esquema similar. La secuencia comienza con la sustracción de un átomo de hidrógeno por parte del radical OH dando lugar al radical metilo (CH₃) (Ec. 28) que reacciona rápidamente con oxígeno molecular (Ec. 29):

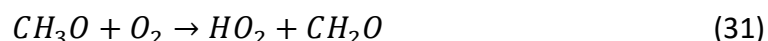




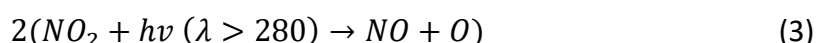
El coeficiente de la velocidad de la reacción de oxidación del metano (Ec. 28) es muy lento, el tiempo de vida media es de aproximadamente 9 años ($T = 273 \text{ K}$; $[OH] = 106 \text{ moléculas cm}^{-3}$) (Seinfeld and Pandis, 2006). La mayor parte de los hidrocarburos reaccionan más rápidamente que el metano, debido a que los enlaces C-H son más débiles o que la reacción con el radical OH son más rápidas (Baird, 2001). En condiciones troposféricas, el radical peróxido de metilo (CH_3O_2) puede reaccionar con NO, NO_2 y el HO_2 , siendo las reacciones con el NO y HO_2 las más importantes. En régimen de alto contenido de NO_x , el NO reacciona con el radical peróxido de metilo dando lugar al radical metoxi (CH_3O) (Ec. 30):



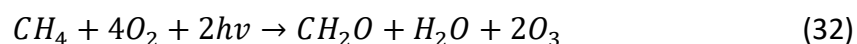
El radical CH_3O pierde un átomo de hidrógeno al reaccionar con el oxígeno dando lugar a la formación de un producto no radicalario, el formaldehído (CH_2O), y el radical HO_2 (Ec. 31) (Seinfeld and Pandis, 2006):



De esta manera, el metano se convierte en formaldehído, sustancia muy reactiva en la atmósfera. El radical HO_2 oxida el NO a NO_2 (Ec. 10), y el mecanismo continúa hasta la formación de ozono (Ec. 3) y (Ec. 2).



La reacción resultante es (Ec. 32) (Baird, 2001):



La discusión previa permite explicar el comportamiento observado para el ozono y los diferentes gases que intervienen en un episodio de smog fotoquímico (Figura 3). A primera hora de la mañana, la luz solar inicia la formación de radicales OH a partir de la descomposición fotoquímica del HNO_2 y el O_3 que subsisten del día anterior. El tráfico temprano en la mañana aumenta las emisiones de COVs y NO. Las emisiones primarias de NO_x son principalmente NO porque no hay suficiente cantidad

de radicales HO_2 , necesarios para convertir el NO en NO_2 (Dam Duy An, Hoang Xuan Co, 2008; Delgado, 2005). Los COVs emitidos empiezan su oxidación, lo cual queda de manifiesto por el rápido incremento de la concentración de uno de sus intermediarios de oxidación, los aldehídos.

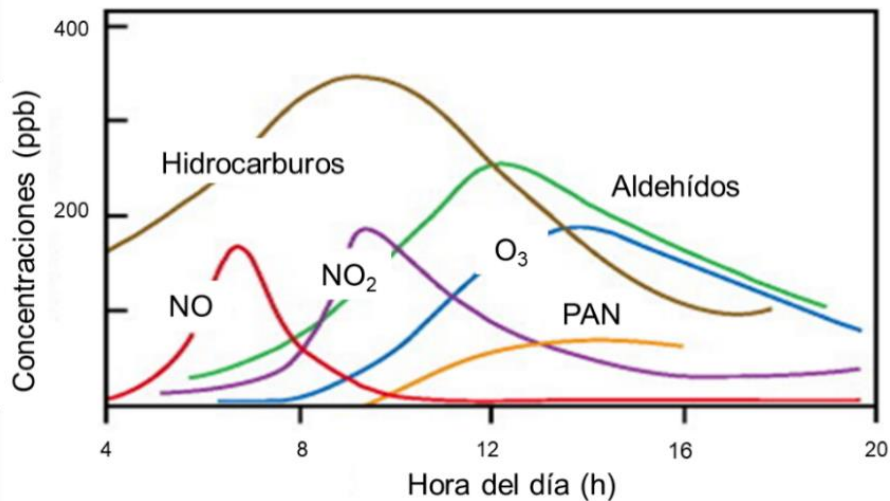


Figura 3. Evolución de los diferentes gases que intervienen en un episodio de smog fotoquímico.

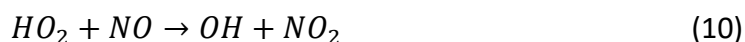
Más tarde en la mañana, el tráfico se reduce y los radicales libres formados comienzan a oxidar el NO a NO_2 . A medida que la luz solar se vuelve más intensa durante el día, el NO_2 se descompone y sus subproductos forman concentraciones crecientes de O_3 . Al mismo tiempo se comienzan a formar otros oxidantes como el PAN y el H_2O_2 . Al atardecer, se produce un nuevo aumento del tráfico y, por lo tanto, un consiguiente aumento de las concentraciones de NO y COVs, que rápidamente reaccionan debido a la elevada concentración de radicales libres. A medida que se pone el sol, se detienen las reacciones de oxidación y con ello, la producción de O_3 . El O_3 que queda en la atmósfera es luego consumido por varias reacciones diferentes (Baird and Cann, 2014).

En ausencia o concentraciones muy bajas de NO_x no se forma O_3 por ninguno de los mecanismos descritos anteriormente. Los principales sumideros de ozono son la oxidación por radicales HO_2 y OH , la fotólisis del ozono y la deposición seca.

➤ Reacción química con oxidantes

En el caso de la producción de ozono a partir de la oxidación del CO , los radicales (H , OH , HO_2) y el NO actúan como catalizadores. La eficiencia de este ciclo es proporcional a las concentraciones de estos catalizadores en la atmósfera. Sin embargo, a bajas concentraciones de NO la reacción (Ec. 10) compite con la reacción (Ec. 33). Esto

significa que la eficiencia de la producción de ozono depende de manera crítica de la cantidad de NO en la atmósfera.



Teniendo en cuenta también las reacciones (Ec. 25) y (Ec. 26), obtenemos la reacción neta de destrucción de ozono (Ec. 34):



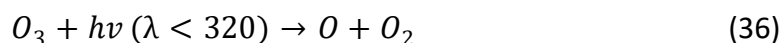
La constante de velocidad de la reacción (Ec. 10) es lo suficientemente rápida para que el radical HO₂ reaccione preferiblemente con el NO en lugar de con el O₃ (Ec. 33) en la troposfera, siempre que la relación de mezcla de NO sea igual o superior a 10 ppt. Sin embargo, por encima de la tropopausa la relación entre el O₃ y el CO aumenta rápidamente, de modo que en lugar de reaccionar el radical OH con el CO (Ec. 25), reacción preferiblemente con el O₃ (Ec. 35):



Así, en la baja estratosfera las reacciones (Ec. 33) y (Ec. 35) se convierten en un sumidero catalítico para el ozono y compiten eficientemente con las reacciones que intervienen en el mecanismo de oxidación del CO (Liu et al., 1980).

➤ **Fotólisis**

El principal sumidero químico de ozono es la fotólisis (Ec. 36), seguido de la adición de un átomo de oxígeno electrónicamente excitado a una molécula de vapor de agua (Ec. 37).



Este proceso predomina en zonas remotas a baja latitud donde la concentración de agua puede ser importante. Además, es una de las fuentes principales de radicales OH, una de las especies oxidantes más importantes de la troposfera. La tasa real de destrucción de ozono depende de la cantidad de vapor de agua presente, debido

a que se puede producir la conversión de átomos de oxígeno electrónicamente excitado a átomos de oxígeno no excitados y volver a formar ozono (Ec. 2) (Delgado, 2005; Seinfeld and Pandis, 2006).

➤ **Deposición**

La deposición atmosférica es el proceso por el cual se eliminan gases y partículas atmosféricas por deposición directa en el suelo, el agua superficial y la vegetación (deposición seca) o en forma de precipitación, como gotas de lluvia, nubes y aerosoles (deposición húmeda). La deposición seca es responsable de casi el 25 % de toda la pérdida de ozono troposférico (Silva and Heald, 2018; Wong et al., 2019). En cambio la deposición húmeda es muy baja, debido a la escasa solubilidad del ozono en agua (Delgado, 2005).

Los principales sumideros de la deposición de ozono en la superficie son: la captación estomática y no estomática por parte de los vegetales, la radiación solar y temperatura de la superficie, la química en el dosel arbóreo y la absorción en agua (Monks et al., 2015). A continuación, se describen brevemente las características de cada uno de ellos.

- **Captación estomática y no estomática**

La vegetación juega un papel fundamental como sumidero de depósito seco de ozono. La deposición de ozono sobre la vegetación está modulada por un componente estomático y otro no estomático (Fitzky et al., 2019). En el primer caso, el ozono es absorbido a través de los estomas de las plantas, alcanzando la cavidad subestomática y, por lo tanto, afectando a la fotosíntesis (El-Madany et al., 2017). Además, el ozono, como oxidante potente, genera radicales libres dentro del apoplasto y los fluidos celulares y es responsable del daño al metabolismo celular (Monks et al., 2015). En el segundo caso, el ozono se deposita en las superficies externas de las plantas y el suelo, y reacciona con la cera y las sales presentes en la superficie (Fitzky et al., 2019). Generalmente, la absorción estomática es el principal sumidero y factor de control en la deposición de ozono (Monks et al., 2015).

- **Radiación solar y temperatura de la superficie**

La temperatura de la superficie y la radiación solar puede afectar a la tasa de reacción del ozono con los compuestos presentes en la superficie del dosel arbóreo.

Varios autores han demostrado una reducción en la absorción no estomática con el aumento de la radiación solar total y la temperatura de la superficie. Esto puede ser debido a la descomposición térmica del ozono en la superficie debido al aumento de la temperatura (Monks et al., 2015).

- Química en el dosel arbóreo

El NO es un sumidero importante de ozono troposféricos en las zonas urbanas. La misma reacción también puede reducir el ozono cerca de la superficie donde las emisiones de NO del suelo son grandes. Otro sumidero importante son los COVs emitidos por la vegetación que reducen la concentración de ozono inmediatamente por encima del dosel (Monks et al., 2015; Neiryck et al., 2012).

- Absorción de agua

La deposición de ozono troposférico en la superficie de las masas de agua naturales es pequeña en comparación con la deposición en tierra, normalmente la tasa de deposición seca en el continente es casi seis veces más rápida que la tasa de deposición seca de ozono en los océanos. Sin embargo, considerando que el 70% del mundo tiene cobertura oceánica, la pérdida de ozono a través de la deposición oceánica seca representa un sumidero significativo (Coleman et al., 2010; Science Policy Report, 2008).

3.1.3 *Dinámica atmosférica*

3.1.3.1 *Variación espacial*

La distribución espacial del ozono viene determinada por las reacciones de formación y destrucción del ozono en la atmósfera, las concentraciones de sus precursores, la topografía del terreno y por factores meteorológicos (especialmente la radiación solar y la dirección del viento) (Abellán et al., 2009). Anteriormente se pensaba que la contaminación fotoquímica del aire afectaba principalmente a escala local, sin embargo, las investigaciones de las dos últimas décadas han demostrado claramente que el ozono y sus precursores se exportan regularmente desde su fuente de emisión hasta regiones receptoras situadas a largas distancias a escala regional, intercontinental e incluso hemisférica. Estas vías de transporte son predominantes de oeste a este en las latitudes medias, es decir, de América del Norte a Europa o de Asia a América del Norte,

aunque también pueden dar la vuelta al globo terrestre (Monks et al., 2015; Srivastava et al., 2012). En Europa el transporte es más frecuente en el norte y oeste, donde predomina la advección de las masas de aire. Mientras que en el sur de Europa, estudios muestran que los episodios de ozono suelen ocurrir a escala regional como resultado de la recirculación de las masas de aire en condiciones de transporte neto débil (Ozone Directive and Reduction Strategy Development, 1999).

Diferentes estudios han demostrado este transporte regional y de largo alcance. Por ejemplo, se han observado altos niveles de ozono de hasta 200 ppb en el Parque Nacional Acadia (Maine), atribuido al transporte desde Boston (a 300 km) y Nueva York (a 700 km). Además, episodios de ozono regionales han afectado a amplias superficies, como el evento regional de ozono que se extendió desde Ohio hasta Virginia y Maine, aproximadamente 1000 x 1000 km (Sillman, 1993). Incluso se ha identificado transporte intercontinental desde el este de Asia a América del Norte y de América del Norte a Europa (Sillman, 2013).

➤ **El ozono a escala urbana y rural**

Para una visión general del comportamiento del ozono, es importante distinguir entre escalas espaciales. En la Figura 4 se muestra la comparación de los niveles típicos de ozono y NO_x a escala rural y urbana. En el caso del NO_x, se puede observar que cerca de las fuentes de emisión (áreas urbanas) las concentraciones son altas, mientras que en las zonas rurales los niveles son bajos. En el caso del ozono, las concentraciones más altas se registran a unos 50 – 100 km del centro de la ciudad, en la dirección predominante del viento. Una vez formado, el ozono tiene una vida de 3 días (Ozone Directive and Reduction Strategy Development, 1999). El transporte de ozono puede ser aún más largo en la troposfera libre, donde la vida útil del ozono puede extenderse desde semanas a 3 meses (Srivastava et al., 2015). Por lo tanto, el ozono presenta un patrón invertido al NO_x, es decir, las concentraciones más altas se presentan en las áreas rurales más que en las zonas cercanas a las fuentes de emisión (áreas urbanas). Este comportamiento puede deberse a que en las áreas urbanas las concentraciones medias de NO_x son a menudo lo suficientemente altas para que la destrucción de ozono sea el proceso dominante.

En la Figura 4 no se muestra el papel de los COVs. La escala (distancia de la fuente) en la que dan lugar a la formación de ozono varía dependiendo de su reactividad. Por ejemplo, los COVs altamente reactivos pueden dar lugar a la formación de ozono a escala urbana. Los COVs moderadamente reactivos tienen su principal impacto a escala regional, mientras que los COVs menos reactivos, como el CH₄, son más relevantes a escala global (Ozone Directive and Reduction Strategy Development, 1999).

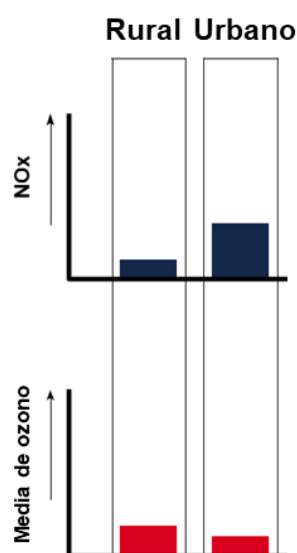


Figura 4. Esquema de la evolución de los niveles de NOx y ozono en el aire en áreas urbanas y remotas alejadas de las fuentes de contaminación (Ozone Directive and Reduction Strategy Development, 1999).

➤ El ozono en el sur de Europa

En el sur de Europa, los niveles de ozono en verano son motivo de gran preocupación debido a una gran variedad de factores naturales como las altas temperaturas y radiación solar intensa, las escasas precipitaciones y la recirculación vertical de las masas de aire en las estaciones cálidas (Adame and Sole, 2013; Querol et al., 2016). Además, otro factor relevante es la configuración geográfica de ciertas zonas, caracterizadas por el encajonamiento entre cordilleras circundantes (Querol et al., 2016). Estas características naturales, junto con la combinación de fuentes antropogénicas y la participación de compuestos orgánicos biogénicos (COVBs), favorecen la formación y acumulación de ozono en la atmósfera, provocando altos niveles de este contaminante fotoquímico que conducen a frecuentes superaciones de los umbrales legales regulados por la Unión Europea (Domínguez-López et al., 2015), de acuerdo con la Directiva 2008/50/CE (Directiva 2008/50/CE, 2008). Por lo tanto, estos

factores explican el escenario complejo y la alta frecuencia de episodios de ozono troposférico en la época estival que han sido estudiados con profundidad, como lo demuestra la amplia literatura disponible (Carnero et al., 2010; Castell et al., 2008; Escudero et al., 2014; Gangoiti et al., 2002, 2001; Kalabokas and Repapis, 2004; Millán et al., 2002; Querol et al., 2016; Saavedra et al., 2012; Stein et al., 2005). Todos estos estudios describen diferentes patrones de formación y acumulación de ozono, así como episodios de transporte local/regional y de largo alcance.

Estas características explican que el sur de Europa sea una región donde se registran niveles ambientales de ozono troposférico notablemente elevados (Figura 5). En el año 2018, el 4 % de todas las estaciones de vigilancia, y solo 7 de las 560 estaciones rurales de fondo, notificaron valores por debajo del umbral establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) para la protección de la salud humana (media diaria máxima octohoraria de $100 \mu\text{g m}^{-3}$). La evolución de las concentraciones de ozono en Europa en las últimas dos décadas plantea una serie de preocupaciones. A pesar de que entre 2000 y 2018 las principales emisiones de precursores de ozono (NO_x y COVs) disminuyeron un 45 y un 41 % respectivamente, no se ha observado una tendencia similar para el ozono (European Environment Agency (EEA), 2020).

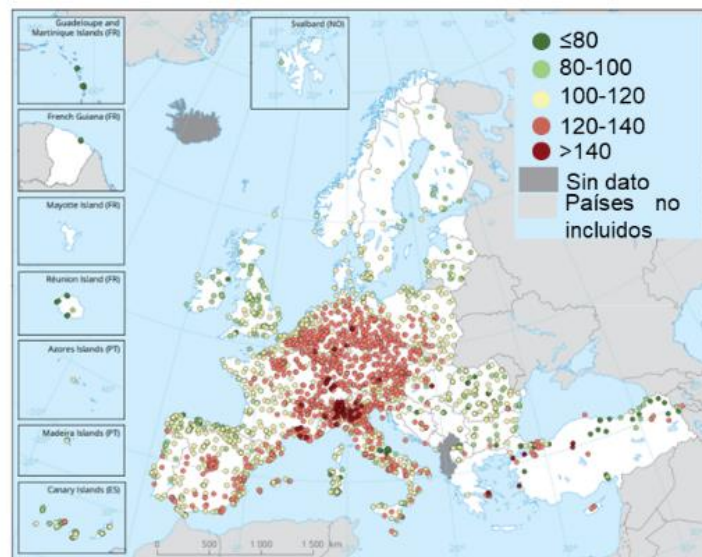


Figura 5. Mapa donde se muestra el percentil 93,2 de la media diaria máxima de ozono de 8-h en Europa, 2018. Sólo se han incluido las estaciones con más del 75 % de los datos válidos (European Environment Agency (EEA), 2020).

3.1.3.2 Variación temporal

Los niveles de ozono troposférico en la atmósfera no son en absoluto estáticos, ya que presenta pronunciados ciclos diurnos y estacionales que tienen diferentes patrones en diferentes latitudes y altitudes. Estos ciclos están controlados por una serie de procesos que incluyen la fotoquímica, la deposición y el transporte, que actúan a escala local, regional y mundial (Carnero et al., 2010).

Los niveles de ozono presentan en general un marcado ciclo diario (descrito en la Sección 3.1.2), donde los valores máximos se alcanzan durante la tarde, poco después del mediodía solar, cuando las tasas de formación exceden las tasas de destrucción, y disminuyen en la noche cuando los procesos de formación están inactivos, pero siguen operando diferentes reacciones que consumen ozono. Esta variación diurna del ozono depende de la ubicación, ya que los picos máximos son muy altos durante períodos de tiempo relativamente breves (una o dos horas) en áreas urbanas, y similares o incluso más altos pero con una variabilidad diurna menos acusada en regiones rurales (Adame and Sole, 2013; California Environmental Protection Agency, 2004).

Además de variar durante el día, las concentraciones de ozono en zonas urbanas experimentan un acusado ciclo semanal. En la década de 1970, en algunas ciudades de Estados Unidos y Europa se identificó un comportamiento singular del ozono, conocido como efecto fin de semana. Este efecto se asocia a valores más altos de ozono en los fines de semana, aunque las emisiones de precursores son menores que durante los días laborales. Este fenómeno se observa principalmente en zonas urbanas debido a que el principal responsable de este comportamiento es la actividad humana (Adame and Sole, 2013; Qin et al., 2004). No hay una teoría definitiva para explicar el efecto fin de semana. Sin embargo, se han propuesto algunas hipótesis, como por ejemplo: (1) sensibilidad de los COVs a la formación de ozono combinada con una disminución de las emisiones de NOx durante el fin de semana, (2) diferencias entre los días de la semana en cuanto al momento de la emisión de NOx, (3) arrastre de ozono y precursores en las noches de los viernes y sábados y (4) aumento de la fotólisis debido a la disminución de las emisiones de partículas finas (Domínguez-López et al., 2014).

Las concentraciones de ozono también varían estacionalmente a lo largo de un ciclo anual. En zonas urbanas afectadas por fuentes emisoras de precursores, el patrón

de ozono estacional está caracterizado por mostrar las máximas concentraciones en primavera o principio de verano, cuando las condiciones meteorológicas favorecen las reacciones fotoquímicas que lo forman. Sin embargo, en zonas remotas alejadas de las fuentes precursoras de ozono, suele observarse el máximo a finales de invierno o principios de primavera, manteniéndose los niveles altos durante el verano debido al aumento de la radiación solar y la temperatura. Una de las principales razones del máximo primaveral podría ser debido a la acumulación de precursores durante el invierno, ya que en esta época del año las condiciones meteorológicas son menos favorables para su formación. Este máximo primaveral también podría estar relacionado a la mayor frecuencia de intrusiones estratosféricas de ozono (Abellán et al., 2009).

Además, las concentraciones de ozono pueden variar de un año a otro en respuesta a condiciones meteorológicas como “El Niño” y otras variaciones en los sistemas de presión atmosférica global que promueven más o menos dispersión de emisiones de precursores (California Environmental Protection Agency, 2004). Estos factores provocan fluctuaciones interanuales en las concentraciones medias de ozono, en los valores máximos o en el patrón temporal en que suceden estos máximos (Abellán et al., 2009).

3.1.4 Efectos del ozono troposférico

Debido a su carácter oxidante, el ozono troposférico produce múltiples impactos ambientales, afectando a la salud humana, a la vegetación, y a los materiales. Incluso tiene repercusiones sobre el clima (Monks et al., 2015).

3.1.4.1 Efectos en la salud humana

El ozono es el segundo contaminante atmosférico más importante (después del material particulado) en relación con la mortalidad y morbilidad en la salud humana. Se estima que aproximadamente 7 millones de muertes al año pueden atribuirse a la contaminación antropogénica por ozono (Ainsworth et al., 2012). Debido a su alta reactividad y baja solubilidad, la absorción del ozono se produce casi exclusivamente por inhalación. En cuanto a otras vías de exposición, algunos estudios han informado sobre efectos en las células epiteliales del conducto lagrimal de individuos expuestos a niveles de ozono ambiental y en la piel de animales expuestos a altos niveles de ozono.

Sin embargo, los resultados de los estudios demuestran que la absorción del ozono sólo se produce en las capas más externas de la dermis (Amann and World Health Organization. Regional Office for Europe., 2008; Nuvolone et al., 2018).

La inhalación de ozono induce la inflamación de todo el tracto respiratorio (Monks et al., 2015). Debido a la baja solubilidad del ozono en el agua, el ozono no es eliminado por el tracto respiratorio superior y, por lo tanto, la mayor parte del ozono inhalado llega al tracto respiratorio inferior y se disuelve en la capa fina de líquido de revestimiento epitelial (ELF). El ELF contiene sustratos como ácido úrico y ascórbico, glutatión, proteínas y lípidos insaturados, que pueden reaccionar con el ozono formando productos de oxidación secundarios, evitando el daño al epitelio subyacente. El ELF se renueva constantemente, actuando como barrera química contra este contaminante (Amann and World Health Organization. Regional Office for Europe., 2008). Sin embargo, el estrés oxidativo inducido por los productos de oxidación secundarios puede provocar inflamación y lesiones celulares en el tracto respiratorio (Nuvolone et al., 2018). Las personas con enfermedades respiratorias crónicas, como asma, bronquitis o enfisema, muestran más riesgo de sufrir este tipo de daños celulares (Amann and World Health Organization. Regional Office for Europe., 2008).

Las exposiciones a corto plazo a altos niveles de ozono pueden dañar permanentemente los pulmones, acelerando el proceso de disminución de la función pulmonar, que ocurre como parte del proceso normal de envejecimiento (WHO Air quality guidelines, 2005). Estudios epidemiológicos han demostrado asociaciones positivas y significativas entre la exposición a altos niveles de ozono y el aumento de ingresos hospitalario por enfermedades respiratorias, como asma o rinitis alérgica (Atkinson et al., 2016). Esto sucede porque el ozono hace que las personas sean más susceptibles a los alérgenos, los agentes que provocan los ataques de asma (Amann and World Health Organization. Regional Office for Europe., 2008).

También se ha demostrado la relación entre la exposición al ozono con la mortalidad y morbilidad producida por enfermedades cardiovascular (Jia et al., 2011). Varios estudios epidemiológicos han encontrado asociaciones positivas con algunas alteraciones cardiovasculares, como el estrés oxidativo, la alteración de la variabilidad

del ritmo cardíaco, el desequilibrio de los componentes autónomos, el control de la presión arterial, la coagulación y el infarto de miocardio (Nuvolone et al., 2018, 2013).

3.1.4.2 *Efectos en la vegetación*

El principal impacto del ozono en la vegetación se produce a través de la deposición estomática del ozono, seguida de una reacción con los tejidos internos de la planta que genera oxidantes altamente reactivos, como peróxido de hidrógeno, oxígeno singlete, radical hidroxilo y radical superóxido, que pueden conducir a la aparición de daños celulares, o incluso a la muerte celular programada (Fuhrer, 2009; Leisner and Ainsworth, 2012; Monks et al., 2015). Estos daños provocan el estrés oxidativo (Tosens et al., 2018), que a su vez reduce la tasa de fotosíntesis, el crecimiento de las plantas y la producción de biomasa (Leisner and Ainsworth, 2012; Tetteh et al., 2015). El ozono también puede reaccionar con las cutículas de las hojas y otras superficies de las plantas, así como con los compuestos orgánicos volátiles emitidos por la vegetación (Monks et al., 2015).

El ozono puede causar daños agudos o crónicos en la vegetación. La lesión aguda es sintomática, mostrando síntomas visibles en las hojas, como necrosis, clorosis y un moteado de tono rojo, marrón o bronce, mientras el daño crónico generalmente es menos visible e incluye disminuciones significativas en el crecimiento, rendimiento y calidad del fruto (Leung et al., 2020). En algunas ocasiones las plantas pueden experimentar estrés oxidativo por ozono sin manifestar ningún síntoma foliar (Iriti and Faoro, 2008); por ejemplo, se ha observado disminución en la fotosíntesis sin que se manifestaran daños visibles en las hojas. Así, se ha encontrado una disminución significativa del rendimiento agrícola en plantas que no muestran daños visibles, por ejemplo no se ha encontrado una correlación entre los daños visibles y la disminución del rendimiento en el trigo (Asensi Fabado, 2007).

3.1.4.3 *Efectos en materiales*

Los daños debidos a la contaminación atmosférica sobre los materiales son realmente una grave preocupación, ya que reducen notablemente la vida útil de los mismos. Estos daños pueden dar lugar a grandes pérdidas económicas como consecuencia del aumento de los costes de mantenimiento, conservación y sustitución

de estos materiales. El ozono es una sustancia muy reactiva y actúa junto con otros oxidantes degradando materiales como elastómeros, fibras textiles y pinturas (Venkat Rao et al., 2016).

Los elastómeros saturados son más resistentes al ozono que los insaturados. El ozono es capaz de romper la cadena molecular por el doble enlace carbono-carbono, adicionando tres átomos de oxígeno a la cadena y formando una estructura de cinco miembros (Vallero, 2014). Este cambio de estructura altera o destruye su elasticidad y resistencia (Venkat Rao et al., 2016).

El ozono también afecta a materiales presentes en ambientes interiores. Se ha demostrado que el ozono puede deteriorar obras de arte presentes en museos y edificios históricos, degradando pinturas, libros y esculturas.

3.1.4.4 Efectos en el clima

El impacto de cualquier gas de efecto invernadero en el clima se cuantifica por su contribución al forzamiento radiativo. Un forzamiento radiativo positivo indica que contribuye al calentamiento del planeta. El ozono troposférico es un gas traza que desempeña un papel clave en el balance radiativo de la Tierra (Iglesias-Suarez et al., 2018). El ozono interactúa tanto con la radiación solar (onda corta) como con la radiación terrestre (onda larga), por lo que cambios en su distribución pueden generar forzamientos radiativos y provocar cambios en el clima (Monks et al., 2015). Según el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC), el ozono es el tercer gas de efecto invernadero antropogénico más importante después del CO₂ y CH₄, con un forzamiento radiativo positivo de $0,35 \pm 0,2 \text{ W m}^{-2}$ en 2011 con respecto a la época preindustrial (1975) (Skeie et al., 2020). En contraste con el dióxido de carbono y el metano, el tiempo de vida media del ozono es mucho más corto y, por lo tanto, su impacto en el clima se produce poco después de su formación y es transitorio.

3.2 Legislación y gestión ambiental

En nuestro entorno, la legislación vigente en relación con la contaminación por ozono está recogida en la Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo, relativa a la calidad del aire ambiente y una atmósfera más limpia en

Europa. Con respecto a la regulación del ozono troposférico, esta Directiva establece los valores objetivos, objetivos a largo plazo para la protección de la salud y la vegetación, así como los umbrales de información y alerta a la población, con el propósito de informar a la población para que ésta pudiera tomar las medidas preventivas necesarias (Tabla 1). Además, esta directiva incorpora la obligación de elaborar y ejecutar planes de mejora de la calidad del aire en aquellas zonas donde las concentraciones de ozono superen el valor objetivo, así como planes de acción a corto plazo cuando exista el riesgo de superación del umbral de alerta. La Directiva 2008/50/CE fue incorporada al derecho español por el Real Decreto 102/2011, de 28 de enero (derogando el Real Decreto 1796/2003). En 2017, el Real Decreto 39/2017, de 27 de enero, modifica el Real Decreto 102/2011, relativo a la calidad del aire e incorpora al derecho nacional la Directiva 2015/1480, que establece las normas relativas al método de referencia, la validación de datos y la ubicación de los puntos de muestreo para la evaluación de la calidad del aire ambiente.

Sin embargo, la OMS establece el límite de ozono en $100 \mu\text{g m}^{-3}$ (media diaria máxima de 8 horas). Este valor fue reducido en 2005 de $120 \mu\text{g m}^{-3}$ a $100 \mu\text{g m}^{-3}$ tras varios estudios epidemiológicos de series temporales, que demuestran la relación positiva entre la mortalidad diaria y concentraciones de ozono inferiores a $120 \mu\text{g m}^{-3}$ (WHO Air quality guidelines, 2005).

Tabla 1. Valores legislados del ozono para la protección de la salud humana y la vegetación, como se indica en la Directiva 2008/50/CE de calidad del aire.

Valores objetivo	Nivel	Período
Protección de la salud humana (1)	120 $\mu\text{g m}^{-3}$	Máxima diaria de las medias octohorarias (2). No debe superarse en más de 25 días por años civil, promediados en un período de 3 años (3)
Protección de la vegetación (1)	AOT40 (4) = 18000 $\mu\text{g m}^{-3} \cdot \text{h}$	Valor acumulado de mayo a julio, promediados en un periodo de 5 años (3)
Objetivos a largo plazo	Nivel	Período
Protección de la salud humana	120 $\mu\text{g m}^{-3}$	Máxima diaria de las medias octohorarias (2) dentro de un año civil
Protección de la vegetación	AOT40 (4) = 6000 $\mu\text{g m}^{-3} \cdot \text{h}$	Valor acumulado de mayo a julio
Tipos de umbrales	Valor del umbral	Período
Información	180 $\mu\text{g m}^{-3}$	Promedio horario
Alerta	240 $\mu\text{g m}^{-3}$	Promedio horario (5)

(1) El cumplimiento de los valores objetivos se evalúa a partir del 01/01/2010. Es decir, 2010 será el primer año cuyos datos se utilicen para calcular el cumplimiento durante los 3 o 5 años siguientes.

(2) La concentración máxima diaria de las medidas móviles octohorarias se determinará examinando las medidas octohorarias móviles, calculadas a partir de datos horarios y actualizados cada hora. Cada media octohoraria así calculada se asigna al día en que termina el período, es decir, el primer período de cálculo para un día cualquiera será el comprendido entre las 17:00 h del día anterior y la 1:00 h de dicho día; el último periodo de cálculo para un día cualquiera será el comprendido entre las 16:00 h y las 24:00 h de dicho día.

(3) Si los promedios no pueden determinarse a partir de una serie completa y consecutiva de datos anuales, los datos mínimos para poder comprobar el cumplimiento de los valores objetivos son: datos válidos para un año (valor objetivo para la protección de la salud humana) y datos válidos para tres años (valor objetivo para la protección de la vegetación).

(4) AOT40 [expresado en $(\mu\text{g m}^{-3}) \cdot \text{h}$] es la suma de las diferencias entre las concentraciones horarias superiores a los 80 $\mu\text{g m}^{-3}$ (=40 partes por mil millones) y 80 $\mu\text{g m}^{-3}$ a lo largo de un período dado utilizando únicamente los valores horarios medidos entre las 8:00 h y las 20:00 h, Hora de Europa Central (HEC), cada día.

(5) A efectos de la aplicación del artículo 25 del RD 102/2011 en relación con la elaboración del Planes de Acción a corto plazo, la superación del umbral se debe medir o predecir durante tres horas consecutivas.

En Europa, se están llevando a cabo diferentes estrategias para reducir las emisiones antropogénicas y naturales de precursores de ozono, con el objetivo de mejorar la calidad del aire (Gaudel et al., 2018). Según la Agencia Europea del Medio

Ambiente, desde el 1990 se han producido considerables reducciones de contaminantes precursores del ozono generados a partir de emisiones antropogénicas. En concreto, las emisiones antropogénicas de NO_x, COVs y CO en Europa en el año 2016 han disminuido aproximadamente un 40% en comparación con las del 1990 (European Environment Agency (EEA), 2018). Sin embargo, dado que las fuentes naturales, la química y el transporte de ozono y sus precursores son altamente sensibles al clima, la eficacia de tales medidas se verán moduladas por las variaciones climáticas o incluso por las condiciones climáticas desfavorables, lo que impone nuevos desafíos para la gestión de la calidad del ozono (Lu et al., 2019).

Una de las estrategias utilizadas para reducir la producción de ozono es analizar cuál de los precursores (NO_x y COVs) se encuentra como reactivo limitante. En la Figura 6 se muestra un diagrama de isopletas de ozono calculado en función de las concentraciones de NO_x y COVs. Esta representación suele denominarse enfoque de modelización cinético empírico (EKMA), donde las regiones limitadas por NO_x son típicas de zonas suburbanas y rurales, mientras que las regiones limitadas por COVs son típicas de las zonas urbanas altamente contaminadas (National Research Council, 1991).

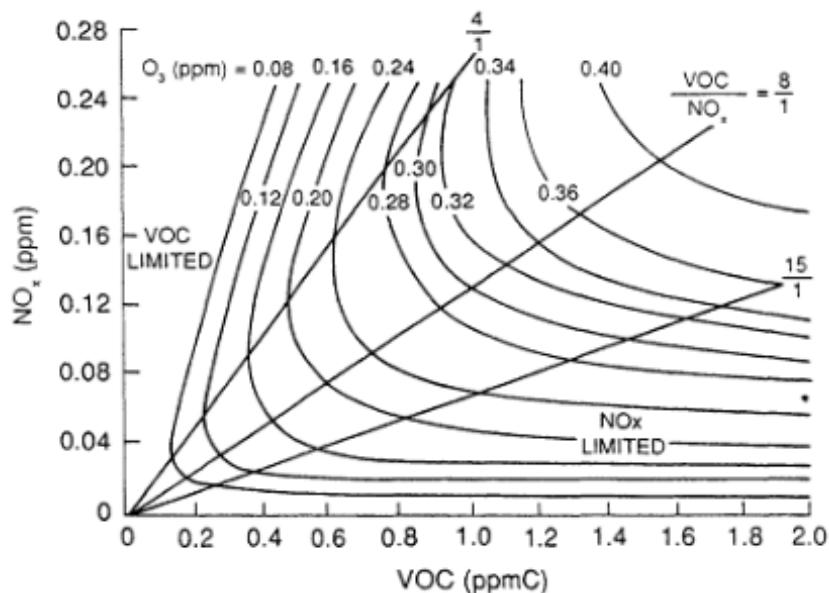


Figura 6. Diagrama de isopletas de ozono en función de las concentraciones medias de NO_x y COVs (National Research Council, 1991).

Observando la Figura 6 se pueden identificar dos regímenes con diferente sensibilidad. El régimen sensible a COVs (en el que las concentraciones de ozono están

principalmente limitadas por la cantidad de COVs disponible), corresponde a la zona situada en la parte superior izquierda del diagrama. En este régimen, la concentración de ozono disminuye con un aumento de la concentración de NOx y aumenta cuando aumentan la concentración de los COVs. Una de las razones para este comportamiento es que, aunque el NOx es fundamental para la producción de ozono, las altas concentraciones de NOx también pueden dar como resultado tasas elevadas de reacciones que destruyen las moléculas de radicales de las que depende el ciclo troposférico del ozono. Por otra parte, el régimen sensible a NOx (en el que las concentraciones de ozono están principalmente limitadas por la cantidad de NOx disponible), corresponde a la zona situada en la parte inferior derecha del diagrama. En este caso, para un valor fijo de COVs, una reducción de la concentración de NOx supone una disminución de la concentración de ozono y, sin embargo, la respuesta de ozono permanece constante cuando se disminuye la concentración de COVs (Colman, 2017). Normalmente en la atmósfera hay una sobreabundancia de hidrocarburos en relación con los óxidos de nitrógeno y, por lo tanto, la reducción de los COVs no se ve reflejada en una disminución efectiva de la producción de ozono troposférico. Por lo tanto, es habitual que el NOx actúe como reactivo limitante en la atmósfera, por lo que sólo actuando sobre éste se conseguirá una verdadera estrategia de reducción del ozono (Delgado, 2005).

3.3 Antecedentes analíticos para la determinación de ozono y dióxido de nitrógeno

En esta sección se van a describir los principales antecedentes analíticos para la determinación de ozono troposférico y de uno de sus principales precursores, como es el dióxido de nitrógeno. Se han desarrollado metodologías analíticas para ambos en la parte experimental de esta tesis.

En la literatura se han descrito metodologías muy variadas para la determinación de estos contaminantes, que comprenden las etapas de muestreo, pretratamiento, medida experimental de la señal analítica y procesamiento e interpretación de la señal. El muestreo se puede efectuar mediante diversos procedimientos activos mediante aspiración del aire ambiente, como la conducción

directa del aire al interior del instrumento de medida, y mediante sistemas activos y pasivos basados en la difusión y adsorción en soportes sólidos o absorción en líquidos. En cuanto a la medida de la señal analítica, se han descrito en la literatura diferentes técnicas, entre las que se encuentra la espectrofotometría UV-Vis, la quimioluminiscencia, la fluorescencia, las técnicas electroquímicas, o la cromatografía iónica (Bhangar et al., 2013; Helaleh et al., 2002; Miller, 1988; Pang et al., 2017; Plaisance et al., 2004). En la Figura 7 se resumen los principales métodos analíticos para la detección de ozono y dióxido de nitrógeno en el aire ambiente, cubriendo los más amplios rangos de costes y características de funcionamiento.

Existen también técnicas que pueden medir estos contaminantes directamente en el aire, sin muestreo. Este es el caso de los métodos de teledetección desde superficie, desde aeronaves o desde satélites. Entre estas técnicas destacan la espectrometría de absorción óptica diferencial (DOAS) (Brocco et al., 1997; Lee et al., 2012) y la espectrometría de absorción óptica diferencial de láser (DIAL) (Fredriksson and Hertz, 1984; Ismail and Browell, 2015). Se trata de métodos ópticos altamente especializados, lo que hace no estén disponibles para muchos laboratorios. Además, tienen elevados costes de adquisición y mantenimiento, y operan mediante procesos de calibración bastantes complejos que requieren personal muy especializado. La ventaja fundamental de estas técnicas es que permiten la obtención de mapas tridimensionales de concentración del contaminante en un rango de varios kilómetros de distancia. Este tipo de técnicas no se han discutido con más detalle en la presente memoria, puesto que no guardan relación directa con las metodologías desarrolladas en la parte experimental.

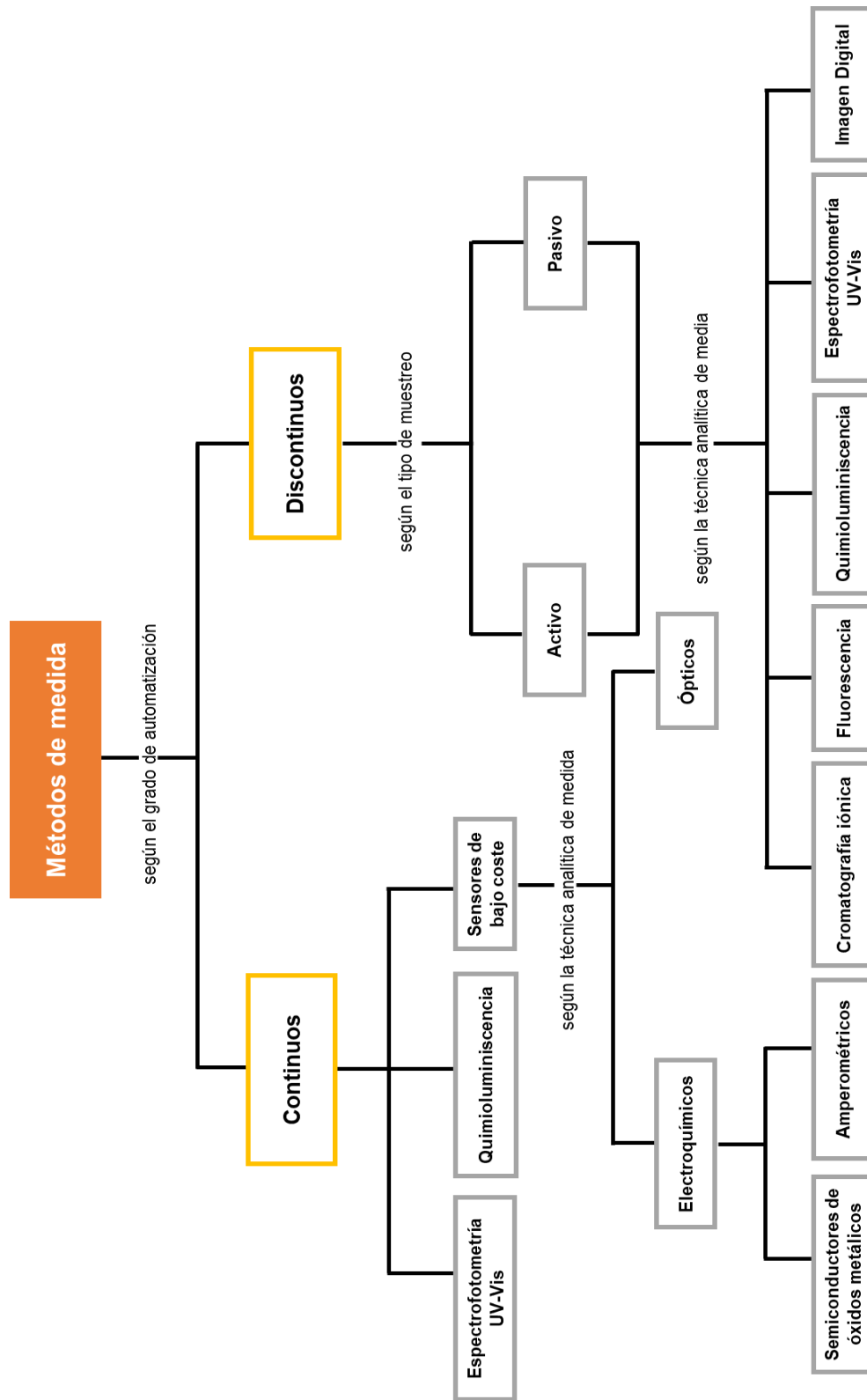


Figura 7. Esquema de los principales métodos de medida de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en el aire ambiente.

3.3.1 *Métodos continuos*

En los métodos continuos, el aire es aspirado continuamente y se mide la concentración del contaminante en tiempo real, registrándose las señales analíticas con una alta resolución temporal (típicamente cada pocos segundos).

Estos métodos continuos son los que se utilizan actualmente en los analizadores de referencia certificados instalados en las unidades de vigilancia de la calidad del aire que forman parte de las redes públicas y privadas en cumplimiento de las normativas de protección ambiental. Estos analizadores automáticos son relativamente grandes (aproximadamente del tamaño de un horno microondas doméstico), pesados (varios kg) y caros, con precios que oscilan entre 5.000 y 30.000 euros por equipo. Además, deben operar protegidos de la intemperie y del vandalismo en cabinas cerradas con temperatura regulada, del orden de 20 °C, y están sujetos a estrictas normas de mantenimiento y calibración. Todo ello para garantizar la calidad de los datos y la comparabilidad entre diferentes unidades y regiones (Castell et al., 2017). En consecuencia, las unidades de vigilancia de la calidad del aire se despliegan sobre el territorio de forma muy limitada, escogiendo lugares especialmente representativos que cubren extensas áreas geográficas y amplias poblaciones humanas. No es la situación ideal desde el punto de vista ambiental, pero es la única solución económicamente viable.

Una alternativa más económica son los sensores miniaturizados de bajo coste, que despiertan cada vez más interés en el ámbito de la investigación analítica sobre metodologías para la vigilancia de la contaminación atmosférica, como complemento de los métodos convencionales. Los costes de instalación y mantenimiento de los sensores de bajo coste son considerablemente inferiores y permiten mejorar la representatividad de las medidas mediante una mayor densidad espacial de las medidas (Spinelle et al., 2017). Sin embargo, las respuestas de estos dispositivos son sensibles a los cambios en las condiciones ambientales (temperatura y humedad) y a la presencia de otros contaminantes gaseosos interferentes (Rai et al., 2017), por lo que aún no se encuentran validados para su empleo rutinario en redes oficiales de vigilancia de la calidad del aire con fines regulatorios.

3.3.1.1 Espectrofotometría UV-Vis

➤ **Ozono troposférico**

La técnica analítica de referencia que recomienda la normativa europea sobre vigilancia de la calidad del aire para la determinación de ozono troposférico es la espectrofotometría UV-Vis (UNE-EN 14625, 2013). Este analizador de referencia se basa en la medición de la absorción de radiación UV por parte del ozono, que presenta un máximo a 253,7 nm (Felix et al., 2011). El aire es aspirado a una celda de absorción óptica donde se irradia con luz monocromática a 253,7 nm desde una lámpara de descarga de mercurio estabilizada a baja presión (Andersen et al., 2010). La radiación UV que pasa a través de la celda de absorción, se mide mediante un fotodiodo sensible o un detector fotomultiplicador y se convierte en una señal eléctrica que se puede medir. La interferencia de otros contaminantes como el mercurio elemental y algunos COVs, que absorben luz a la misma longitud de onda, puede ser eludida sustrayendo la señal de una muestra de aire de referencia en el que se ha eliminado el ozono mediante conversión catalítica. La diferencia entre las dos será proporcional al contenido de ozono en el aire. Este tipo de analizadores permiten detectar 1 ppb (v/v) de ozono en el aire ambiente, con un tiempo de respuesta del orden de 10-20 s (Williams et al., 2006).

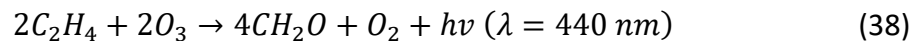
➤ **Dióxido de nitrógeno**

Recientemente se ha desarrollado un método instrumental basado en la espectrofotometría UV-Vis para medir NO₂ y NO en el aire ambiente. Para ello, se ha utilizado un fotómetro modular plegado con un banco óptico compuesto por celdas de detección tubulares y módulos de espejos. Los módulos de espejos permiten que el aire de la muestra fluya a través de ellos y que entre en la celda de detección posterior. Este sistema óptico de detección permite aumentar la longitud del trayecto y, por lo tanto, la sensibilidad de la medición. El NO₂ se mide por absorción directa a 405 nm, mientras que el NO se mide mediante la adición de ozono para convertir el NO en NO₂ (Birks et al., 2018).

3.3.1.2 Quimioluminiscencia

➤ **Ozono troposférico**

Los analizadores basados en la quimioluminiscencia del ozono al reaccionar con un agente químico son muy sensibles, pero exigen un control estricto de los caudales de muestra. La muestra y el reactivo se introducen en una celda donde se mezclan, reaccionan químicamente y emiten radiación que se mide en el detector. El método analítico más común para la medición de ozono se basa en su reacción quimioluminiscente con etileno en exceso:



Cuando el ozono y el etileno reaccionan, se forman productos electrónicamente excitados que generan quimioluminiscencia. Algunas dificultades experimentales derivadas del empleo del etileno son el peso de las botellas de gas comprimido, los riesgos potenciales de incendio, su toxicidad y la dependencia de la concentración de oxígeno en la muestra (Jiménez et al., 1997).

Otro método quimioluminiscente empleado con frecuencia es la reacción en fase gas entre el NO y el O₃ (Ec. 4). El NO₂* formado emite fotones entre 600-2800 nm cuando vuelve a su estado fundamental. Esta energía emitida, detectada por el fotomultiplicador, es proporcional a la concentración de ozono (Ec. 39).



La principal ventaja que presenta este método es su alta sensibilidad, mayor que la del sistema etileno-ozono (Gao and Jaffe, 2017). Otra ventaja es la respuesta rápida; en efecto, utilizando una relación de mezcla del 10 % de NO a una presión total de 10 mbar, la reacción se completa en unos pocos milisegundos; y la última ventaja es su alta especificidad, ya que sólo el vapor de agua puede producir una pequeña interferencia negativa (Jiménez et al., 1997). A pesar de estas ventajas, el sistema requiere igualmente de cilindros de gas comprimido, lo que restringe la portabilidad del equipo. Además, este instrumento contamina el aire con NO, si bien las cantidades emitidas son minúsculas, prácticamente despreciables cuando se emplea en aire ambiente (Ray et al., 1986).

La dificultad en el manejo de gases reactivos ha hecho que la quimioluminiscencia en fase húmeda (reacción gas-líquido) o en fase seca (reacción gas-sólido, donde el compuesto orgánico es adsorbido sobre un soporte sólido), sean soluciones atractivas para la determinación de ozono. En la literatura se han descrito varios compuestos orgánicos que son reactivos quimioluminiscentes para el ozono, como la rodamina- β , eosina-Y, luminol y cumarina (Zahn et al., 2012). Muchos de los métodos desarrollados no permiten la monitorización continua de ozono debido al consumo del compuesto orgánico durante la medición (discutidos en la Sección 3.3.2). Sin embargo, existen otros métodos que permiten la renovación continua del reactivo, como es el caso del analizador de quimioluminiscencia desarrollado por Eipel et al. (2003). En este trabajo se han explorado dos composiciones diferentes para la alimentación de la solución reactiva. En el primer caso, se mide la quimioluminiscencia en una gota colgante que se renueva continuamente en la corriente de gas analizada y, en el segundo caso, en una película delgada de reactivo que se renueva continuamente en una superficie lisa de vidrio. Zahn et al. (2012) ha desarrollado un nuevo analizador de quimioluminiscencia que utiliza discos sensores comerciales fabricados a partir de una emulsión de cumarina-47, ácido gálico, metanol y agente de impregnación de silicio. Estos discos muestran una alta sensibilidad, pero una durabilidad limitada (aproximadamente 150 h) y, además, requieren de una activación inicial con dosis de ozono de 100-150 ppb h⁻¹.

➤ Dióxido de nitrógeno

La quimioluminiscencia es la técnica analítica de referencia utilizada en las unidades de vigilancia de la calidad del aire ambiente para la medida de la concentración de óxidos de nitrógeno (UNE-EN 14211, 2013). Esta técnica analítica tiene la ventaja adicional de medir NO_x (NO + NO₂), NO y NO₂. El principio de medida es el mismo que en el caso del método quimioluminiscente descrito para el ozono troposférico. Para medir NO y NO₂ mediante esta técnica, se dispone de un doble sistema de entrada. Para medir NO, el aire pasa directamente a reaccionar con el O₃ y se mide la emisión quimioluminiscente a una longitud de onda de 1200 nm. Para medir el NO_x, se hace pasar la muestra de aire por un convertidor catalítico donde el NO₂ se reduce a NO, seguido de la detección quimioluminiscente del NO₂ producido a partir de la reacción

del NO con el O₃. La concentración de NO₂ puede determinarse cuantitativamente mediante la diferencia de las dos señales anteriores, es decir, la diferencia entre ambas concentraciones. El límite de detección de esta técnica analítica es de 0,5 ppb (Suzuki et al., 2011), suficiente para medir las concentraciones usuales de óxidos de nitrógeno en el aire ambiente. Los convertidores catalíticos más utilizados son los de óxido de molibdeno, aunque también se dispone de otros tipos, como los convertidores fotolíticos que utilizan luz UV para reducir el NO₂. Uno de los principales inconvenientes de los equipos equipados con un convertidor de óxido de molibdeno es la reducción de otras especies que contienen nitrógeno en la atmósfera, como el PAN y HNO₃, también pueden descomponerse para producir NO (Dunlea et al., 2007; Steinbacher et al., 2007). Aunque las concentraciones atmosféricas de estas posibles interferencias son generalmente bajas en relación con el NO₂ y, por lo tanto, pueden obtenerse concentraciones suficientemente exactas de NO₂ (Dunlea et al., 2007).

3.3.1.3 *Sensores de bajo coste*

Las unidades de vigilancia de la calidad del aire en la Unión Europea se instalan para cumplir la Directiva 2008/50/CE de calidad del aire, que define el número mínimos de estaciones fijas, en función de los niveles de contaminación del aire, la población expuesta y el área de cobertura (Rai et al., 2017). Sin embargo, como ya se ha indicado, la densidad superficial de unidades en estas redes es relativamente escasa, por lo que sus datos resultan a menudo insuficientes para investigaciones específicas como los estudios de exposición personal o el mapeo de la distribución espacial de la concentración de contaminantes en ciudades grandes y complejas, donde la heterogeneidad ambiental es alta. Como consecuencia, la mayoría de las ciudades no cuenta con el número ideal de unidades de vigilancia de la calidad del aire, e incluso algunas regiones subdesarrolladas, no disponen de ellas en absoluto (Castell et al., 2017). Por estas razones, actualmente hay una demanda creciente de tecnologías alternativas de fácil manejo, bajo coste, robustas y rápidas que faciliten el análisis in-situ.

En este sentido, el creciente aumento de la disponibilidad comercial de microsensores está dando lugar a una nueva generación de herramientas de control de la calidad del aire de bajo coste, como complemento a los métodos convencionales

(Piedrahita et al., 2014; Spinelle et al., 2017). Este tipo de sensores son ya de uso habitual en ambientes industriales con fines de protección de los trabajadores, donde los niveles a medir son relativamente elevados. En los últimos años se están desarrollando también diferentes tipos de sensores de bajo coste para medidas de inmisión de contaminantes atmosféricos en el aire ambiente, donde los niveles son mucho más bajos, cuyas características principales son las siguientes:

- Bajo coste de adquisición y mantenimiento.
- Pequeño tamaño y bajo peso, que permite transportarlos cómodamente y disimularlos en el entorno.
- Proporcionan datos en tiempo real con alta resolución espacio-temporal.
- Manejo sencillo por cualquier usuario sin necesidad de conocimientos técnicos.
- Algunos son totalmente autónomos gracias a baterías recargables o gracias a pequeñas placas solares.
- La descarga de los datos se realiza de manera sencilla, ya sea a través de una tarjeta micro SD o a través de una red WiFi.

Todos estos atributos ofrecen la oportunidad de crear nuevas aplicaciones de control de la calidad del aire, ofreciendo una mayor disponibilidad y accesibilidad de los datos (Karagulian et al., 2019; Rai et al., 2017; Snyder et al., 2013; Thompson, 2016).

Los sensores de bajo coste suelen ir integrados con otros componentes adicionales en el interior de una caja protegidos por una carcasa formando una plataforma de sensores de bajo coste. Entre los componentes adicionales más comunes se encuentran los componentes del hardware para la amplificación de la señal, la conversión de la señal analógica a la digital, el sistema de alimentación y el sistema de muestreo (bomba de aspiración o entrada pasiva), y los componentes del software para el procesamiento, el almacenamiento local y la capacidad de transmisión de los datos. Estos componentes auxiliares son necesarios para crear un sistema de detección autónomo. Muchas plataformas de sensores comerciales combinan múltiples sensores de contaminantes del aire junto con sensores de parámetros meteorológicos, como la temperatura o la humedad (Lung et al., 2018). La mayoría de los sensores de bajo coste desarrollados para la medición de ozono y dióxido de nitrógeno se basan en dos

principios de medida: los que dependen de las interacciones entre el material de detección (célula amperométrica u óxido metálico semiconductor) y el componente en fase gaseosa, y los que miden la absorción de la luz en las longitudes de onda visibles (en el caso del ozono) (Snyder et al., 2013).

➤ **Sensores amperométricos**

El mecanismo de los sensores amperométricos se basa en reacciones de oxidación-reducción que ocurren dentro del sensor entre el contaminante gaseoso y un electrolito. Estas reacciones producen una corriente medible, que constituye la señal analítica, directamente proporcional a la concentración del gas detectado (Aleixandre and Gerboles, 2012).

En la Figura 8, se muestra la configuración típica de un sensor de gas amperométrico. Cada sensor contiene una célula electroquímica que está formada por tres electrodos separados por los llamados filtros humectantes. Estos filtros son separadores hidrofílicos que permiten el contacto iónico entre los electrodos al permitir el transporte electrolito por acción capilar. Los electrodos se denominan electrodo de trabajo, de referencia y contraelectrodo. El electrodo de trabajo es el lugar de reducción u oxidación de analito gaseoso. La carga electrónica generada por la reacción en la superficie del electrodo de trabajo se equilibra con una reacción en el llamado contraelectrodo, formando así un par redox de reacciones químicas (donde una especie se reduce y otra se oxida, es decir, hay una transferencia de electrones). Los sensores están diseñados de forma que la velocidad de difusión del analito hacia el electrodo del sensor es mucho más lenta que su velocidad de reacción en el electrodo. En consecuencia, la corriente emitida por el sensor es directamente proporcional a la concentración del analito. Durante el funcionamiento, el potencial en el electrodo de trabajo debe fijarse intrínsecamente con el uso del electrodo de referencia, que se mantiene a un potencial constante, mientras que el potencial del contraelectrodo no tiene un potencial fijo. En aire cero, el contraelectrodo tiene el mismo potencial que el electrodo de trabajo, pero en presencia del gas detectado cambia de potencial, ya que genera una corriente de equilibrio para compensar la corriente generada en el electrodo de trabajo (Mead et al., 2013).

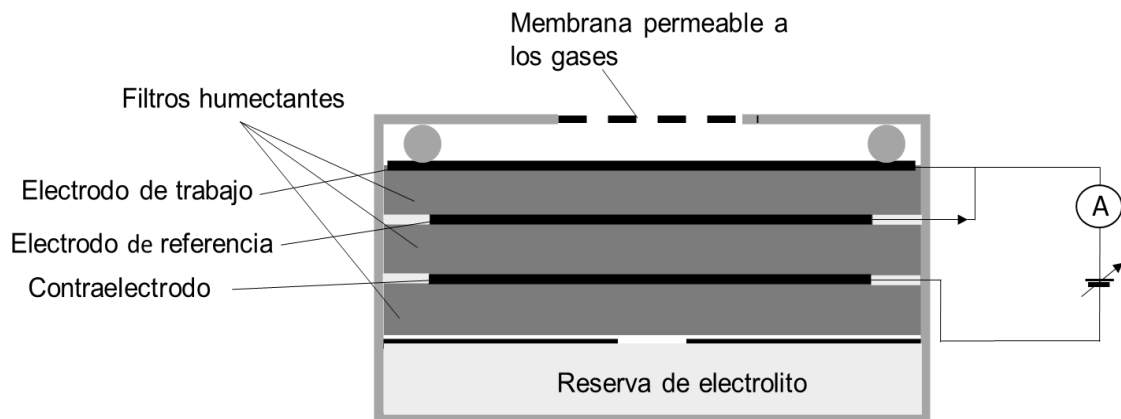


Figura 8. Estructura general de un sensor electroquímico amperométrico.

➤ **Sensores de óxido metálico semiconductor**

El mecanismo de detección de los sensores de óxido metálico semiconductor (MOS) implica generalmente dos funciones principales: receptor y transductor. La función receptora implica el reconocimiento del analito en la interfaz gas-sólido, que incluye un cambio electrónico en la superficie de los óxidos metálicos. La función transductora implica la transducción del fenómeno superficial en un cambio de resistencia eléctrica en los sensores, por lo que se trata de sensores conductimétricos (Dey, 2018).

El mecanismo de detección de gases más generalizado es el modelo de adsorción de oxígeno (Ji et al., 2019). A altas temperatura, el oxígeno se adsorbe en la superficie del MOS (Nazemi et al., 2019). El oxígeno adsorbido atrapa electrones de la banda de conducción de los semiconductores formando O_2^- (dominante a temperaturas de funcionamiento $< 147\text{ }^\circ\text{C}$) o las formas atómicas O^- (temperaturas entre $147 - 397\text{ }^\circ\text{C}$) o O^{2-} (temperaturas $> 397\text{ }^\circ\text{C}$) adsorbidas en la superficie del material semiconductor. La presencia de estos iones en la superficie de los granos de las partículas semiconductoras provoca un agotamiento de la capa límite de difusión (región de carga espacial), denominada barrera de Schottky, que altera la conductancia eléctrica del dispositivo (Thompson, 2016). Al introducir un gas reactivo (analito) este reacciona con el oxígeno superficial ionizado dando lugar a un cambio en el estado de equilibrio de la reacción. El cambio resultante afecta directamente a la cobertura de la superficie y a la capa de difusión y conduce a un cambio medible en la conductividad eléctrica en los materiales MOS. Esto es lo que se denomina función transductora (Dey, 2018). Por lo tanto, los fenómenos de interacción gas-sólido intervienen en la función receptora, mientras que

la microestructura del óxido determina la transducción del estímulo químico del aire en una señal eléctrica (Korotcenkov and Cho, 2017). En la Figura 9 se muestra las funciones del receptor y del transductor, así como sus propiedades fisicoquímicas y materiales del sensor de gas MOS.

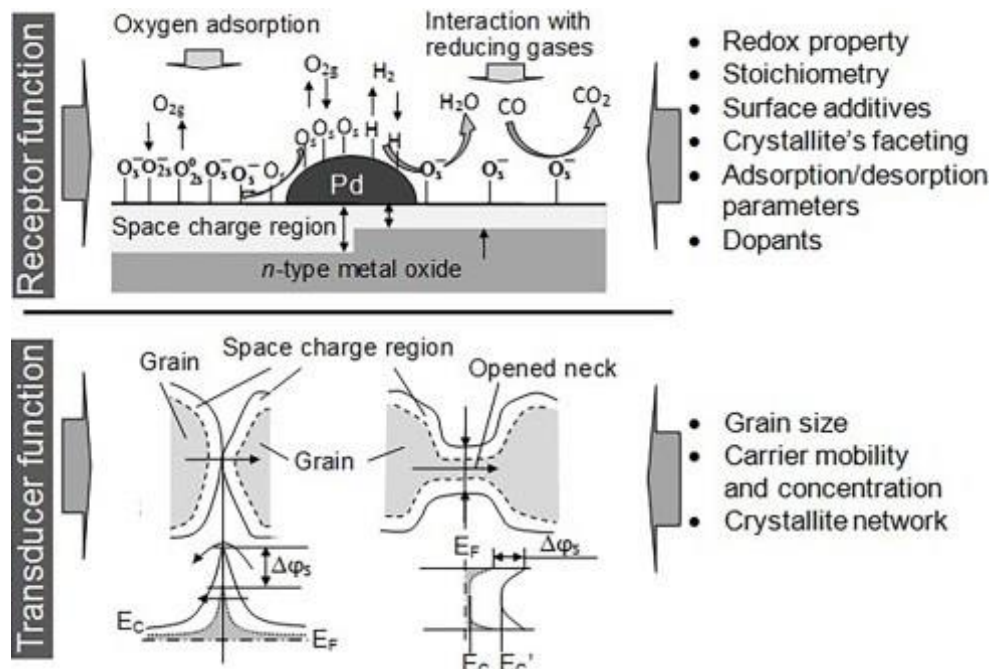


Figura 9. Funciones del receptor y transductor, así como sus propiedades fisicoquímicas y materiales que intervienen en los sensores de gas MOS (Dey, 2018).

En general, los sensores MOS se pueden clasificar en dos tipos: MOS de tipo-n, como los sensores basados en TiO_2 , ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , Fe_2O_3 , WO_3 , etc. Los MOS de tipo-p, como los sensores basados en CuO , NiO , Mn_3O_4 , Cr_2O_3 , etc. Los cambios resultantes en la resistencia son diferentes según los tipos de MOS utilizados (Nazemi et al., 2019). Un semiconductor tipo-n es aquel en el que la mayoría de los portadores de carga son electrones, y al interactuar con un gas reductor se produce un aumento de la conductividad. A la inversa, un gas oxidante sirve para vaciar la capa de detección de electrones portadores de carga, lo que provoca una disminución de la conductividad. Un semiconductor tipo-p es un material en el que los portadores mayoritarios de carga son los huecos, y se observa un aumento de la conductividad en presencia de un gas oxidante ya que aumenta el número de portadores de carga positiva (huecos). Por otro lado, en presencia de un reductor, se observa una disminución de la conductividad, donde la carga negativa introducida en el material reduce la concentración de portadores de carga positiva (huecos) (Fine et al., 2010).

➤ **Ópticos**

En la literatura también se ha descrito el desarrollo de un sensor portátil de ozono basado en la absorción de radiación UV (Sagona et al., 2018). Este sensor utiliza la misma técnica analítica que el analizador de referencia, cuyo principio de medida se ha descrito en la Sección 3.3.1.1.

3.3.1.3.1 Revisión de sensores de bajo coste empleados para la detección de ozono

En la bibliografía se encuentra una gran cantidad de estudios científicos basados en la medición de ozono troposférico utilizando sensores de bajo coste. Estos estudios abarcan desde mediciones en zonas urbanas y rurales (K. Elampari, 2010), mediciones en carreteras (Jallad and Espada-Jallad, 2012) y supervisión de la exposición personal (Cattaneo et al., 2010). Sin embargo, pocos trabajos se centran en la evaluación del rendimiento de los sensores en condiciones de campo.

Dentro de este contexto, esta sección recoge los principales trabajos científicos publicados recientemente (últimos siete años), basados en la evaluación de los sensores de bajo coste para la vigilancia de la calidad del aire por ozono troposférico.

➤ **Sensores amperométricos**

En la Tabla 2 se resumen las principales características de rendimiento de los sensores amperométricos de ozono. Mayoritariamente, la comunidad científica ha probado los modelos comerciales Alphasense, Citytech y Cairclip, en diferentes plataformas de sensores para la medición de ozono. Las diferentes plataformas de sensores han sido validadas en condiciones de campo frente a analizadores de referencia, obteniéndose correlaciones muy débiles para las plataformas ENEA/Air-Sensor box, CAM_11, AQE2 y SPEC ($R^2 = 0,13; 0,14; 0,14$ y $0,19$, respectivamente) (Borrego et al., 2016; Collier-Oxandale et al., 2020) y débiles para las plataformas ARISense, SentinAir y Vai. 1.11 ($R^2 = 0,39; 0,47$ y $0,49$, respectivamente) (Collier-Oxandale et al., 2020; Cross et al., 2017; Suriano et al., 2020), mientras que las plataformas SENSE, AQMesh y Cairpol mostraron un coeficiente de correlación moderado ($R^2 = 0,54; 0,66$ y $0,68$, respectivamente) con el analizador de referencia (Bauerová et al., 2020; Castell et al., 2017; Han et al., 2021). Sin embargo, las plataformas Vai. 1.15, α Sense, Citytech, LILI y Raptor, presentaron correlaciones fuertes ($R^2 = 0,73;$

0,83; 0,88; 0,88 y 0,89, respectivamente) (Bauerová et al., 2020; Collier-Oxandale et al., 2020; Pang et al., 2017; Shindler, 2021; Spinelle et al., 2015b).

En estos trabajos también se estudiaron las sensibilidades cruzadas de los sensores amperométricos de ozono frente a diferentes gases, siendo el NO₂ la principal interferencia gaseosa (Bauerová et al., 2020; Collier-Oxandale et al., 2020; Cross et al., 2017; Pang et al., 2017; Shindler, 2021; Spinelle et al., 2015a). También se observaron influencias de la temperatura (Castell et al., 2017; Cross et al., 2017; Han et al., 2021; Shindler, 2021; Spinelle et al., 2015a; Suriano et al., 2020) y la humedad relativa (Castell et al., 2017; Han et al., 2021; Pang et al., 2017; Spinelle et al., 2015a; Suriano et al., 2020) en la respuesta de algunos sensores amperométricos.

Tabla 2. Principales características de los sensores amperométricos de ozono.

Sensor/Fabricante	Modelo	Rango de medida (ppb)	Correlación con medidas de referencia (R^2)	LOD (ppb)	Interferencias	Referencia
Citytech	Citytech 3E1F	ND	0,88	2,7	NO ₂ , T, HR	(Spinelle et al., 2015b, 2015a)
Cambridge (CAM_11)	Alphasense O ₃ B4	0 - 5000	0,14	ND	ND	(Borrego et al., 2016)
ENE/Air-Sensor box	Alphasense O3B4	0 - 2000	0,13	ND	ND	(Borrego et al., 2016)
AQMesh	Alphasense O ₃ B4	0 - 200	0,66	1,8	T, HR	(Castell et al., 2017)
ARISense	Alphasense Ox-B431	ND	0,39	ND	NO ₂ , T	(Cross et al., 2017)
αSense	Alphasense Ox-B421	5 - 10000	0,83	5,0	NO ₂ , NO, HR	(Pang et al., 2017)
Raptor	Alphasense Ox-B431	ND	0,89	15	ND	(Ripoll et al., 2019)
Cairpol	Cairclip O ₃	0 - 250	0,68	20	NO ₂ , HR	(Bauerová et al., 2020)
SPEC Sensor (SPEC)	ND	ND	0,19	ND	NO ₂	(Collier-Oxandale et al., 2020)

Tabla 3. Principales características de los sensores amperométricos de ozono (continuación).

Sensor/Fabricante	Modelo	Rango de medida (ppb)	Correlación con medidas de referencia (R ²)	LOD (ppb)	Interferencias	Referencia
Vaisala AQT410 v.1.11 (Vai. 1.11)	ND	ND	0,49	ND	NO ₂	(Collier-Oxandale et al., 2020)
Vaisala AQT410 v.1.15 (Vai. 1.15)	ND	ND	0,73	ND	NO ₂	(Collier-Oxandale et al., 2020)
Air Quality Egg V2 (AQE2)	ND	ND	0,14	ND	NO ₂	(Collier-Oxandale et al., 2020)
SentinAir	Alphasense Ox-B431	ND	0,47	ND	T, HR	(Suriano et al., 2020)
SENSE	Alphasense Ox-B431	ND	0,54	ND	T, HR	(Han et al., 2021)
LILI	Alphasense Ox-A431	0 - 20000	0,88	ND	T, NO ₂	(Shindler, 2021)
No disponible (ND).						

➤ **Sensores MOS**

En la Tabla 3 se resumen las principales características de los sensores MOS de ozono probados en diferentes trabajos científicos. Los estudios realizados en condiciones reales de operación han informado de correlaciones moderadas ($R^2 = 0,62$) (Collier-Oxandale et al., 2020), fuertes (valores de R^2 oscilan entre 0,77 – 0,88) (Borrego et al., 2016; Collier-Oxandale et al., 2020; Ripoll et al., 2019) y muy fuertes (valores de $R^2 > 0,90$) (Collier-Oxandale et al., 2020; Moltchanov et al., 2015) entre los sensores MOS y los analizadores de referencia. Sólo Borrego et al. (2016) ha informado de un valor de R^2 muy bajo ($R^2 = 0,12$) para la plataforma AUTH-ISAG. Algunos de los sensores fueron probados en una cámara de exposición, obteniendo valores residuales bajos ($< 2,0$ y $< 3,1$ ppb) para las plataformas Unitec-IT y SGX-MiCS-OZ-47, respectivamente (Spinelle et al., 2016). Curiosamente, se obtuvo un valor residual alto de 13,3 ppb para la plataforma SGX-MiCS-2610 (Spinelle et al., 2016), que también resultó tener un mal rendimiento en el trabajo de Borrego et al. (2016). En general, los diferentes sensores de ozono basados en MOS tuvieron mejores correlaciones con las medidas de referencia que los sensores amperométricos.

Spinelle et al. (2016) estudiaron las sensibilidades cruzadas a diferentes contaminantes gaseosos, encontrando una mayor interferencia al NO_2 (SGX-MiCS-2610, SGX-MiCS-OZ-47 y Unitec-IT) y NO (SGX-MiCS-2610 y Unitec-IT). Sin embargo, Collier-Oxandale et al. (2020) no encontraron interferencia de NO_2 en los sensores de ozono basados en MOS. La respuesta de los sensores también se vio afectada significativamente por las condiciones ambientales, como la temperatura y la humedad relativa. Durante las pruebas en cámara, Spinelle et al. (2016) encontraron que las respuestas de los tres sensores disminuían notablemente frente a aumentos de temperatura y humedad relativa.

Tabla 3. Principales características de los sensores MOS de ozono.

Sensor/Fabricante	Modelo	Rango de medida (ppb)	Correlación con medidas de referencia (R ²)	LOD (ppb)	Interferencias	Referencia
Aeroqual SM50	OZU	0 - 150	0,94	1,0	ND	(Moltchanov et al., 2015)
AUTh-ISAG	MiCS-2610	10 - 1000	0,12	ND	ND	(Borrego et al., 2016)
NanoEnvi	MiCS-OZ-47	20 - 200	0,77	ND	ND	(Borrego et al., 2016)
SGX-Sensortech	MiCS-2610	ND	< 13,3 ^a	0,50	NO ₂ , NO, T, HR	(Spinelle et al., 2016)
SGX-Sensortech	MiCS-OZ-47	ND	< 3,1 ^a	1,5	NO ₂ , T, HR	(Spinelle et al., 2016)
Unitec-IT	O ₃ Sens3000	ND	< 2,0 ^a	2,3	NO ₂ , NO, T, HR	(Spinelle et al., 2016)
Captor	MiCS-2614	ND	0,88	20	ND	(Ripoll et al., 2019)
uHoo	ND	ND	0,62	ND	No afectado	(Collier-Oxandale et al., 2020)
Aeroqual S500 (S-500)	ND	ND	0,85	ND	No afectado	(Collier-Oxandale et al., 2020)

Tabla 3. Principales características de los sensores MOS de ozono (continuación).

Sensor/Fabricante	Modelo	Rango de medida (ppb)	Correlación con medidas de referencia (R ²)	LOD (ppb)	Interferencias	Referencia
Aeroqual AQY v0.5 (AQY)	ND	ND	0,96	ND	No afectado	(Collier-Oxandale et al., 2020)
Perkin Elmer (ELM)	ND	ND	0,94	ND	No afectado	(Collier-Oxandale et al., 2020)

^a Valor residual máximo frente a un analizador de referencia durante pruebas de laboratorio en una cámara. No disponible (ND).

➤ **Sensores ópticos**

En la bibliografía sólo se ha encontrado un sensor óptico de bajo coste para ozono que ha llegado comercializarse, el sensor 2B Technologies (modelo POM). Se trata de una versión miniaturizada y portátil del instrumento referencia utilizado en las unidades de vigilancia de la calidad del aire para la monitorización de ozono (Sagona et al., 2018). Este sensor ofrece un amplio rango de concentraciones (2-10000 ppb) y un bajo LOD (3 ppb) (McKercher et al., 2017). Además, presenta una fuerte correlación con el analizador de referencia ($R^2 = 1,0$) en condiciones de campo. La respuesta del sensor POM no se ha visto afectado por posibles interferencias debido a otros gases contaminantes, ni por cambios en los valores de temperatura y humedad relativa (Collier-Oxandale et al., 2020).

3.3.1.3.2 Revisión de los sensores de bajo coste empleados para la detección de dióxido de nitrógeno

Esta sección describe los principales trabajos científicos publicados en los últimos siete años, basados en la aplicación de sensores de bajo coste para la vigilancia de los niveles de dióxido de nitrógeno en el aire ambiente.

➤ **Sensores amperométricos**

En la Tabla 4 se muestran las características de rendimiento de los sensores amperométricos de dióxido de nitrógeno utilizados en diferentes trabajos científicos. En condiciones de campo, la correlación entre las respuestas del sensor y las mediciones de referencia fueron fuertes para las plataformas LILI, AQY, CAM_11 y ECN_Box_10 con un R^2 de 0,72; 0,77; 0,84 y 0,89, respectivamente (Borrego et al., 2016; Collier-Oxandale et al., 2020; Shindler, 2021). Se obtuvieron correlaciones moderadas para las plataformas Vai. 1.15, NanoEnvi y ARISense ($R^2 = 0,53$; 0,57 y 0,69, respectivamente) (Borrego et al., 2016; Collier-Oxandale et al., 2020; Cross et al., 2017), mientras que las plataformas SENSE, SentinAir, AQMesh y Cairpol obtuvieron una correlación débil ($R^2 = 0,35$; 0,38; 0,42 y 0,47, respectivamente) (Castell et al., 2017; Han et al., 2021; Spinelle et al., 2015b; Suriano et al., 2020), y la plataforma α Sense informó de una correlación muy débil ($R^2 = 0,23$) (Spinelle et al., 2015b). Se obtuvieron correlaciones no significativas ($R^2 < 0,09$) en las demás plataformas de sensores (Borrego et al., 2016;

Collier-Oxandale et al., 2020; Spinelle et al., 2015b). Algunos trabajos han estudiado la respuesta de un mismo modelo de sensor en tres plataformas diferentes bajo condiciones idénticas. Por ejemplo, Borrego et al. (2016) informaron de $R^2 = 0,06 - 0,84$ durante sus pruebas de campo para el modelo de sensor Alphasense NO₂-B4 en tres plataformas diferentes: ENEA/Air-Sensor box, NanoEnvi y CAM_11. La razón de estas disparidades en los valores de R^2 , podría encontrarse en el hecho de que las plataformas de sensores emplean diferentes algoritmos de procesamiento de las señales para convertir la respuesta bruta del sensor en la concentración de dióxido de nitrógeno. Otros autores, como Castell et al. (2017), probaron veinticuatro sensores Alphasense NO₂-B42F (utilizados en la plataforma AQMesh), e informaron de un R^2 que varía desde 0,04 a 0,42. Estos resultados muestran que, incluso con un mismo modelo de sensor y plataformas idénticas, se pueden obtener resultados drásticamente diferentes, lo que exige un cuidadoso control de calidad en el proceso de fabricación tanto de los sensores como de las plataformas.

Pocos trabajos informaron sobre el valor del LOD para los sensores amperométricos. Spinelle et al. (2015a), obtuvieron valores comprendidos entre 0,5 – 8,6 ppb para tres modelos de sensores diferentes. Castell et al. (2017), notificaron también un bajo LOD (2,7 ppb).

Los sensores amperométricos de dióxido de nitrógeno también se ven interferidos por otros contaminantes gaseosos y por las condiciones ambientales. Casi todos los sensores notificaron una sensibilidad cruzada extremadamente alta al ozono (Collier-Oxandale et al., 2020; Shindler, 2021; Spinelle et al., 2015a), a excepción de la plataforma Cairpol que obtuvo una interferencia bastante baja debido a que contenía un filtro químico de ozono a la entrada de la muestra (Spinelle et al., 2015a). Además, Spinelle et al. (2015a), informaron de que las interferencias por NO, CO₂ y NH₃ son bastante bajas. Las plataformas AQMesh y ARISense no informaron de ninguna sensibilidad cruzada al ozono, probablemente debido a la presencia de un filtro de ozono (Castell et al., 2017; Cross et al., 2017). La temperatura también afectó a la respuesta de los sensores amperométricos, aumentando la señal de los mismos cuando se producen incrementos de temperatura (Castell et al., 2017; Cross et al., 2017; Han et al., 2021; Shindler, 2021; Spinelle et al., 2015a; Suriano et al., 2020). El impacto de la

humedad en las respuestas de los sensores también fue observado en algunos estudios (Castell et al., 2017; Han et al., 2021; Spinelle et al., 2015a; Suriano et al., 2020).

Tabla 4. Principales características de los sensores amperométricos de dióxido de nitrógeno.

Sensor/Fabricante	Modelo	Rango de medida (ppb)	Correlación con medidas de referencia (R ²)	LOD (ppb)	Interferencias	Referencia
Citytech	NO ₂ _3E50	ND	0,00	0,5	O ₃ , NO, CO ₂ , NH ₃ , T, HR	(Spinelle et al., 2015b, 2015a)
αSense	Alphasense NO ₂ -B4	ND	0,23	8,6	O ₃ , NO, CO ₂ , NH ₃ , T, HR	(Spinelle et al., 2015b, 2015a)
CairPol	CairClip NO ₂	ND	0,47	0,9	O ₃ , NH ₃ , T, HR	(Spinelle et al., 2015b, 2015a)
Cambridge (CAM_11)	Alphasense NO ₂ -B4	0 - 20000	0,84	ND	ND	(Borrego et al., 2016)
ENE/Air-Sensor box	Alphasense NO ₂ -B4	0 - 20000	0,06	ND	ND	(Borrego et al., 2016)
NanoEnvi	Alphasense NO ₂ -B4	0 - 20000	0,57	ND	ND	(Borrego et al., 2016)
ECN_Box_10	Citytech3E50	0 - 1000	0,89	ND	ND	(Borrego et al., 2016)
AQMesh	Alphasense NO ₂ -B42F	0 - 200	0,42	2,7	T, HR	(Castell et al., 2017)
ARISense	Alphasense NO ₂ -B43F	ND	0,69	ND	T	(Cross et al., 2017)
Aeroqual AQY v0.5 (AQY)	ND	ND	0,77	ND	O ₃	(Collier-Oxandale et al., 2020)

Tabla 4. Principales características de los sensores amperométricos de dióxido de nitrógeno (continuación).

Sensor/Fabricante	Modelo	Rango de medida (ppb)	Correlación con medidas de referencia (R ²)	LOD (ppb)	Interferencias	Referencia
Air Qual. Egg V2 (AQE2)	ND	ND	0,02	ND	O ₃	(Collier-Oxandale et al., 2020)
SPEC Sensor (SPEC)	ND	ND	0,03	ND	O ₃	(Collier-Oxandale et al., 2020)
Vaisala AQT410 v.1.11 (Vai. 1.11)	ND	ND	0,08	ND	O ₃	(Collier-Oxandale et al., 2020)
Vaisala AQT410 v.1.15 (Vai. 1.15)	ND	ND	0,53	ND	O ₃	(Collier-Oxandale et al., 2020)
SentinAir	Alphasense NO ₂ -B43F	ND	0,38	ND	T, HR	(Suriano et al., 2020)
SENSE	Alphasense NO ₂ -B4	ND	0,35	ND	T, HR	(Han et al., 2021)
LILI	Alphasense NO ₂ -A43F	0 - 50000	0,72	ND	T, O ₃	(Shindler, 2021)
No disponible (ND).						

➤ Sensores MOS

En la Tabla 5 se muestran los sensores MOS de dióxido de nitrógeno probados en diferentes investigaciones científicas. Cabe destacar que en la bibliografía se han encontrado muy pocas referencias recientes que utilicen este tipo de sensores. Durante el despliegue de estos sensores en campo, Spinelle et al. (2015b) informaron de unos valores muy débiles de R^2 ($R^2 \sim 0,20$) entre las respuestas de las plataformas SGX-Sensotech (MiCs-2710 y MiCS-4514-NO₂) y las mediciones de referencia. Para obtener una mejor correlación, emplearon un modelo de regresión multivariante utilizando como variables adicionales las concentraciones de O₃ y NO, y los valores de temperatura. De esta forma, se logró mejorar significativamente los valores de R^2 a $\sim 0,80$. Collier-Oxandale et al. (2020) probaron las plataformas AQE1 y Unitec-IT en condiciones de campo, observando correlaciones débiles ($R^2 = 0,41$) y moderadas ($R^2 = 0,60$), respectivamente. Se obtuvieron correlaciones no significativas ($R^2 \leq 0,09$) para las plataformas ELM, AUTH-ISAG y Vito (Borrego et al., 2016, 2018; Collier-Oxandale et al., 2020). Para mejorar el rendimiento de la plataforma Vito, Borrego et al. (2018) emplearon inteligencia artificial, logrando obtener excelentes correlaciones ($R^2 = 0,85$).

Ningún estudio informó sobre el valor del LOD, las sensibilidades cruzadas o los efectos de la temperatura y la humedad relativa en las respuestas de los sensores MOS de dióxido de nitrógeno.

Tabla 5. Principales características de los sensores MOS de dióxido de nitrógeno.

Sensor/Fabricante	Modelo	Rango de medida (ppb)	Correlación con medidas de referencia (R ²)	LOD (ppb)	Interferencias	Referencia
SGX-Sensotech	MiCS-2710	ND	0,21	ND	ND	(Spinelle et al., 2015b)
SGX-Sensotech	MiCS-4514-NO ₂	ND	0,27	ND	ND	(Spinelle et al., 2015b)
AUTH-ISAG	MiCS-2710	50 - 5000	0,02	ND	ND	(Borrego et al., 2016)
Vito/EveryAware SB	MiCS-2710	50 - 1000	0,09	ND	ND	(Borrego et al., 2018)
Air Qual. Egg V1 (AQE1)	ND	ND	0,41	ND	ND	(Collier-Oxandale et al., 2020)
Perkin Elmer (ELM)	ND	ND	0,01	ND	ND	(Collier-Oxandale et al., 2020)
Unitec-IT	ND	ND	0,60	ND	ND	(Collier-Oxandale et al., 2020)
No disponible (ND).						

3.3.2 *Métodos discontinuos*

Los métodos discontinuos implican dos etapas, la captación en el punto de muestreo y el posterior análisis, en el terreno o en el laboratorio, utilizando una técnica adecuada. La etapa de muestreo de un determinado contaminante atmosférico es llevada a cabo habitualmente mediante la reacción con un reactivo químico específico que se encuentra en un soporte líquido o sólido. Después de su exposición durante un período de tiempo apropiado, que puede variar desde una hora hasta meses, el producto formado o el reactivo restante es analizado mediante métodos ópticos no destructivos, o puede extraerse para ser cuantificado con una técnica analítica adecuada. La etapa de muestreo puede realizarse mediante circulación forzada de la muestra (muestreo activo), o por difusión (muestreo pasivo).

3.3.2.1 *Muestreo activo*

Durante el muestreo activo se bombea un volumen de aire conocido a través de un medio de recogida durante un período de tiempo. Los muestreadores activos discontinuos tienen un coste relativamente más bajo que los métodos continuos, aunque una menor resolución temporal (por ejemplo, promedio horarios o diarios) y suelen exigir el análisis de la muestra después del período de muestreo.

A diferencia de los muestreadores pasivos, el muestreo activo es bastante independiente de parámetros meteorológicos, como la velocidad del viento. Además, un aumento del volumen de aire muestreado conduce a un incremento proporcional de la sensibilidad del método, por lo que pueden obtenerse mediciones con una mayor resolución temporal. Sin embargo, este tipo de equipos requieren de energía eléctrica para el funcionamiento de la bomba de muestreo, aparte de la disponibilidad de la propia bomba que es un equipo de coste relativamente elevado.

Se han utilizado diversas técnicas de muestreo activo para la extracción y preconcentración de contaminantes gaseosos en el aire ambiente, como los tubos absorbentes o denuders, los filtros impregnados y los borboteadores (también conocidos como impingers) (Filho et al., 2019).

3.3.2.1.1 Revisión de los principales métodos activos empleados para la determinación de ozono

En la Tabla 6 se resumen las características de los métodos activos desarrollados para la determinación de ozono troposférico en el aire ambiente. Cabe destacar que las referencias bibliográficas encontrados son escasas, dada la dominancia de los métodos continuos para esta aplicación.

La mayoría de los métodos activos desarrollados han utilizado como medio de recogida filtros impregnados con un sustrato químico (Felix et al., 2006, 2011; OSHA, 1995). Este sistema de preconcentración de ozono es fácil de preparar y transportar, pero requiere de procedimientos de extracción del analito y es incompatible con sustratos químicos volátiles (Filho et al., 2019). Otros estudios han utilizado tubos de borosilicato grabado (denuders) (Geyh et al., 1997, 1999). Estos tubos requieren de una preparación previa muy compleja, con varias etapas de limpieza con diferentes disolventes y tiempos de secado muy largos. Sin embargo, este medio de recogida permite una mayor superficie de contacto entre el sustrato químico y el ozono, lo que aumenta la eficacia del muestreo.

Como sustrato químico para la determinación indirecta de ozono se ha empleado el nitrito de sodio (Geyh et al., 1997, 1999; OSHA, 1995) y el índigo (Felix et al., 2006, 2011). De los dos reactivos, el nitrito de sodio resulta ser el más específico para la captura de ozono, al estar libre de posibles interferencias y proporcionar una alta sensibilidad (Helaleh et al., 2002). Los iones nitrito se oxidan en presencia de ozono, dando lugar a la formación de nitrato, siendo éste determinado posteriormente por cromatografía iónica. Esta reacción es más efectiva en medio alcalino e higroscópico. Por esta razón, se adicionó carbonato y glicerol (Koutrakis et al., 1993). Otros métodos activos se han basado en la reacción de ozono con índigo. En estos métodos, el ozono reacciona con el doble enlace olefínico de la molécula de índigo dando lugar a la formación de dos productos incoloros. De esta forma, es posible seguir la degradación del color inicial por espectrofotometría UV-Vis (Felix et al., 2006). Otro estudio se basó en la medición de la fluorescencia del ácido antranílico formado en la reacción entre el ozono y el índigo (Felix et al., 2011).

En los métodos activos se optimizan dos variables, el caudal y el tiempo de muestreo. Tiempos de muestreo cortos podrían ser insuficientes para la absorción del ozono a los niveles requeridos para la determinación en función del LOD de la técnica, mientras que tiempos muy largos podrían agotar la cantidad de sustrato químico. Por otra parte, los caudales muy elevados disminuyen el tiempo de contacto del ozono con el sustrato químico afectando a la eficacia de la reacción.

Tabla 6. Métodos de muestreo activo para la determinación de ozono en el aire ambiente.

Muestreador	Sustrato químico	Técnica analítica	Rango de medida (ppb)	Caudal de muestreo (mL min ⁻¹)	Tiempo de muestreo (min)	LOD (ppb)	Validación con medidas de referencia	Referencia
Filtro impregnado	NaNO ₂ + KCO ₃ + Glicerol	Cromatografía iónica	70 - 224	500	180	8	ND	(OSHA, 1995)
Denuder	NaNO ₂ + NaCO ₃ + Glicerol	Cromatografía iónica	20 - 220	65	60	10	R ² = 0,99	(Geyh et al., 1997)
Denuder	NaNO ₂ + NaCO ₃ + Glicerol	Cromatografía iónica	ND	65	60	10	Exactitud = 9 %	(Geyh et al., 1999)
Filtro impregnado	Índigo + Etilenglicol	Espectrofotometría UV-Vis	37 - 123	400	15	6	t-test pareado (95 %) p > 0,05	(Felix et al., 2006)
Filtro impregnado	Índigo + Etilenglicol	Fluorescencia	0 - 150	400	15	7	R ² = 0,98	(Felix et al., 2011)

No disponible (ND).

3.3.2.1.2 *Revisión de los principales métodos activos empleados para la determinación de dióxido de nitrógeno*

En la Tabla 7 se encuentran recogidos los antecedentes encontrados sobre la determinación de dióxido de nitrógeno en el aire ambiente utilizando métodos de muestreo activo.

Como se observa en la Tabla, el muestreo se realizó principalmente mediante el uso de borboteadores (impingers) (Filho et al., 2019; Goyal, 2003; Subba et al., 2016), denuders (Staimer et al., 2005) y columnas C-18 (Passaretti Filho et al., 2015; Ugucione et al., 2002). En los impingers, el dióxido de nitrógeno es recogido burbujeando aire a través de un tubo de dispersión en un medio líquido. Este sistema permite utilizar una gran variedad de sustancias reactivas para el muestreo de diferentes gases (Filho et al., 2019). Su principal inconveniente radica en el uso de un líquido como medio de recogida de la muestra, ya que resulta muy poco práctico para ser utilizado en condiciones de campo (Ugucione et al., 2002). Otros estudios han utilizado columnas de gel de sílice impregnadas con reactivos selectivos de dióxido de nitrógeno. La preparación y el uso de estas columnas es relativamente simple, son fáciles de manejar y pueden ser reutilizables, aunque también requieren de la extracción previa del analito antes del análisis (Passaretti Filho et al., 2015).

El sustrato químico más comúnmente utilizado para el muestreo de dióxido de nitrógeno es la trietanolamina (TEA), donde el dióxido de nitrógeno reacciona con TEA para formar iones nitrito (Passaretti Filho et al., 2015; Staimer et al., 2005; Ugucione et al., 2002). Otro sustrato menos común es una mezcla de hidróxido de sodio y arsenito de sodio, que al reaccionar con dióxido de nitrógeno forma también iones nitrito (Goyal, 2003). En ambos casos, los iones nitrito se determinaron por espectrofotometría UV-Vis utilizando el reactivo de Griess-Saltzman (mezcla de ácido sulfanílico y N-(1-naftil)-etilendiamina). Otros estudios han utilizado directamente el reactivo de Griess-Saltzman como sustrato selectivo de dióxido de nitrógeno (Filho et al., 2019; Subba et al., 2016). Estos métodos se basan en la formación de iones nitroso, que al reaccionar con el reactivo de Griess-Saltzman dan lugar a la formación de un colorante azoico.

Una alternativa novedosa a la técnica espectrofotométrica convencional es la utilización de dispositivos capaces de capturar imágenes digitales, que podrían ser

analizadas con ayuda de un ordenador externo, utilizando un software de procesamiento de imágenes, o por aplicaciones telefónicas. En este sentido, Passaretti et al. (2015) han desarrollado un método basado en la determinación de dióxido de nitrógeno mediante el análisis de imágenes digitales captadas con un escáner.

Tabla 7. Métodos de muestreo activo para la determinación de dióxido de nitrógeno en el aire ambiente.

Muestreador	Sustrato químico	Técnica analítica	Rango de medida (ppb)	Caudal de muestreo (mL min ⁻¹)	Tiempo de muestreo (min)	LOD (ppb)	Validación con medidas de referencia	Referencia
Impinger	NaOH + NaAsO ₂	Espectrofotometría UV-Vis	10 - 400	200	1440	ND	R ² = 0,82	(Goyal, 2003)
Columna de sílice C-18	TEA ^a + Etilenglicol + Acetona	Espectrofotometría UV-Vis	10 - 100	500	60	1	ND	(Ugucione et al., 2002)
Denuder	TEA	Espectrofotometría UV-Vis	26 - 178	100	1440	6	R ² = 0,99	(Staimer et al., 2005)
Columna de sílice C-18	TEA + Etilenglicol + Acetona	Análisis imagen digital	5 - 100	500	60	5	t-test pareado (95 %) p = 1,15	(Passaretti Filho et al., 2015)
Impinger	SAN ^b + NED ^c + Ácido acético	Espectrofotometría UV-Vis	10 - 1000	200	120	ND	t-test pareado (95 %) p > 0,05	(Subba et al., 2016)
Micro-impinger	SAN + NED	Espectrofotometría UV-Vis	8 - 86	50	30	8	t-test pareado (95 %) p = 0,45	(Filho et al., 2019)

^a Trietanolamina (TEA). ^b Ácido sulfanílico (SAN). ^c N-(1-naftil)-etilendiamina (NED). No disponible (ND).

3.3.2.2 Muestreo pasivo

En los muestreadores pasivo no se fuerza el aire a pasar al captador por medio de una bomba como sucede con los activos, sino que la captación tiene su fundamento en los fenómenos de difusión y permeación (Delgado-Saborit and Esteve-Cano, 2006).

En el interior del captador pasivo existe un volumen de aire donde se genera un gradiente de concentración, desde la parte externa del captador en contacto con el aire ambiente exterior, donde existe una determinada concentración ambiental del contaminante (que se pretende determinar), hasta la parte interna, donde se encuentra el sustrato químico, y que tiene una concentración nula del contaminante debido a su agotamiento por reacción con el sustrato. Este gradiente de concentración es la fuerza que mueve al contaminante por difusión a través del interior de captador hasta llegar al sustrato químico, Figura 10.

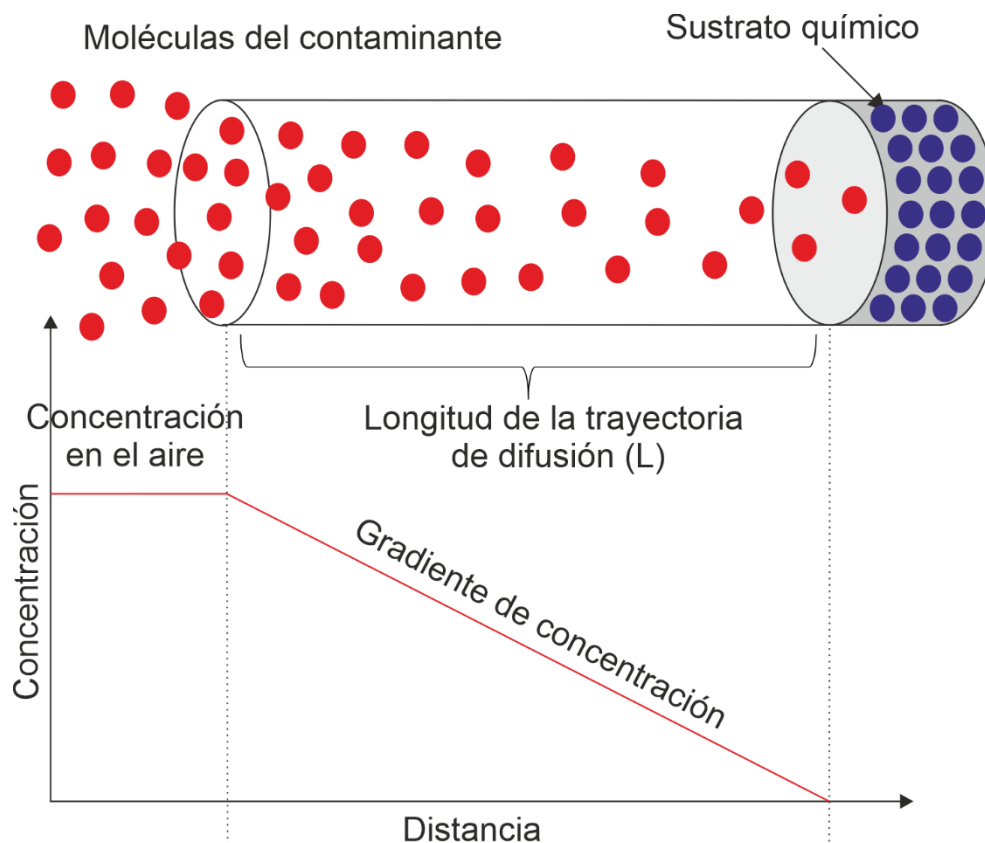


Figura 10. Principio de funcionamiento de un captador pasivo con configuración axial tipo tubo.

El mecanismo de los muestreadores pasivos para la captación de gases se basa en la primera Ley de difusión de Fick, suponiendo un estado estacionario y una dimensión espacial (Ec. 40):

$$F = -D \cdot \frac{dC}{dL} \quad (40)$$

donde F es el flujo de difusión del gas ($\mu\text{g m}^{-2} \text{min}^{-1}$), D es el coeficiente de difusión del contaminante en el aire ($\text{m}^2 \text{min}^{-1}$), C es la concentración del contaminante ($\mu\text{g m}^{-3}$) y L es el recorrido de difusión (m).

La cantidad de gas, Q (μg), que fluye a través de un área transversal determinada, a (m^2), del muestreador pasivo durante un tiempo determinado, t (min), viene expresada como (Ec. 41):

$$Q = F \cdot a \cdot t \quad (41)$$

sustituyendo el valor de F de la ecuación (40) obtenemos la siguiente expresión (Ec. 42):

$$Q = D \cdot \frac{C}{L} \cdot a \cdot t \quad (42)$$

El coeficiente de captación, S ($\text{m}^3 \text{min}^{-1}$), viene definido como (Ec. 43):

$$S = \frac{D \cdot a}{L} \quad (43)$$

Una vez diseñado el el captador pasivo, el área (a) y la longitud de la zona de difusión (L) son constantes. Además, el coeficiente de difusión (D) del contaminante en el aire también es fijo y, por lo tanto, el coeficiente de captación (S) debería ser constante.

Las ecuaciones (42) y (43) se utilizan para calcular la concentración ambiental del contaminante como se muestra en la ecuación (44):

$$C = \frac{Q}{S \cdot t} \quad (44)$$

Por lo tanto, conociendo el coeficiente de captación del muestreador pasivo (S), la cantidad de gas que se ha difundido a través del muestreador (Q) y el tiempo que ha estado expuesto al aire (t), se puede calcular la concentración media ambiental del contaminante en el aire ($\mu\text{g m}^{-3}$) durante el periodo muestreado (Delgado-Saborit and Esteve-Cano, 2006; Madruga et al., 2001).

La primera ley de difusión de Fick también es aplicable cuando la tasa de transferencia de masa del analito es controlada por permeación a través de una membrana (Górecki and Namienik, 2002). Sin embargo, la mayoría de los antecedentes bibliográficos relacionados con el muestreo pasivo de ozono y dióxido de nitrógeno utilizan captadores de tipo difusivo.

Las principales ventajas que ofrecen los captadores pasivos son: equipos de muestreo barato y funcionamiento sin necesidad de electricidad, además de la simplicidad y flexibilidad de despliegue y uso. La ausencia de requisitos estrictos de cualificación para el personal que instala y realiza el mantenimiento, reduce aún más los costes operativos de los trabajos de seguimiento de estos muestreadores. Por lo tanto, debido a estas características, este método es universal, y se pueden utilizar prácticamente en cualquier lugar, permitiendo el despliegue de un gran número de ellos para realizar estudios espaciales y temporales detallados (Khuriganova et al., 2019; Tang et al., 2001). Sin embargo, los muestreadores pasivos tienen tasas de muestreo más bajas que los métodos activos y suelen requerir de tiempos de muestreo relativamente más largos (Yu et al., 2008). Por consiguiente, los muestreadores pasivos proporcionan únicamente mediciones de concentración integradas a lo largo de un período de tiempo, como unas horas, días, o incluso semanas (Özden and Döğeroğlu, 2012).

A pesar de que el muestreo pasivo ha sido ampliamente utilizado y reconocido como una herramienta muy útil en la vigilancia de la calidad del aire, la fiabilidad de esta técnica en condiciones ambientales variables es siempre objeto de controversia entre la comunidad científica (Seethapathy et al., 2008). Estrictamente, la ley de difusión de Fick sólo se aplica en condiciones ideales, condiciones de estado estacionario, suponiendo que el sustrato químico es un sumidero perfecto, pero en la práctica puede haber desviaciones de las condiciones ideales. Por ejemplo, el coeficiente de captación teórico puede diferir del coeficiente de captación real, ya que este último depende de la geometría del captador y de las condiciones ambientales (Górecki and Namienik, 2002; Yu et al., 2008). La posible dependencia de los resultados de un gran número de factores es la razón por la que el Instituto Nacional de Seguridad y Salud de los Estados Unidos (NIOSH) acepta resultados con una precisión de $\pm 25\%$ y un sesgo de $\pm 10\%$ para las aplicaciones de muestreadores pasivos en el aire ambiente. Además, los captadores

pasivos deben de ser validados comparando su rendimiento con un muestreador activo de referencia realizando medidas en paralelo (Seethapathy et al., 2008). A continuación, se resumen los principales factores que afectan a los captadores pasivos de tipo difusivo:

➤ **Sustrato químico**

El rendimiento de un muestreador pasivo depende fundamentalmente de la selección y el uso de un reactivo químico que tenga una eficiencia de absorción elevada para el contaminante a medir. De esta forma, la presión de vapor residual del contaminante muestreado en la superficie del sustrato será despreciable en comparación con la concentración del contaminante en el aire ambiente, y la velocidad de captación será próxima a su valor ideal en estado estacionario. En el caso de que se utilice un reactivo químico con una capacidad de absorción débil, la presión de vapor residual no será próxima a cero, y por lo tanto el gradiente de concentración, que es la fuerza que mueve al contaminante por difusión en el interior del captador, será menor y el flujo del contaminante disminuirá con el tiempo de muestreo. Otro fenómeno que puede ocurrir es la difusión inversa. Esto sucede cuando después de un tiempo de muestreo, la concentración del contaminante en la superficie del sustrato químico es mayor que en el aire exterior y, por lo tanto, la difusión pase a ocurrir en sentido contrario (Brown, 2000).

➤ **Geometría del captador**

La geometría del captador pasivo es un aspecto clave que afecta al coeficiente de captación (Ec. 43), ya que reduciendo la longitud del trayecto de difusión (L) y/o aumentando la sección transversal del captador (a), se podría aumentar la velocidad de captación.

Los captadores pasivos se clasifican generalmente en tres diseños principales: tipo tubo, placa y radiales. Los captadores tipo tubo y tipo placa tienen una trayectoria de difusión unidimensional (también conocida como axial). El estilo tubo se caracteriza por una superficie de sección transversal relativamente pequeña y un largo recorrido de difusión, lo que resulta generalmente en coeficientes de captación relativamente bajos (EPA, 2014). Este tipo de captadores suelen ser tubos cilíndricos huecos orientados verticalmente. Una tapa en el extremo superior sostiene un papel de filtro o una rejilla de acero inoxidable en su lugar, que está recubierto con el absorbente. El extremo

inferior del tubo se deja abierto (Figura 11A), en el caso de muestreadores con un tubo de difusión largo (aproximadamente 7,1 cm), o se tapa con una membrana (Figura 11B), en el caso de tubos de difusión más pequeños (aproximadamente 3,5 cm) (Tang et al., 2001).

Los muestreadores tipo placa suelen estar compuestos por una pequeña cámara abierta por uno de sus extremos. Estos muestreadores presentan en su interior, de dentro hacia fuera, un filtro absorbente, una membrana de difusión y una tapa difusora (Figura 11C). También existen muestreadores pasivos tipo placa que presentan dos cámaras independientes. Cada cámara presenta un filtro de muestreo protegido con un par de mallas de acero inoxidable y en el extremo una tapa difusora (Figura 11 D). Estos captadores tienen una longitud de difusión más corta y un área de sección transversal mayor que los captadores tipo tubo, por lo que la velocidad de muestreo suele ser más elevada, aunque más variable, desviándose del coeficiente de captación teórico al estar más afectado por las turbulencias. Por esta razón, el extremo abierto de la placa debe cubrirse con una cubierta perforada o un plástico poroso para minimizar la captación por advección (Yu et al., 2008).

Los muestreadores de tipo radial se componen de un cartucho cilíndrico, donde se recoge el sustrato químico, instalado coaxialmente dentro de un cuerpo cilíndrico difusor (Figura 11E), que minimiza la sensibilidad del sistema a la velocidad del viento y turbulencias (Delgado-Saborit and Esteve-Cano, 2006). Este tipo de captadores presentan una mayor superficie de difusión con una corta trayectoria difusiva. Como resultado, los muestreadores radiales suelen presentar un mayor coeficiente de captación en comparación con los muestreadores de diseño axial (EPA, 2014).

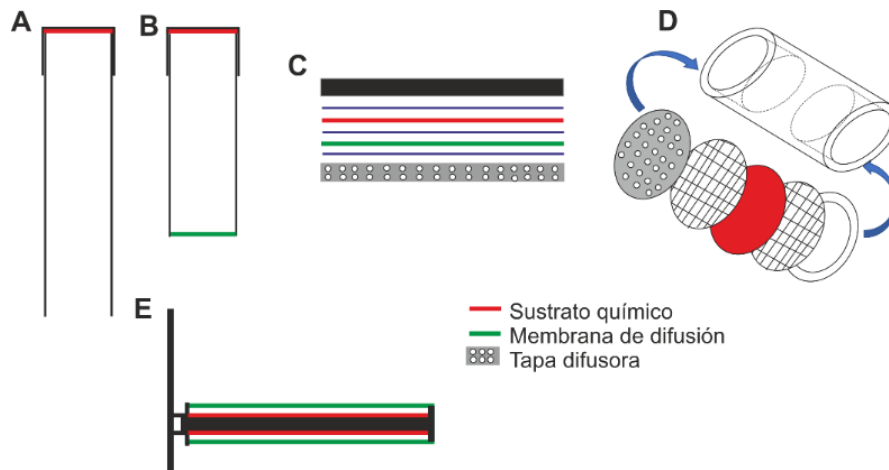


Figura 11. Ejemplos de diferentes configuraciones de muestreadores pasivos: (A) tubo de difusión con extremo abierto; (B) tubo de difusión con membrana de difusión en la apertura; (C) placa con membrana de difusión en la apertura; (D) placa de doble cámara con tapas difusoras en los extremos; (E) placa cilíndrica con membrana de difusión tubular.

➤ **Efecto de las condiciones ambientales**

• **Temperatura**

La temperatura también es un parámetro importante en el muestreo pasivo, especialmente porque los coeficientes de difusión molecular aumentan con la temperatura, por lo que se puede esperar mayores coeficientes de captación a medida que aumenta la temperatura. La teoría cinética de los gases predice que los coeficientes de difusión son proporcionales a $T^{3/2}$ (donde T es la temperatura absoluta). Por lo tanto, dentro de un rango de temperatura 5 – 35 °C, el coeficiente de difusión, y en consecuencia el coeficiente de captación debería cambiar aproximadamente un 16 %. Sin embargo, en la práctica, se observa una dependencia de la temperatura más débil, del orden de 0,2 % / 1 °C (Górecki and Namienik, 2002).

• **Humedad relativa**

La humedad es probablemente la variable más importante que afecta al rendimiento de los captadores pasivos. Una humedad elevada puede afectar a la capacidad de absorción de absorbentes hidrofílicos, como el carbón activo. Esto normalmente reducirá el tiempo de muestreo, puesto que aparece una concentración del contaminante en la superficie del absorbente que hace que el muestreo pase a ser no lineal. Una humedad elevada también puede alterar el comportamiento de absorción por la condensación en las paredes internas del captador (Brown, 2000). Sin embargo,

algunos sustratos químicos, como el TEA o el índigo, no funcionan cuantitativamente a bajas humedades (Šerevičienė and Paliulis, 2012).

- Velocidad del viento

El movimiento del aire ambiente y la orientación del muestreador (en relación con el flujo de aire exterior) pueden afectar al rendimiento de un captador pasivo ya que aportan un factor de transporte de tipo convectivo que puede influir en la longitud efectiva de la trayectoria de difusión. La longitud nominal de la trayectoria de difusión está definida por la geometría del captador y es la distancia entre la superficie del absorbente y la cara externa del captador. La longitud efectiva no es necesariamente la misma que la longitud nominal, y puede ser mayor o menor, dependiendo de la velocidad del viento (Brown, 2000).

Estudios realizados han demostrado que la alta velocidad del viento conduce a la reducción de la longitud efectiva de la trayectoria de difusión, aumentando a su vez el coeficiente de captación debido a la turbulencia inducida (Masey et al., 2017). El efecto del viento en los captadores pasivos puede minimizarse utilizando una carcasa protectora del viento (Varshney and Singh, 2003).

3.3.2.2.1 Revisión de los principales métodos pasivos empleados para la determinación de ozono

Generalmente, los métodos discontinuos más empleados para la determinación de ozono troposférico en el aire ambiente han sido los pasivos, recogidos en la Tabla 8.

Diferentes diseños de captadores pasivos han sido desarrollados, siendo los captadores difusivos tipo placa los más utilizados en los estudios de campo. Una alternativa interesante a los muestreadores pasivos difusivos convencionales es la microextracción en fase sólida (SPME). Esta técnica de muestreo ofrece muchas ventajas sobre los métodos tradicionales al combinar el muestreo, la preconcentración y la transferencia directa del analito al instrumento de medida (Khaled and Pawliszyn, 2000). Lee y Tsai (2008) han utilizado esta técnica de muestreo como captador pasivo para la determinación de ozono troposférico.

Para el muestreo pasivo de ozono se han utilizado varios sustratos químicos, como el 1,2-di-(4-piridil)etileno (DPE) (Buzica et al., 2008; Kara, 2020; Lee and Tsai, 2008; Plaisance et al., 2007), el nitrito (Bhangar et al., 2013; De Santis et al., 2003; Helaleh et al., 2002; Karthikeyan et al., 2007; Madruga et al., 2001; Özden and Döğeroğlu, 2012; Salem et al., 2009; Vardoulakis et al., 2009) y el índigo (Garcia et al., 2010, 2014). Sin embargo, sólo el DPE y el nitrito reaccionan específicamente con el ozono (Kara, 2020). El DPE reacciona con el ozono para formar un intermedio ozónido que al hidrolizarse forma un aldehído, que se puede determinar mediante espectrofotometría UV-Vis utilizando el método de la metil-benzoazolinona-hidrazona (MBTH) (Plaisance et al., 2007). Con el fin de aumentar la sensibilidad y selectividad, Lee y Tsai (2008) han empleado la técnica de derivatización con clorhidrato de o-2,3,4,5,6-(pentafluorobencil)hidroxilamina (PFBHA) para formar oximas, que luego se han analizado por cromatografía de gases.

Uno de los parámetros estimados en el muestreo pasivo es el coeficiente de captación. Generalmente, el coeficiente de captación ($S_{\text{teórico}}$) depende de las dimensiones del captador y el coeficiente de difusión de ozono. Sin embargo, la tasa de captación también depende de factores ambientales variables, como la temperatura, la humedad relativa y la velocidad del viento (Plaisance et al., 2007). Por esta razón, es importante estimar el coeficiente de captación experimental ($S_{\text{exp.}}$). Este se suele determinar relacionando la concentración de ozono medida por un analizador de referencia y la cantidad de ozono recogida en el captador pasivo.

Tabla 8. Métodos de muestreo pasivo para la determinación de ozono en el aire ambiente.

Captador pasivo	Sustrato químico	Técnica analítica	Coefficiente de captación ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)	Tiempo de muestreo	LOD (ppb)	Validación con medidas de referencia	Referencia
Tipo placa							
Captador Owaga	NaNO_2	Cromatografía iónica	18,1 ($S_{\text{exp.}}$)	15 días	ND	$R^2 = 0,94$	(Madruga et al., 2001)
Captador Yanagisawa	$\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Etilenglicol}$	Cromatografía iónica	7,20 ($S_{\text{exp.}}$)	7 días	0,10 para 7 días	$R^2 = 0,99$	(Helaleh et al., 2002)
Captador Owaga	NaNO_2	Cromatografía iónica	21,8 ($S_{\text{teórico}}$)	14 días	0,10 para 14 días	$U = 8,7 \%^a$	(Karthikeyan et al., 2007)
Captador Owaga	$\text{NaNO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{glicerol}$	Cromatografía iónica	21,8 ($S_{\text{teórico}}$)	14 días	0,50 para 14 días	$R^2 = 0,99$	(Salem et al., 2009)
Captador Garcia	Índigo	Espectrofotometría UV-Vis	89,1 ($S_{\text{teórico}}$)	8 h	3,8 para 8 h	$R^2 = 0,88$	(Garcia et al., 2010)
Captador Özden	$\text{NaNO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Etilenglicol}$	Cromatografía iónica	10,3 ($S_{\text{teórico}}$) 10,2 ($S_{\text{exp.}}$)	7 días	1,2 para 7 días	$R^2 = 0,84$	(Özden and Döğeroğlu, 2012)
Captador Owaga	NaNO_2	Cromatografía iónica	24,5 ($S_{\text{teórico}}$) 14,3 ($S_{\text{exp.}}$)	8 h	ND	$R^2 = 0,95$	(Bhangar et al., 2013)

Tabla 8. Métodos de muestreo pasivo para la determinación de ozono en el aire ambiente (continuación).

Captador pasivo	Sustrato químico	Técnica analítica	Coefficiente de captación (cm ³ min ⁻¹)	Tiempo de muestreo	LOD (ppb)	Validación con medidas de referencia	Referencia
Tipo placa							
Captador García	Índigo	Análisis imagen digital	89,1 (S _{teórico})	8 h	ND	t-test pareado (95 %) p = 1,74	(García et al., 2014)
Tipo tubo							
Captador Analyst	NaNO ₂ + Na ₂ CO ₃ + Etilenglicol	Cromatografía iónica	5,70 (S _{exp.})	1 mes	ND	R ² = 0,83	(De Santis et al., 2003)
Captador SPME ^b	PFBHA ^c + DPE ^d	Cromatografía de gases	0,0304 (S _{teórico}) 0,0066 (S _{exp.})	1 h	29 para 1 h	R = 0,98	(Lee and Tsai, 2008)
Captador Palmes	NaNO ₂ + K ₂ CO ₃	Cromatografía iónica	1,20 (S _{teórico})	1 mes	ND	R ² = 0,92	(Vardoulakis et al., 2009)
Captador Kara	DPE	Espectrofotometría UV-Vis	55,0 (S _{exp.})	8 h	2,7 para 8 h	R ² = 0,85	(Kara, 2020)
Tipo radial							
Captador Radiello	DPE	Espectrofotometría UV-Vis	80,0 (S _{teórico}) 81,5 (S _{exp.})	8 h	6,5 para 8 h	U = 27 % ^a	(Plaisance et al., 2007)
Captador Radiello	DPE	Espectrofotometría UV-Vis	80,0 (S _{teórico})	8 h	ND	U = 20 % ^a	(Buzica et al., 2008)

^a La incertidumbre expandida (al valor límite) fue estimada de acuerdo con la Guía Europea para la demostración de la equivalencia de los métodos de control del aire ambiente. ^b Microextracción en fase sólida (SPME). ^c Clorhidrato de o-2,3,4,5,6-(pentafluorobencil)hidroxilamina (PFBHA). ^d 1,2-di-(4-piridil)etileno (DPE). No disponible (ND).

3.3.2.2.2 *Revisión de los principales métodos pasivos empleados para la determinación de dióxido de nitrógeno*

Como en el caso del ozono, la mayoría de los métodos discontinuos desarrollados para la determinación de dióxido de nitrógeno se han basado en un muestreo pasivo. En la Tabla 9 se resumen los principales antecedentes.

Entre los sustratos químicos selectivos para dióxido de nitrógeno se han utilizado la trietanolamina (TEA) (de França Souza et al., 2021; Hagenbjörk-Gustafsson et al., 2002; J.C. Galloo, 2006; Martin et al., 2014; Sekine et al., 2008; Swaans et al., 2007; Vardoulakis et al., 2009; Varshney and Singh, 2003) y el NaI (Salem et al., 2009, 2011). Los iones yoduro en medio básico reaccionan con el dióxido de nitrógeno formando iones nitrito, que se determinaron por cromatografía iónica (Salem et al., 2009) o por espectrofotometría UV-Vis. Otro método espectrofotométrico se basó en la acidificación de los iones nitrito con HCl dando lugar a la formación de ácido peroxinitroso (agente oxidante), que se midió utilizando el ácido 2,2-azino-bis(3-etil benzotiazolina)-6-ácido sulfónico (ABTS) como agente colorante reductor (Salem et al., 2011).

Las técnicas analíticas utilizadas en el análisis de los métodos pasivos desarrollados no son aplicables para la cuantificación on-site de los niveles de dióxido de nitrógeno, debido a que la instrumentación no es portátil y necesita de fuente de energía para su uso. Por estas razones, la comunidad científica tiene un especial interés en el desarrollo de métodos que ofrezcan un bajo coste y tiempos de análisis cortos. En este sentido, França Souza et al. (2021) ha desarrollado recientemente un método pasivo que utiliza como sistema de detección la cámara de un smartphone.

Tabla 9. Métodos de muestreo pasivo para la determinación de dióxido de nitrógeno en el aire ambiente.

Captador pasivo	Sustrato químico	Técnica analítica	Coefficiente de captación (cm ³ min ⁻¹)	Tiempo de muestreo	LOD (ppb)	Validación con medidas de referencia	Referencia
Tipo placa							
Captador Willems	TEA ^a /Acetona	Espectrofotometría UV-Vis	46,0 (S _{exp.})	8 h	1,2 para 8 h	U = 24 % ^b	(Hagenbjörk-Gustafsson et al., 2002)
Captador IVL	NaI + NaOH/Metanol	Cromatografía iónica	22,4 (S _{teórico})	14 días	0,10 para 14 días	ND	(Salem et al., 2009)
Captador IVL	NaI + NaOH/Metanol	Espectrofotometría UV-Vis	22,4 (S _{teórico})	14 días	0,23 para 14 días	t-test pareado (95 %) p = 4,4	(Salem et al., 2011)
Captador Souza	TEA + Etilenglicol + Acetona	Análisis imagen digital	36,1 (S _{teórico})	24 h	9,0 para 24 h	t-test pareado (95 %) p > 0,05	(de França Souza et al., 2021)
Tipo tubo							
Captador Palmes	TEA	Espectrofotometría UV-Vis	1,20 (S _{teórico})	1 mes	ND	Exactitud = 10 %	(Varshney and Singh, 2003)
Captador Sekine	TEA/Acetona	Espectrofotometría UV-Vis	16,1 (S _{teórico}) 11,7 (S _{exp.})	24 h	3,2 para 24 h	U < 20 % ^b	(Sekine et al., 2008)
Captador Palmes	TEA	Espectrofotometría UV-Vis	1,20 (S _{teórico})	1 mes	ND	R ² = 0,87	(Vardoulakis et al., 2009)

Tabla 9. Métodos de muestreo pasivo para la determinación de dióxido de nitrógeno en el aire ambiente (continuación).

Captador pasivo	Sustrato químico	Técnica analítica	Coefficiente de captación ($\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)	Tiempo de muestreo	LOD (ppb)	Validación con medidas de referencia	Referencia
Tipo tubo							
Captador Palmes	TEA	Espectrofotometría UV-Vis	1,20 ($S_{\text{teórico}}$)	1 mes	ND	$R^2 = 0,97$	(Martin et al., 2014)
Tipo radial							
Captador EMD	TEA + Brij 35 ^c	Cromatografía iónica	60,0 ($S_{\text{exp.}}$)	24 h	5,8 para 1 h	$R^2 = 0,61$	(J.C. Galloo, 2006)
Captador Radiello	TEA	Cromatografía iónica	75,0 ($S_{\text{teórico}}$)	24 h	1,0 para 7 días	$U = 12 \%^b$	(Swaans et al., 2007)

^a Trietanolamina (TEA). ^b La incertidumbre expandida (al valor límite) fue estimada de acuerdo con la Guía Europea para la demostración de la equivalencia de los métodos de control del aire ambiente. ^c Polioxietileno dodecil éter (Brij 35). No disponible (ND).

3.4 Características de las técnicas de análisis empleadas en la tesis

En esta sección se describen las técnicas analíticas que se han empleado en esta tesis. Con respecto a la técnica voltamperométrica, se describen únicamente las principales características y aplicaciones más relevante en el campo medioambiental, puesto que se trata de una técnica analítica muy consolidada cuyos fundamentos son ampliamente conocidos. En cambio, se ha descrito con más detalle el análisis colorimétrico basado en el procesamiento de imágenes, puesto que se trata de una técnica más reciente que ha ido ganando interés en los últimos años.

3.4.1 *Voltamperometría sobre electrodos serigrafados*

Una parte importante de la actividad de investigación en Química Analítica se dedica al desarrollo de metodologías para el control en tiempo real de los niveles de contaminantes ambientales, como medio para evaluar la eficacia de las medidas preventivas y correctoras orientadas a la minimización de la presencia de sustancias tóxicas en el medioambiente. Los sistemas de detección en campo en tiempo real son muy deseables para la monitorización continua del medioambiente, con el fin de superar limitaciones como la recogida de muestras y el transporte a un laboratorio central, problemas asociados a los métodos analíticos comúnmente utilizados para los contaminantes ambientales (Hayat and Marty, 2014). En los últimos años muchos de los métodos desarrollados con este fin se han basado en el uso de técnicas electroquímicas debido a su alta sensibilidad y selectividad, amplio rango lineal, tiempos de análisis corto, bajo coste y potencial de miniaturización y portabilidad (Cesarino et al., 2011).

Entre las técnicas electroanalíticas, la voltamperometría es la técnica más utilizada para el análisis medioambiental. Así, se han utilizado métodos de reducción directa, como la voltamperometría de onda cuadrada (SWV) y la voltamperometría diferencial de pulso (DPV), para medir pesticidas en agua (Li et al., 2017). Sin embargo, para la mayoría de los metales traza, los métodos de reducción directa no son lo suficientemente sensibles y se requieren técnicas con un paso de preconcentración. En este caso, las técnicas de redisolución anódica (ASV) con varias modulaciones (normalmente diferencial de pulso (DP) u onda cuadrada (SW)) han sido las más utilizadas (Buffle, 2005). La mayoría de las configuraciones de medición

voltamperométrica emplean un sistema de tres electrodos: electrodo de trabajo (WE), electrodo de referencia (RE) y electrodo auxiliar (AE). Como es conocido, el WE se utiliza como electrodo principal para llevar a cabo las reacciones electroquímicas, mientras que el RE y el AE se utilizan para completar el circuito electrónico y para medir o controlar el potencial o la corriente que fluye en el sistema (Ahamed et al., 2021).

Como se ha indicado, uno de los principales retos de la Química Analítica se orienta al desarrollo de métodos que utilicen dispositivos miniaturizados y portátiles, de tal forma que respondan a la necesidad creciente de realizar análisis rápidos, y preferiblemente en condiciones de campo (on-site o in-situ) (Renedo et al., 2007). En este contexto, la electroquímica ha optado por la sustitución de la instrumentación tradicional por el uso de potenciostatos portátiles y de plataformas de electrodos sencillos y de bajo coste, como los electrodos serigrafados o impresos (SPEs) (García-Miranda Ferrari et al., 2021; Hayat and Marty, 2014).

Los SPEs son dispositivos fabricados con tintas sobre varios tipos de bases plásticas o cerámicas donde se serigrafía el electrodo de trabajo, el auxiliar y el de referencia. La composición de las tintas utilizadas para la impresión de los electrodos determina la selectividad y sensibilidad para cada análisis (Renedo et al., 2007). Estos dispositivos son baratos, portátiles, desechables, fáciles de producir en masa y muy versátiles (Ahamed et al., 2021; Li et al., 2012). La gran versatilidad que presentan los SPEs radica en la flexibilidad de sus geometrías y en las diferentes formas en las que se pueden modificar los electrodos para mejorar la selectividad y sensibilidad de las medidas. Se pueden comprar modificados o modificarse una vez fabricados mediante la deposición de diversas sustancias en la superficie de los electrodos, como metales nobles, nanopartículas inorgánicas, sustancias orgánicas, enzimas y otras biomoléculas, etc. Esto permite obtener electrodos altamente sensibles y selectivos (Hayat and Marty, 2014; Renedo et al., 2007).

Los SPEs se han empleado como herramienta para diseñar sensores electroquímicos portátiles y desechables para la monitorización medioambiental, como la detección de metales pesados y compuestos orgánicos en muestras líquidas, y en menor medida para contaminantes gaseosos. Así lo han demostrado las revisiones

bibliográficas realizadas por Li et al. (2012), Hayat y Marty (2014), Li et al. (2017), y más recientemente, por García-Miranda Ferrari et al. (2021).

En las revisiones anteriormente citadas, se han encontrado un gran número de trabajos que utilizan estos SPEs para la detección de metales pesados en diferentes matrices ambientales. Actualmente, el bismuto es uno de los materiales más estables y ecológicos que se utilizan para modificar los SPEs. Estos sensores se han empleado para la detección de Pb (II) y Cd (II) simultáneamente (Chen et al., 2013; Niu et al., 2016; Palomo-Marin et al., 2017) y para la detección de Zn (II) (Królícka and Bobrowski, 2016), utilizando en ambos casos SWASV. Para la detección de Hg (II) se suele utilizar electrodo impresos de oro (SPGE), debido a que su fuerte afinidad por el mercurio potencia el efecto de preconcentración (Hayat and Marty, 2014). Algunos investigadores han aplicado con éxito los SPGEs para la medición de Hg (II) mediante SWASV en muestras de agua (Bernalte et al., 2011; Cinti et al., 2016; Fernández et al., 2015).

Los fenoles son compuestos orgánicos ampliamente empleados en industrias químicas, petroquímica, farmacéutica, de plásticos y plaguicidas. Debido a su alta toxicidad e impacto en el medioambiente, la detección de estos compuestos es cada vez más crucial. Recientemente, diferentes sensores electroquímicos basados en SPEs se han utilizado para la monitorización in-situ de estos compuestos fenólicos. Entre estos sensores destacan, la utilización de SPEs modificados con moléculas biológicas (biosensores) para la detección de plaguicidas organofosforados (Arduini et al., 2013; Chen et al., 2015) y bisfenol A en muestras de agua (Kunene et al., 2020).

En la bibliografía existen muy pocas referencias sobre la aplicación de estos sensores para la detección de contaminantes gaseosos. Chou et al. (2010) desarrollaron ultramicroelectrodos serigrafiados de carbono de banda ancha modificados con nanopartículas de Pt y recubiertos de nafion para la detección de formaldehído gaseoso mediante SWV, mientras que Khadayate et al. (2007) han desarrollado un sensor de acetona basado en una película gruesa serigrafiada de WO₃. Morata et al. (2008) fabricaron un sensor serigrafiado para la detección de CO basado en un electrodo de trabajo de oro, y un contraelectrodo de manganito de lantano dopado con estroncio, empleando como electrolito zirconio estabilizado con itrio.

Como se ha indicado, muy pocos trabajos han utilizado SPEs para la determinación de contaminantes gaseosos. Esta tesis ha tenido como uno de sus objetivos explorar esta vía de trabajo, concretamente se ha llevado a cabo el desarrollo de un muestreador-detector voltamperométrico para ozono troposférico, utilizando SPEs, con potencial aplicabilidad para la monitorización descentralizada y de bajo coste, según se describe en la parte experimental.

3.4.2 *Colorimetría mediante análisis digital de imágenes*

Como es bien conocido, la investigación analítica ha desarrollado y utilizado infinidad de herramientas colorimétricas cualitativas, semicuantitativas, y totalmente cuantitativas para el análisis químico rutinario, por lo que podría dar la impresión de que se han explorado todas sus potencialidades. Sin embargo, los métodos colorimétricos han revitalizado recientemente su interés, principalmente gracias al desarrollo del concepto de miniaturización y análisis in-situ (Fernandes et al., 2020). La llegada de los sensores de imagen y el posterior desarrollo explosivo de la electrónica pusieron en mano de los usuarios finales numerosos dispositivos con capacidad de detección óptica. Sus características de sensibilidad, asequibilidad y portabilidad los hacen atractivos como potenciales herramientas analíticas para diferentes enfoques del análisis colorimétrico (Fermín Capitán-Vallvey et al., 2015).

En efecto, se utilizan ahora para este fin cámaras digitales (Lopez-Molinero et al., 2013; Pessoa et al., 2017), webcams (Tôrres et al., 2011), escáneres (Abderrahim et al., 2016; Medeiros de Moraes and de Lima, 2014; Passaretti Filho et al., 2015) o teléfonos inteligentes (Botelho et al., 2017; Choodum et al., 2014; Iqbal and Bjorklund, 2011; Iqbal and Eriksson, 2013; Masawat et al., 2015; Mathaweesansurn et al., 2017; Soares et al., 2017) que se han convertido en alternativas de bajo coste adecuadas para diferentes enfoques del análisis colorimétrico. Especialmente interesantes son los hoy ubicuos teléfonos llamados inteligentes (smartphones) ya que poseen sofisticados sensores ópticos con un potente software de procesamiento de imágenes, que combinan una gran capacidad de adquisición y procesamiento de datos en el mismo dispositivo, permitiendo el desarrollo de nuevas estrategias que pueden ser utilizadas incluso por personal no especializado en tecnologías analíticas (Rezazadeh et al., 2019).

Para entender el fundamento de esta técnica, es importante conocer los principales espacios de color, las herramientas de adquisición de imágenes y las aplicaciones existentes para el procesamiento y análisis de imágenes.

➤ **Espacios del color**

• **Modelo RGB**

El espacio de color RGB es el más común en los dispositivos de captura, ya que el sistema visual humano funciona de forma similar y, por ello, se utiliza como espacio de color inicial del que se obtienen las coordenadas de algunos otros espacios. El acrónimo RGB se refiere a las palabras inglesas red, green, blue (rojo, verde y azul), que son los tres componentes de color utilizados para definir completamente un color en este espacio de color (Fermín Capitán-Vallvey et al., 2015). La elección de estos colores deriva del Consorcio Internacional del Color, que ha definido el rango de 0 a 255 (formato de 8 bits) o de 0 a 1 (formato fraccionario), refiriéndose a estos como intensidades de canal. Los valores RGB se combinan para obtener los demás colores, y varían desde $[R = 255, G = 255 \text{ y } B = 255]$ para el blanco hasta $[R = 0, G = 0 \text{ y } B = 0]$ para el negro (Fernandes et al., 2020). Este espacio de color representa sólo una parte del espacio perceptivo de los seres humanos, es decir, el modelo RGB representa menos colores de los que podemos ver (Fan et al., 2021).

El RGB es un espacio de color dependiente del dispositivo y no estandarizado globalmente, ya que la respuesta del dispositivo a cada longitud de onda roja, verde y azul depende del fabricante. Aunque el espacio de color se ha intentado estandarizar, su elevada dependencia de la iluminancia impide su uso en algunas aplicaciones de alta resolución (Fermín Capitán-Vallvey et al., 2015).

• **Modelo CIE XYZ**

CIE XYZ es otro espacio de color en el que dos coordenadas definen la cromaticidad X y Z, y la tercera coordenada (Y) está definida por la luminancia. CIE XYZ es independiente del dispositivo empleado para la medición, pero depende de las matrices de conversión XYZ procesadas por el dispositivo (Fernandes et al., 2020). Este espacio de color fue diseñado para abarcar todos los colores que el sistema visual humano es capaz de ver. En este ámbito, suele utilizarse como espacio intermedio para

permitir las transformaciones entre el RGB y otros espacios de color (Fermín Capitán-Vallvey et al., 2015).

Este modelo se utiliza habitualmente en los espectrofotómetros y en los instrumentos analíticos digitales de color que proporcionan una radiación reflejada o transmitida de la muestra. Aunque se utiliza ampliamente en el análisis químico, no tiene uniformidad de color, lo que dificulta la comparación de dos colores (Fernandes et al., 2020).

- Modelo HSV

El modelo de color HSV es una transformación no lineal del espacio de color RGB. El HSV se describe a través de tres componentes: Hue (Tono), Saturation (Saturación) y Value (Valor). El tono se define como la longitud de onda dominante de la radiación espectral de un color y varía de 0° a 360°, la saturación es la intensidad del color y varía de 0 a 100 % y el valor es el brillo del color, que también varía de 0 a 100 % (Fernandes et al., 2020). Este modelo del color también se conoce como HSB (Tono, Saturación y Brillo) (Fan et al., 2021).

Al igual que el espacio de color CIE XYZ, el HSV no es uniforme y no es posible establecer diferencias entre los colores para poder compararlos. Sin embargo, la principal característica e interés de este espacio de color es la posibilidad de representar el tono (H) en un único parámetro, ya que se ha demostrado que el componente H es más robusto a las variaciones de la iluminación que podrían afectar a las mediciones (Fermín Capitán-Vallvey et al., 2015).

- Modelo CIELAB

Para finalizar, el espacio de color CIELAB también se utiliza para describir los colores mediante las coordenadas L^* , a^* y b^* . Estas coordenadas representan la luminosidad (L^*) que varía de 0 a 100, el cambio de color del rojo al verde (a^*) y del amarillo al azul (b^*) que varían de -120 a 120 (Fernandes et al., 2020). A diferencia de los espacios de color descritos anteriormente, este modelo permite obtener una percepción uniforme, lo que significa que un cambio mínimo en las coordenadas de cromaticidad produce un cambio igual en la percepción visual del color (Fermín Capitán-Vallvey et al., 2015). Esta ventaja es relevante en las reacciones colorimétricas que

producen colores a partir de compuestos diferentes. Este hecho permite evitar resultados falsos positivos causados por la reacción con interferentes presentes en la muestra (Fernandes et al., 2020).

El modelo CIELAB se suele utilizar frecuentemente para la caracterización del color de alimentos. Para ello, existen colorímetros comerciales que miden las coordenadas $L^*a^*b^*$ (Fan et al., 2021).

➤ **Herramientas de adquisición de imágenes**

Los principales dispositivos utilizados para capturar las imágenes son el escáner, la cámara digital, la cámara web y el smartphone. Estos equipos de adquisición captan el color a través de los sensores de imagen, cuantifican las líneas ópticas recibidas de los colores primarios (rojo, verde y azul), y completan la conversión y la salida de la señal óptica y la señal eléctrica. Estos sensores de imagen se clasifican en tres tipos: sensor de imagen de contacto (CSI), dispositivo de carga acoplada (CCD) y semiconductor de óxido metálico complementario (CMOS) (Fan et al., 2021). La mayoría de ellos incorporan un filtro, siendo el más común el filtro Bayer (filtro RGB), que consiste en una matriz óptica de filtros o elementos de colores alternados para detectar individualmente la crominancia (transparente a los componentes rojo y azul) y la luminancia (transparente al componente verde). A partir de estos datos, cada elemento de información (conocido como píxel) que constituye la imagen final tiene tres componentes de color diferentes obtenidos a partir del filtro Bayer. La imagen final y la información de color se obtienen entonces combinando estos tres canales, aunque la información de un solo canal puede extraerse fácilmente mediante el procesamiento de la imagen (Fermín Capitán-Vallvey et al., 2015).

Existen diferencias importantes entre los diferentes dispositivos de adquisición de la imagen. Los escáneres permiten capturar la imagen de una forma muy sencilla y directa, pero no son portátiles y necesitan un ordenador externo para procesar las imágenes. Las cámaras digital y web son dispositivos portátiles, pero al igual que los escáneres, necesitan un ordenador para el análisis de las imágenes. En cambio, los smartphones tienen una gran capacidad de procesamiento y permiten cuantificar la imagen al instante mediante la utilización de aplicaciones. Por lo tanto, los smartphones podrían considerarse el diseño más compacto y adecuado para ser utilizado como

instrumento colorimétrico portátil, debido a su alta calidad de imagen, rapidez de respuesta y amplio uso de aplicaciones de análisis de imágenes para obtener información in-situ (Fan et al., 2021; Fermín Capitán-Vallvey et al., 2015).

La captura de imágenes mediante un dispositivo digital es un proceso sencillo, aunque la dependencia del color de la luz constituye la mayor dificultad, obligando a controlar estrictamente la iluminación externa utilizada durante el procesamiento de adquisición (Fernandes et al., 2020). La mayoría de los espacios de color están condicionados por el uso de un iluminante específico como fuente de luz para las mediciones de color. En este sentido, es fundamental mantener el control de la iluminación para aumentar la precisión y exactitud del análisis colorimétrico. La Comisión Internacional de Iluminación ha establecido iluminantes estándar para definir diferentes condiciones de iluminación, siendo el iluminante D65 el más utilizado en las aplicaciones colorimétricas (Fermín Capitán-Vallvey et al., 2015).

Otro factor importante es la distancia focal que influye en el ángulo y la posición de la imagen a capturar. Estos parámetros deben ser optimizados para cada dispositivo, ya que afectan al reconocimiento del color en el sensor y, por lo tanto, a la señal obtenida de las imágenes capturadas (Fernandes et al., 2020).

Para resolver estos problemas, muchos investigadores han utilizado espacios cerrados de geometría definida para capturar las imágenes y de esta forma mantener constante la iluminación ambiental y la posición de captura de la imagen.

Además de los parámetros descritos anteriormente, también es importante evaluar la velocidad de obturación, el ISO y el balance de blancos. La velocidad de obturación es la relación entre la luminosidad obtenida por el canal y el tiempo de apertura del obturador. El ISO evalúa la sensibilidad del sensor a la luz, y el balance de blancos es una medida de la temperatura del color que pretende mantener los colores reales obtenidos al no corregir las zonas blancas/brillantes. Todos estos elementos son importantes de optimizar para conseguir imágenes precisas y reproducibles (Fernandes et al., 2020).

➤ **Procesamiento y análisis de imágenes**

El procesamiento y análisis de la imagen consiste en cuantificar el color mediante el uso de un software de análisis de imagen para convertir la información del color en una señal digital bajo un determinado espacio de color, con el fin de explorar la correlación entre la señal de la imagen digital cuantificada y la concentración del analito (Fan et al., 2021). Los programas de procesamiento de imágenes normalmente utilizados por los investigadores incluyen ImageJ, Adobe Photoshop, Matlab, Java, LabVIEW, Pantone Studio, Digital Colorimeter y Color Pilot, entre otros (Fermín Capitán-Vallvey et al., 2015). Si el detector de imagen forma parte de la cámara de un smartphone, el procesamiento se puede realizar utilizando aplicaciones gratuitas como Color Grab o Photometrix (Böck et al., 2020), que permiten obtener directamente los valores de los espacios de color sin necesidad de utilizar un software adicional (Fernandes et al., 2020). También se pueden diseñar aplicaciones personalizadas que permitan cuantificar directamente la concentración del analito. Así, se puede lograr un análisis rápido en condiciones de campo, que permita compartir los resultados en línea inmediatamente (Fan et al., 2021).

La mayoría de los softwares de procesamiento permiten obtener las coordenadas del espacio color RGB para cada uno de los píxeles de la imagen. Por lo tanto, se puede utilizar como señal analítica simplemente el valor promedio de los canales R, G, B de los píxeles de la imagen, o expresarse como una medida indirecta de la radiación absorbida (a partir de las reflexiones difusas) utilizando la Ley de Lambert-Beer, donde AE_R (Ec. 45), AE_G (Ec. 46) y AE_B (Ec. 47) son las absorbancias efectivas para el rojo, verde y azul, respectivamente (Fermín Capitán-Vallvey et al., 2015; Fernandes et al., 2020). Otro parámetro analítico descrito en la bibliografía es la distancia euclidiana ED (Ec. 48) (Abderrahim et al., 2016).

$$AE_R = -\text{Log} \left(\frac{R_s}{R_b} \right) \quad (45)$$

$$AE_G = -\text{Log} \left(\frac{G_s}{G_b} \right) \quad (46)$$

$$AE_B = -\text{Log} \left(\frac{B_s}{B_b} \right) \quad (47)$$

$$ED = \sqrt{(R_s - R_b)^2 + (G_s - G_b)^2 + (B_s - B_b)^2} \quad (48)$$

Donde R_s , G_s , B_s y R_b , G_b , B_b son los valores del color rojo, verde y azul de la muestra y del blanco, respectivamente.

En algunas ocasiones, la imagen RGB capturada puede procesarse convirtiendo primero la información a escala de grises. Para realizar esta conversión, existen muchos algoritmos en la bibliografía, siendo el más utilizado el de luminosidad I (Ec. 49). En este caso, los coeficientes aplicados para cada canal del espacio de color RGB se basan en la sensibilidad del ojo humano a los tres colores básicos del espacio de color RGB (Fermín Capitán-Vallvey et al., 2015; Passaretti Filho et al., 2015).

$$I = 0,3R + 0,59G + 0,11B \quad (49)$$

Otros trabajos no emplean todos los canales RGB, sino que utilizan el canal del color complementario del color reflejado (dos Santos et al., 2019; Pessoa et al., 2017); por ejemplo, Soares et al. (2017), utilizó como señal analítica el canal R debido a que el rojo es el color complementario del complejo yodo-almidón (complejo de color azul).

Con estas últimas conversiones, se consigue simplificar el análisis ya que sólo se tendría un único valor asociado a cada píxel de la imagen, en lugar de los tres valores proporcionados por el modelo de color RGB.

En los últimos años se observa un creciente número de publicaciones en el campo del análisis de la imagen digital, posiblemente debido a los extraordinarios avances tecnológicos de los smartphones (Rezazadeh et al., 2019), y a la introducción de métodos analíticos basados dispositivos microfluídicos en papel, que emplean fundamentalmente reacciones colorimétricas (Fernandes et al., 2020). Las revisiones bibliográficas realizadas por Fermín Capitán-Vallvey et al. (2015), Fernandes et al. (2020), y más recientemente, por Fan et al. (2021), demuestran la gran aplicabilidad que tienen estos dispositivos en el campo del análisis medioambiental.

Varios trabajos han investigado la detección de metales pesados, como Hg (II) (El Kaoutit et al., 2013; Firdaus et al., 2019), Pb (II) (Wongthanyakram and Masawat, 2019), Cu (II) (Kumar et al., 2020; Sun et al., 2018), As (III) y As (V) (Pena-Pereira et al., 2018), Fe (II) (Choodum et al., 2019) y Ni (II) (Sun et al., 2018), en muestras de agua mediante el análisis digital de la imagen. También se han desarrollado sensores colorimétricos para la detección de nitrito en muestras de agua, empleando diferentes

dispositivos de captura de la imagen, como scanner (Pena-Pereira et al., 2020), cámara digital (Shariati-Rad et al., 2016) y smartphone (Lopez-Ruiz et al., 2014; Pena-Pereira et al., 2020; Puangpila et al., 2018; Vidal et al., 2018).

La mayoría de los trabajos de investigación se han centrado en el análisis de analitos en matrices líquidas, pero muy pocos estudios han informado sobre la aplicación de estos dispositivos a la determinación de analitos gaseosos en el aire ambiente. Salcedo y Sevilla (2018), han aplicado la medición colorimétrica digital a la detección de Hg^0 utilizando el análisis de imágenes digitales captadas con la cámara de un smartphone. Feng et al. (2010), han desarrollado un método colorimétrico que utiliza películas poliméricas funcionalizadas con amina y dopadas con un indicador de pH para la detección rápida de formaldehído, empleando como equipo de medida un scanner. Garcia et al. (2014), desarrollaron un método colorimétrico para la detección de O_3 mediante la comparación visual con una escala de colores. Igualmente, dos métodos colorimétricos han sido aplicados para la determinación de NO_2 utilizando como equipo de detección un escáner (Passaretti Filho et al., 2015) y la cámara de un smartphone (de França Souza et al., 2021).

En esta tesis se han desarrollado metodologías basadas en el análisis de la imagen digital utilizando como dispositivo de medida la cámara de un smartphone, continuando estas líneas de trabajo que explotan la portabilidad y popularidad de los smartphone, el amplio uso de imágenes digitales y el desarrollo de aplicaciones para smartphones, que como se ha indicado ofrecen oportunidades atractivas para el desarrollo de metodologías rápidas, de bajo coste e in-situ para medir la contaminación ambiental.

3.5 Bibliografía

Abderrahim, M., Arribas, S.M., Condezo-Hoyos, L. (2016). A novel high-throughput image based rapid Folin-Ciocalteu assay for assessment of reducing capacity in foods. *Talanta* 152, 82–89.

Abellán, M.-B.L., Ortiz, A.G., Bermejo Bermejo, V., Alonso del Amo, R., Elvira Cozar, S., Rábago Juan-Aracil, I., García Vivanco, M. (2009). El ozono troposférico y sus efectos en la vegetación. Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino (MARM) y el Centro de Investigaciones, Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT).

Adame, J.A., Sole, J.G. (2013). Surface ozone variations at a rural area in the northeast of the Iberian Peninsula. *Atmos. Pollut. Res.* 4, 130–141.

Ahamed, A., Ge, L., Zhao, K., Veksha, A., Bobacka, J., Lisak, G. (2021). Environmental footprint of voltammetric sensors based on screen-printed electrodes: An assessment towards “green” sensor manufacturing. *Chemosphere* 278, 130462.

Ainsworth, E.A., Yendrek, C.R., Sitch, S., Collins, W.J., Emberson, L.D. (2012). The Effects of Tropospheric Ozone on Net Primary Productivity and Implications for Climate Change. *Annu. Rev. Plant Biol.* 63, 637–661.

Aleixandre, M., Gerboles, M. (2012). Review of small commercial sensors for indicative monitoring of ambient gas. *Chem. Eng. Trans.* 30, 169–174.

Amann, M., World Health Organization. Regional Office for Europe. (2008). Health risks of ozone from long-range transboundary air pollution. World Health Organization, Regional Office for Europe.

Andersen, P.C., Williford, C.J., Birks, J.W. (2010). Miniature personal ozone monitor based on UV absorbance. *Anal. Chem.* 82, 7924–7928.

Annel K. Greene, Z.B.G.-S. and A.C.S. (2012). Chemical and Physical Properties of Ozone, Ozone in Food Processing. Blackwell Publishing Ltd.

Arduini, F., Guidone, S., Amine, A., Palleschi, G., Moscone, D. (2013). Acetylcholinesterase biosensor based on self-assembled monolayer-modified gold-screen printed electrodes for organophosphorus insecticide detection. *Sensors*

Actuators B. Chem. 179, 201–208.

Asensi Fabado, M.A. (2007). Efectos del ozono troposférico sobre el cultivo de patata en Carcaixent (Valencia). Teis Doctoral, Universitat de Valencia.

Atkinson, R.W., Butland, B.K., Dimitroulopoulou, C., Heal, M.R., Stedman, J.R., Carslaw, N., Jarvis, D., Heaviside, C., Vardoulakis, S., Walton, H., Anderson, H.R. (2016). Long-term exposure to ambient ozone and mortality: A quantitative systematic review and meta-analysis of evidence from cohort studies. *BMJ Open* 6, 1–10.

Avino, P., Manigrasso, M. (2015). Ozone formation in relation with combustion processes in highly populated urban areas. *AIMS Environ. Sci.* 2, 764–781.

Baird, C. (2001). *Química Ambiental, Segunda. ed.* Reverté, Barcelona.

Baird, C., Cann, M. (2014). *Química ambiental, Quinta. ed.* Reverté, Barcelona.

Batakliiev, T., Georgiev, V., Anachkov, M., Rakovsky, S., Zaikov, G.E. (2014). Ozone decomposition. *Interdiscip. Toxicol.* 7, 47–59.

Bauerová, P., Šindelářová, A., Rychlík, Š., Novák, Z., Keder, J. (2020). Low-cost air quality sensors: One-year field comparative measurement of different gas sensors and particle counters with reference monitors at tusimice observatory. *Atmosphere (Basel)*. 11, 1–15.

Bernalte, E., Sánchez, C.M., Gil, E.P. (2011). Determination of mercury in ambient water samples by anodic stripping voltammetry on screen-printed gold electrodes. *Anal. Chim. Acta* 689, 60–64.

Bhangar, S., Singer, B.C., Nazaroff, W.W. (2013). Calibration of the Ogawa passive ozone sampler for aircraft cabins. *Atmos. Environ.* 65, 21–24.

Birks, J.W., Andersen, P.C., Williford, C.J., Turnipseed, A.A., Strunk, S.E., Ennis, C.A., Mattson, E. (2018). Folded tubular photometer for atmospheric measurements of NO₂ and NO. *Atmos. Meas. Tech.* 11, 2821–2835.

Böck, F.C., Helfer, G.A., da Costa, A. Ben, Dessuy, M.B., Ferrão, M.F. (2020). PhotoMetrix and colorimetric image analysis using smartphones. *J. Chemom.* 34, 1–19.

Borrego, C., Costa, A.M., Ginja, J., Amorim, M., Coutinho, M., Karatzas, K.,

Sioumis, T., Katsifarakis, N., Konstantinidis, K., De Vito, S., Esposito, E., Smith, P., André, N., Gérard, P., Francis, L.A., Castell, N., Schneider, P., Viana, M., Minguillón, M.C., Reimringer, W., et al. (2016). Assessment of air quality microsensors versus reference methods: The EuNetAir joint exercise. *Atmos. Environ.* 147, 246–263.

Borrego, C., Ginja, J., Coutinho, M., Ribeiro, C., Karatzas, K., Sioumis, T., Katsifarakis, N., Konstantinidis, K., De Vito, S., Esposito, E., Salvato, M., Smith, P., André, N., Gérard, P., Francis, L.A., Castell, N., Schneider, P., Viana, M., Minguillón, M.C., Reimringer, W., et al. (2018). Assessment of air quality microsensors versus reference methods: The EuNetAir Joint Exercise – Part II. *Atmos. Environ.* 193, 127–142.

Botelho, B.G., Dantas, K.C.F., Sena, M.M. (2017). Determination of allura red dye in hard candies by using digital images obtained with a mobile phone and N-PLS. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 167, 44–49.

Brocco, D., Fratarcangeli, R., Lepore, L., Petricca, M., Ventrone, I. (1997). Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Atmos. Environ.* 31, 557–566.

Brown, R.H. (2000). Monitoring the ambient environment with diffusive samplers: theory and practical considerations. *J. Environ. Monit.* 2, 1–9.

Buffle, J., Tercier-Waeber, M.-L. (2005). Voltammetric environmental trace-metal analysis and speciation : from laboratory to in situ measurements 24, 172–191.

Buzica, D., Gerboles, M., Plaisance, H. (2008). The equivalence of diffusive samplers to reference methods for monitoring O₃, benzene and NO₂ in ambient air. *J. Environ. Monit.* 10, 1052–1059.

California Environmental Protection Agency (2004). Review of the California Ambient Air Quality Standard for Ozone. Air Resources Board and Office of Environmental Health and Hazard Assessment. California.

Carnero, J.A.A., Bolívar, J.P., de la Morena, B.A. (2010). Surface ozone measurements in the southwest of the Iberian Peninsula (Huelva, Spain). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 17, 355–368.

Castell, N., Dauge, F.R., Schneider, P., Vogt, M., Lerner, U., Fishbain, B., Broday,

D., Bartonova, A. (2017). Can commercial low-cost sensor platforms contribute to air quality monitoring and exposure estimates? *Environ. Int.* 99, 293–302.

Castell, N., Mantilla, E., Millan, M.M. (2008). Analysis of tropospheric ozone concentration on a Western Mediterranean site: Castellon (Spain). *Environ. Monit. Assess.* 136, 3–11.

Cattaneo, A., Taronna, M., Garramone, G., Peruzzo, C., Schlitt, C., Consonni, D., Cavallo, D.M. (2010). Comparison between personal and individual exposure to Urban air pollutants. *Aerosol Sci. Technol.* 44, 370–379.

Cesarino, I., Moraes, F.C., Machado, S.A.S., PassarettiFilho, J., Cardoso, A.A. (2011). A New Indirect Electrochemical Method for Determination of Ozone in Water Using Multiwalled Carbon Nanotubes. *Electroanalysis* 23, 1512–1517.

Chameides, W., Walker, J.C.G. (1973). A photochemical theory of tropospheric ozone. *J. Geophys. Res.* 78, 8751–8760.

Chen, C., Niu, X., Chai, Y., Zhao, H., Lan, M. (2013). Bismuth-based porous screen-printed carbon electrode with enhanced sensitivity for trace heavy metal detection by stripping voltammetry. *Sensors Actuators, B Chem.* 178, 339–342.

Chen, D., Jiao, Y., Jia, H., Guo, Y., Sun, X., Wang, X., Xu, J. (2015). Acetylcholinesterase Biosensor for Chlorpyrifos Detection Based Nanocomposite Modified Screen-Printed Electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 10, 10491–10501.

Choodum, A., Parabun, K., Klawach, N., Daeid, N.N., Kanatharana, P., Wongniramaikul, W. (2014). Real time quantitative colourimetric test for methamphetamine detection using digital and mobile phone technology. *Forensic Sci. Int.* 235, 8–13.

Choodum, A., Sriprom, W., Wongniramaikul, W. (2019). Portable and selective colorimetric film and digital image colorimetry for detection of iron. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 208, 40–47.

Chou, C., Chang, J., Zen, J. (2010). Effective analysis of gaseous formaldehyde based on a platinum-deposited screen-printed edge band ultramicroelectrode coated with Nafion as solid polymer electrolyte. *Sensors Actuators B. Chem.* 147, 669–675.

Cinti, S., Santella, F., Moscone, D., Arduini, F. (2016). Hg²⁺ detection using a disposable and miniaturized screen-printed electrode modified with nanocomposite carbon black and gold nanoparticles. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 8192–8199.

Coleman, L., Varghese, S., Tripathi, O.P., Jennings, S.G., O'Dowd, C.D. (2010). Regional-Scale Ozone Deposition to North-East Atlantic Waters. *Adv. Meteorol.* 2010, 1–16.

Collier-Oxandale, A., Feenstra, B., Papapostolou, V., Zhang, H., Kuang, M., Der Boghossian, B., Polidori, A. (2020). Field and laboratory performance evaluations of 28 gas-phase air quality sensors by the AQ-SPEC program. *Atmos. Environ.* 220, 117092.

Colman, E.G. (2017). Contaminación atmosférica: cinética y mecanismos de la fotodegradación de compuestos orgánicos biogénicos. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba.

Cooper, O.R., Parrish, D.D., Ziemke, J., Balashov, N. V., Cupeiro, M., Galbally, I.E., Gilge, S., Horowitz, L., Jensen, N.R., Lamarque, J.-F., Naik, V., Oltmans, S.J., Schwab, J., Shindell, D.T., Thompson, A.M., Thouret, V., Wang, Y., Zbinden, R.M. (2014). Global distribution and trends of tropospheric ozone: An observation-based review. *Elem. Sci. Anthr.* 2, 000029.

Cross, E.S., Lewis, D.K., Williams, L.R., Magoon, G.R., Kaminsky, M.L., Worsnop, D.R., Jayne, J.T. (2017). Use of electrochemical sensors for measurement of air pollution: correcting interference response and validating measurements. *Atmos. Meas. Tech.* 10, 3575–3588.

Crutzen, P.J. (1974). Photochemical reactions initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air. *Tellus* 26, 47–57.

Dam Duy An, Hoang Xuan Co, N.T.K.O. (2008). Photochemical smog introduction and episode selection for the ground-level ozone in Hanoi, Vietnam. *VNU J. Sci. Earth Sci.* 24, 169–175.

de França Souza, P.A., Neto, J.L.A., Cardoso, A.A. (2021). A Simple Technique Based on Digital Images for Determination of Nitrogen Dioxide in Ambient Air. *Water, Air, Soil Pollut.* 232, 72.

De Santis, F., Vazzana, C., Menichelli, S., Allegrini, I., Morimoto, S. (2003). Ozone monitoring in the polar troposphere using a new diffusive sampler. *Phys. Chem. Earth* 28, 1213–1216.

Delgado-Saborit, J.M., Esteve-Cano, V. (2006). Field study of diffusion collection rate coefficients of a NO₂ passive sampler in a Mediterranean coastal area. *Environ. Monit. Assess.* 120, 327–345.

Delgado, J.M. (2005). Validación e implementación de técnicas de captación pasiva para el estudio de los niveles y efectos de ozono troposférico y dióxido de nitrógeno en un área costera mediterránea. Tesis Doctoral, Universitat Jaume.

Dey, A. (2018). Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 229, 206–217.

Directiva 2008/50/CE (2008). Directiva 2008/50/EC del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa, Diario Oficial de la Unión Europea.

Domínguez-López, D., Adame, J.A., Hernández-Ceballos, M.A., Vaca, F., De la Morena, B.A., Bolívar, J.P. (2014). Spatial and temporal variation of surface ozone, NO and NO₂ at urban, suburban, rural and industrial sites in the southwest of the Iberian Peninsula. *Environ. Monit. Assess.* 186, 5337–5351.

Domínguez-López, D., Vaca, F., Hernández-Ceballos, M.A., Bolívar, J.P. (2015). Identification and characterisation of regional ozone episodes in the southwest of the Iberian Peninsula. *Atmos. Environ.* 103, 276–288.

dos Santos, V.B., da Silva, E.K.N., de Oliveira, L.M.A., Suarez, W.T. (2019). Low cost in situ digital image method, based on spot testing and smartphone images, for determination of ascorbic acid in Brazilian Amazon native and exotic fruits. *Food Chem.* 285, 340–346.

Duncan, B.N., West, J.J., Yoshida, Y., Fiore, A.M., Ziemke, J.R. (2008). The influence of European pollution on ozone in the Near East and northern Africa. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 2267–2283.

Dunlea, E.J., Herndon, S.C., Nelson, D.D., Volkamer, R.M., San Martini, F.,

Sheehy, P.M., Zahniser, M.S., Shorter, J.H., Wormhoudt, J.C., Lamb, B.K., Allwine, E.J., Gaffney, J.S., Marley, N.A., Grutter, M., Marquez, C., Blanco, S., Cardenas, B., Retama, A., Yillegas, C.R.R., Kolb, C.E., et al. (2007). Evaluation of nitrogen dioxide chemiluminescence monitors in a polluted urban environment. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 2691–2704.

Eipel, C., Jeroschewski, P., Steinke, I. (2003). Determination of ozone in ambient air with a chemiluminescence reagent film detector. *Anal. Chim. Acta* 491, 145–153.

El-Madany, T.S., Niklasch, K., Klemm, O. (2017). Stomatal and non-stomatal turbulent deposition flux of ozone to a managed peatland. *Atmosphere (Basel)*. 8, 1–16.

El Kaoutit, H., Estévez, P., García, F.C., Serna, F., García, J.M. (2013). Sub-ppm quantification of Hg(II) in aqueous media using both the naked eye and digital information from pictures of a colorimetric sensory polymer membrane taken with the digital camera of a conventional mobile phone. *Anal. Methods* 5, 54–58.

Emmons, L.K., Hess, P., Klonecki, A., Tie, X., Horowitz, L., Lamarque, J.F., Kinnison, D., Brasseur, G., Atlas, E., Browell, E., Cantrell, C., Eisele, F., Mauldin, R.L., Merrill, J., Ridley, B., Shetter, R. (2003). Budget of tropospheric ozone during TOPSE from two chemical transport models. *J. Geophys. Res. D Atmos.* 108, 8372.

EPA (2014). *Passive Samplers for Investigations of Air Quality: Method Description, Implementation, and Comparison to Alternative Sampling Methods*, United States Environmental Protection Agency.

Escudero, M., Lozano, A., Hierro, J., Valle, J. del, Mantilla, E. (2014). Urban influence on increasing ozone concentrations in a characteristic Mediterranean agglomeration. *Atmos. Environ.* 99, 322–332.

European Environment Agency (EEA) (2020). *Air quality in Europe — 2020 report*, EEA Report.

European Environment Agency (EEA) (2018). *Air quality in Europe — 2018 report*.

Fan, Y., Li, J., Guo, Y., Xie, L., Zhang, G. (2021). Digital image colorimetry on

smartphone for chemical analysis: A review. *Meas. J. Int. Meas. Confed.* 171, 108829.

Felix, E.P., De Souza, K.A.D., Dias, C.M., Cardoso, A.A. (2006). Measurements of ambient ozone using indigo blue-coated filters. *J. AOAC Int.* 89, 480–485.

Felix, E.P., Filho, J.P., Garcia, G., Cardoso, A.A. (2011). A new fluorescence method for determination of ozone in ambient air. *Microchem. J.* 99, 530–534.

Feng, L., Musto, C.J., Suslick, K.S. (2010). A simple and highly sensitive colorimetric detection method for gaseous formaldehyde. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 4046–4047.

Fermín Capitán-Vallvey, L., López-Ruiz, N., Martínez-Olmos, A., Erenas, M.M., Palma, A.J. (2015). Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review. *Anal. Chim. Acta* 899, 23–56.

Fernandes, G.M., Silva, W.R., Barreto, D.N., Lamarca, R.S., Lima Gomes, P.C.F., Flávio da S Petrucí, J., Batista, A.D. (2020). Novel approaches for colorimetric measurements in analytical chemistry – A review. *Anal. Chim. Acta* 1135, 187–203.

Fernández, E., Vidal, L., Martín-Yerga, D., Blanco, M.D.C., Canals, A., Costa-García, A. (2015). Screen-printed electrode based electrochemical detector coupled with ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction and microvolume back-extraction for determination of mercury in water samples. *Talanta* 135, 34–40.

Filho, J.P., Costa, M.A.M., Cardoso, A.A. (2019). A micro-impinger sampling device for determination of atmospheric nitrogen dioxide. *Aerosol Air Qual. Res.* 19, 2597–2603.

Fine, G.F., Cavanagh, L.M., Afonja, A., Binions, R. (2010). Metal oxide semiconductor gas sensors in environmental monitoring. *Sensors* 10, 5469–5502.

Firdaus, M.L., Aprian, A., Meileza, N., Hitsmi, M., Elvia, R., Rahmidar, L., Khaydarov, R. (2019). Smartphone coupled with a paper-based colorimetric device for sensitive and portable mercury ion sensing. *Chemosensors* 7, 25.

Fitzky, A.C., Sandén, H., Karl, T., Fares, S., Calfapietra, C., Grote, R., Saunier, A., Rewald, B. (2019). The Interplay Between Ozone and Urban Vegetation—BVOC Emissions, Ozone Deposition, and Tree Ecophysiology. *Front. For. Glob. Chang.* 2, 50.

Fredriksson, K.A., Hertz, H.M. (1984). Evaluation of the DIAL technique for studies on NO₂ using a mobile lidar system 23, 1403–1411.

Friedrich, R. (2000). Developing Efficient Strategies for the Reduction of Ozone Precursor Emissions in Europe, Tropospheric Ozone Abatement. Springer, New York.

Fuhrer, J. (2009). Ozone risk for crops and pastures in present and future climates. *Naturwissenschaften* 96, 173–194.

Gangoiti, G., Alonso, L., Navazo, M., Albizuri, A., Perez-Landa, G., Matabuena, M., Valdenebro, V., Maruri, M., Antonio García, J., Millán, M.M. (2002). Regional transport of pollutants over the Bay of Biscay: Analysis of an ozone episode under a blocking anticyclone in west-central Europe. *Atmos. Environ.* 36, 1349–1361.

Gangoiti, G., Millán, M.M., Salvador, R., Mantilla, E. (2001). Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area. *Atmos. Environ.* 35, 6267–6276.

Gao, H., Jaffe, D.A. (2017). Comparison of ultraviolet absorbance and NO-chemiluminescence for ozone measurement in wildfire plumes at the Mount Bachelor Observatory. *Atmos. Environ.* 166, 224–233.

García-Miranda Ferrari, A., Rowley-Neale, S.J., Banks, C.E. (2021). Screen-printed electrodes: Transitioning the laboratory in-to-the field. *Talanta Open* 3, 100032.

García, G., Allen, A.G., Cardoso, A.A. (2014). A New and Simple Visual Technique Based on Indigo Dye for Determination of Ozone in Ambient Air. *Water, Air, Soil Pollut.* 225, 1836.

García, G., Allen, A.G., Cardoso, A.A. (2010). Development of a sensitive passive sampler using indigotrisulfonate for the determination of tropospheric ozone. *J. Environ. Monit.* 12, 1325.

García, M.A., Sánchez, M.L., Pérez, I.A., de Torre, B. (2005). Ground level ozone concentrations at a rural location in northern Spain. *Sci. Total Environ.* 348, 135–150.

Gaudel, A., Cooper, O.R., Ancellet, G., Barret, B., Boynard, A., Burrows, J.P., Clerbaux, C., Coheur, P.F., Cuesta, J., Cuevas, E., Doniki, S., Dufour, G., Ebojje, F., Foret,

G., Garcia, O., Granados-Muñoz, M.J., Hannigan, J.W., Hase, F., Hassler, B., Huang, G., et al. (2018). Tropospheric Ozone Assessment Report: Present-day distribution and trends of tropospheric ozone relevant to climate and global atmospheric chemistry model evaluation. *Elementa* 6, 39.

Geyh, A.S., Roberts, P.T., Lurmann, F.W., Schoell, B.M., Avol, E.L. (1999). Initial field evaluation of the harvard active ozone sampler for personal ozone monitoring. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 9, 143–149.

Geyh, A.S., Wolfson, J.M., Koutrakis, P., Mulik, J.D., Avol, E.L. (1997). Development and evaluation of a small active ozone sampler. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2326–2330.

Górecki, T., Namienik, J. (2002). Passive sampling. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 21, 276–291.

Goyal, S.K. (2003). Comparison of two manual methods of nitrogen dioxide determination in ambient air. *Environmental Monit. Assess.* 89, 305–314.

Haagen-Smit, A. (1952). Chemistry and physiology of Los Angeles smog. *Ind. Eng. Chem.* 44, 1342.

Hagenbjörk-Gustafsson, A., Lindahl, R., Levin, J.O., Karlsson, D. (2002). Validation of the Willems badge diffusive sampler for nitrogen dioxide determinations in occupational environments. *Analyst* 127, 163–168.

Han, P., Mei, H., Liu, D., Zeng, N., Tang, X., Wang, Y., Pan, Y. (2021). Calibrations of low-cost air pollution monitoring sensors for CO, NO₂, O₃, and SO₂. *Sensors* 21, 1–18.

Hayat, A., Marty, J.L. (2014). Disposable screen printed electrochemical sensors: Tools for environmental monitoring. *Sensors (Switzerland)* 14, 10432–10453.

Helaleh, M.I.H., Ngudiwaluyo, S., Korenaga, T., Tanaka, K. (2002). Development of passive sampler technique for ozone monitoring. Estimation of indoor and outdoor ozone concentration. *Talanta* 58, 649–659.

Iglesias-Suarez, F., Kinnison, D.E., Rap, A., Maycock, A.C., Wild, O., Young, P.J. (2018). Key drivers of ozone change and its radiative forcing over the 21st century.

Atmos. Chem. Phys. 18, 6121–6139.

Iqbal, Z., Bjorklund, R.B. (2011). Colorimetric analysis of water and sand samples performed on a mobile phone. *Talanta* 84, 1118–1123.

Iqbal, Z., Eriksson, M. (2013). Classification and quantitative optical analysis of liquid and solid samples using a mobile phone as illumination source and detector. *Sensors Actuators, B Chem.* 185, 354–362.

Iriti, M., Faoro, F. (2008). Oxidative stress, the paradigm of ozone toxicity in plants and animals. *Water. Air. Soil Pollut.* 187, 285–301.

Ismail, S., Browell, E. V. (2015). Lidar: Differential Absorption Lidar, *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, Elsevier, pp. 277–288.

J.C. Galloo, R.G.A.P.-M.H.P.C.S.I.S.J.Y.S. (2006). A case study of personal exposure to nitrogen dioxide using a new high sensitive diffusive sampler. *Sci. Total Environ.* 366, 55–64.

Jacob, D.J. (1999). Introduction to atmospheric chemistry, *Chemistry in Britain*. Press, Princeton University.

Jallad, K.N., Espada-Jallad, C. (2012). Characterization of Road Traffic Emissions in a Densely Populated Residential Area of Kuwait. *Environ. Nat. Resour. Res.* 2, 2–15.

Ji, H., Zeng, W., Li, Y. (2019). Gas sensing mechanisms of metal oxide semiconductors: A focus review. *Nanoscale* 11, 22664–22684.

Jia, X., Song, X., Shima, M., Tamura, K., Deng, F., Guo, X. (2011). Acute effect of ambient ozone on heart rate variability in healthy elderly subjects. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 21, 541–547.

Jiménez, A.M., Navas, M.J., Galán, G. (1997). Air analysis: Determination of ozone by chemiluminescence. *Appl. Spectrosc. Rev.* 32, 141–149.

K. Elampari, T.C. and R.K.S. (2010). Examining the variations of ground level ozone and nitrogen dioxide in a rural area influenced by brick kiln industries. *Indian J. Sci. Technol.* 3, 900–903.

Kalabokas, P.D., Repapis, C.C. (2004). A climatological study of rural surface

ozone in central Greece. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1139–1147.

Kara, G. (2020). Development of a highly sensitive sampler for atmospheric monitoring of 8-H ambient ozone concentrations. *Environ. Eng. Res.* 25, 938–945.

Karagulian, F., Barbieri, M., Kotsev, A., Spinelle, L., Gerboles, M., Lagler, F., Redon, N., Crunaire, S., Borowiak, A. (2019). Review of the performance of low-cost sensors for air quality monitoring. *Atmosphere (Basel)*. 10, 506.

Karthikeyan, S., Perumal, S.V., Balasubramanian, R., Zuraimi, M.S., Kwok, W.T. (2007). Determination of ozone in outdoor and indoor environments using nitrite-impregnated passive samplers followed by ion chromatography. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 57, 974–980.

Khadayate, R.S., Sali, J. V., Patil, P.P. (2007). Acetone vapor sensing properties of screen printed WO₃ thick films. *Talanta* 72, 1077–1081.

Khaled, A., Pawliszyn, J. (2000). Time-weighted average sampling of volatile and semi-volatile airborne organic compounds by the solid-phase microextraction device. *J. Chromatogr. A* 892, 455–467.

Khuriganova, O.I., Obolkin, V.A., Golobokova, L.P., Bukin, Y.S., Khodzher, T. V. (2019). Passive sampling as a low-cost method for monitoring air pollutants in the Baikal Region (Eastern Siberia). *Atmosphere (Basel)*. 10, 470.

Korotcenkov, G., Cho, B.K. (2017). Metal oxide composites in conductometric gas sensors: Achievements and challenges. *Sensors Actuators, B Chem.* 244, 182–210.

Koutrakis, P., Wolfson, J.M., Bunyaviroch, A., Froehlich, S.E., Hirano, K., Mulik, J.D. (1993). Measurement of Ambient Ozone Using a Nitrite-Coated Filter. *Anal. Chem.* 65, 209–214.

Królicka, A., Bobrowski, A. (2016). Employing a magnetic field to amplify zinc signal obtained at bismuth film screen-printed electrodes generated using dual bismuth precursor. *Electrochim. Acta* 187, 224–233.

Kumar, A., Bera, A., Kumar, S. (2020). A Smartphone-Assisted Sensitive, Selective and Reversible Recognition of Copper Ions in an Aqueous Medium. *ChemistrySelect* 5, 1020–1028.

Kunene, K., Sabela, M., Kanchi, S., Bisetty, K. (2020). High Performance Electrochemical Biosensor for Bisphenol A Using Screen Printed Electrodes Modified with Multiwalled Carbon Nanotubes Functionalized with Silver-Doped Zinc Oxide. *Waste and Biomass Valorization* 11, 1085–1096.

Lee, H., Gu, M., Kim, Y.J., Hwang, J., Jung, U. (2012). First-time remote sensing of NO₂ vertical distributions in an urban street canyon using Topographic Target Light scattering Differential Optical Absorption Spectroscopy (ToTaL-DOAS). *Atmos. Environ.* 54, 519–528.

Lee, I.S., Tsai, S.W. (2008). Passive sampling of ambient ozone by solid phase microextraction with on-fiber derivatization. *Anal. Chim. Acta* 610, 149–155.

Leisner, C.P., Ainsworth, E.A. (2012). Quantifying the effects of ozone on plant reproductive growth and development. *Glob. Chang. Biol.* 18, 606–616.

Lelieveld, J., Dentener, F.J. (2000). What controls tropospheric ozone? *J. Geophys. Res. Atmos.* 105, 3531–3551.

Leung, F., Pang, J.Y.S., Tai, A.P.K., Lam, T., Tao, D.K.C., Sharps, K. (2020). Evidence of ozone-induced visible foliar injury in hong kong using phaseolus vulgaris as a bioindicator. *Atmosphere (Basel)*. 11, 266.

Levy, H. (1972). Photochemistry of the lower troposphere. *Planet. Space Sci.* 20, 919–935.

Li, M., Li, D.W., Xiu, G., Long, Y.T. (2017). Applications of screen-printed electrodes in current environmental analysis. *Curr. Opin. Electrochem.* 3, 137–143.

Li, M., Li, Y.T., Li, D.W., Long, Y.T. (2012). Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays-A review. *Anal. Chim. Acta* 734, 31–44.

Liang, Q., Rodriguez, J.M., Douglass, A.R., Crawford, J.H., Olson, J.R., Apel, E., Bian, H., Blake, D.R., Brune, W., Chin, M., Colarco, P.R., Da Silva, A., Diskin, G.S., Duncan, B.N., Huey, L.G., Knapp, D.J., Montzka, D.D., Nielsen, J.E., Pawson, S., Riemer, D.D., et al. (2011). Reactive nitrogen, ozone and ozone production in the Arctic troposphere and the impact of stratosphere-troposphere exchange. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 13181–

13199.

Liu, S.C., Kley, D., McFarland, M., Mahlman, J.D., Levy, H. (1980). On the origin of tropospheric ozone. *J. Geophys. Res.* 85, 7456–7552.

Logan, J.A., Prather, M.J., Wofsy, S.C., Mcelroy, M.B. (1981). Tropospheric chemistry: A global perspective. *J. Geophys. Res.* 86, 7210–7254.

Lopez-Moliner, A., Tejedor Cubero, V., Domingo Irigoyen, R., Sipiera Piazuelo, D. (2013). Feasibility of digital image colorimetry—Application for water calcium hardness determination. *Talanta* 103, 236–244.

Lopez-Ruiz, N., Curto, V.F., Erenas, M.M., Benito-Lopez, F., Diamond, D., Palma, A.J., Capitan-Vallvey, L.F. (2014). Smartphone-based simultaneous pH and nitrite colorimetric determination for paper microfluidic devices. *Anal. Chem.* 86, 9554–9562.

Lu, X., Zhang, L., Shen, L. (2019). Meteorology and Climate Influences on Tropospheric Ozone: a Review of Natural Sources, Chemistry, and Transport Patterns. *Curr. Pollut. Reports* 5, 238–260.

Lung, C., Jones, R., Zellweger, C., Karppinen, A., Penza, M., Dye, T., Hüglin, C., Ning, Z., Leigh, R., Hagan, D.H., Laurent, O., Carmichael, G. (2018). Low-cost sensors for the measurement of atmospheric composition: overview of topic and future applications, World Meteorological Organization.

Madruza, D.G., Patier, R.F., Ramiro, E.D., Garraleta, M.D. (2001). Study of the superficial ozone concentrations in the atmosphere of comunidad de Madrid using passive samplers. *Rev. Salud Ambient.* 1, 20–29.

Martin, N.A., Helmore, J.J., White, S., Barker Snook, I.L., Parish, A., Gates, L.S. (2014). Measurement of nitrogen dioxide diffusive sampling rates for Palmes diffusion tubes using a controlled atmosphere test facility (CATFAC). *Atmos. Environ.* 94, 529–537.

Masawat, P., Harfield, A., Namwong, A. (2015). An iPhone-based digital image colorimeter for detecting tetracycline in milk. *Food Chem.* 184, 23–29.

Masey, N., Gillespie, J., Heal, M.R., Hamilton, S., Beverland, I.J. (2017). Influence of wind-speed on short-duration NO₂ measurements using Palmes and Ogawa

passive diffusion samplers. *Atmos. Environ.* 160, 70–76.

Mathaweensurn, A., Maneerat, N., Choengchan, N. (2017). A mobile phone-based analyzer for quantitative determination of urinary albumin using self-calibration approach. *Sensors Actuators, B Chem.* 242, 476–483.

McKercher, G.R., Salmond, J.A., Vanos, J.K. (2017). Characteristics and applications of small, portable gaseous air pollution monitors. *Environ. Pollut.* 223, 102–110.

Mead, M.I., Popoola, O.A.M., Stewart, G.B., Landshoff, P., Calleja, M., Hayes, M., Baldovi, J.J., McLeod, M.W., Hodgson, T.F., Dicks, J., Lewis, A., Cohen, J., Baron, R., Saffell, J.R., Jones, R.L. (2013). The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks. *Atmos. Environ.* 70, 186–203.

Medeiros de Morais, C. de L., de Lima, K.M.G. (2014). A colorimetric microwell method using a desktop scanner for biochemical assays. *Talanta* 126, 145–150.

Millán, M.M., José Sanz, M., Salvador, R., Mantilla, E. (2002). Atmospheric dynamics and ozone cycles related to nitrogen deposition in the western Mediterranean. *Environ. Pollut.* 118, 167–186.

Miller, D.P. (1988). Low-level determination of nitrogen dioxide in ambient air using the palm tube. *Atmos. Environ.* 22, 945–947.

Moltchanov, S., Levy, I., Etzion, Y., Lerner, U., Broday, D.M., Fishbain, B. (2015). On the feasibility of measuring urban air pollution by wireless distributed sensor networks. *Sci. Total Environ.* 502, 537–547.

Monks, P.S., Archibald, A.T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K.S., Mills, G.E., Stevenson, D.S., Tarasova, O., Thouret, V., Von Schneidmesser, E., Sommariva, R., Wild, O., Williams, M.L. (2015). Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 8889–8973.

Morata, A., Viricelle, J.P., Tarancón, A., Dezanneau, G., Pijolat, C., Peiro, F., Morante, J.R. (2008). Development and characterisation of a screen-printed mixed potential gas sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* 130, 561–566.

National Research Council (1991). Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution, 2nd ed. The National Academies Press, Washington.

Nazemi, H., Joseph, A., Park, J., Emadi, A. (2019). Advanced micro-and nano-gas sensor technology: A review. *Sensors* 19, 1285.

Neiryneck, J., Gielen, B., Janssens, I.A., Ceulemans, R. (2012). Insights into ozone deposition patterns from decade-long ozone flux measurements over a mixed temperate forest. *J. Environ. Monit.* 14, 1684–1695.

Niu, P., Fernández-Sánchez, C., Gich, M., Navarro-Hernández, C., Fanjul-Bolado, P., Roig, A. (2016). Screen-printed electrodes made of a bismuth nanoparticle porous carbon nanocomposite applied to the determination of heavy metal ions. *Microchim. Acta* 183, 617–623.

Nuvolone, D., Balzi, D., Pepe, P., Chini, M., Scala, D., Giovannini, F., Cipriani, F., Barchielli, A. (2013). Ozone short-term exposure and acute coronary events: A multicities study in Tuscany (Italy). *Environ. Res.* 126, 17–23.

Nuvolone, D., Petri, D., Voller, F. (2018). The effects of ozone on human health. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 8074–8088.

OSHA (1995). Ozone in Workplace atmospheres (impregnated glass fiber filter), European Agency for Safety & Health at Work (OSHA).

Özden, Ö., Döğeroğlu, T. (2012). Performance evaluation of a tailor-made passive sampler for monitoring of tropospheric ozone. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 3200–3209.

Ozone Directive and Reduction Strategy Development (1999). Ozone Position Paper. Office for Official Publications of the European Communities. Luxembourg.

Palomo-Marin, M.R., Rueda-Holgado, F., Marin-Exposito, J., Pinilla-Gil, E. (2017). Disposable sputtered-bismuth screen-printed sensors for voltammetric monitoring of cadmium and lead in atmospheric particulate matter samples. *Talanta* 175, 313–317.

Pang, X., Shaw, M.D., Lewis, A.C., Carpenter, L.J., Batchellier, T. (2017). Electrochemical ozone sensors: A miniaturised alternative for ozone measurements in

laboratory experiments and air-quality monitoring. *Sensors Actuators, B Chem.* 240, 829–837.

Passaretti Filho, J., Da Silveira Petrucci, J.F., Cardoso, A.A. (2015). Development of a simple method for determination of NO₂ in air using digital scanner images. *Talanta* 140, 73–80.

Pena-Pereira, F., Matesanz, Ó., Lavilla, I., Bendicho, C. (2020). A paper-based gas sensor for simultaneous noninstrumental colorimetric detection of nitrite and sulfide in waters. *J. Sep. Sci.* 43, 1908–1914.

Pena-Pereira, F., Villar-Blanco, L., Lavilla, I., Bendicho, C. (2018). Test for arsenic speciation in waters based on a paper-based analytical device with scanometric detection. *Anal. Chim. Acta* 1011, 1–10.

Pendlebury, D., Gravel, S., Moran, M.D., Lupu, A. (2018). Impact of chemical lateral boundary conditions in a regional air quality forecast model on surface ozone predictions during stratospheric intrusions. *Atmos. Environ.* 174, 148–170.

Pessoa, K.D., Suarez, W.T., dos Reis, M.F., de Oliveira Krambeck Franco, M., Moreira, R.P.L., dos Santos, V.B. (2017). A digital image method of spot tests for determination of copper in sugar cane spirits. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 185, 310–316.

Piedrahita, R., Xiang, Y., Masson, N., Ortega, J., Collier, A., Jiang, Y., Li, K., Dick, R.P., Lv, Q., Hannigan, M., Shang, L. (2014). The next generation of low-cost personal air quality sensors for quantitative exposure monitoring. *Atmos. Meas. Tech.* 7, 3325–3336.

Plaisance, H., Gerboles, M., Piechocki, A., Detimmerman, F., de Saeger, E. (2007). Radial diffusive sampler for the determination of 8-h ambient ozone concentrations. *Environ. Pollut.* 148, 1–9.

Plaisance, H., Piechocki-Minguy, A., Garcia-Fouque, S., Galloo, J.C. (2004). Influence of meteorological factors on the NO₂ measurements by passive diffusion tube. *Atmos. Environ.* 38, 573–580.

Puangpila, C., Jakmunee, J., Pencharee, S., Pensrisirikul, W. (2018). Mobile-phone-based colourimetric analysis for determining nitrite content in water. *Environ.*

Chem. 15, 403–410.

Qin, Y., Tonnesen, G.S., Wang, Z. (2004). Weekend/weekday differences of ozone, NO_x, Co, VOCs, PM₁₀ and the light scatter during ozone season in southern California. *Atmos. Environ.* 38, 3069–3087.

Querol, X., Alastuey, A., Reche, C., Orío, A., Pallares, M., Reina, F., Dieguez, J.J., Mantilla, E., Escudero, M., Alonso, L., Gangoiti, G., Millán, M. (2016). On the origin of the highest ozone episodes in Spain. *Sci. Total Environ.* 572, 379–389.

Rai, A.C., Kumar, P., Pilla, F., Skouloudis, A.N., Sabatino, S. Di, Ratti, C., Yasar, A., Rickerby, D. (2017). End-user perspective of low-cost sensors for outdoor air pollution monitoring. *Sci. Total Environ.* 607–608, 691–705.

Ray, J.D., Stedman, D.H., Wendel, G.J. (1986). Fast Chemiluminescent Method for Measurement of Ambient Ozone. *Anal. Chem.* 58, 598–600.

Renedo, O.D., Alonso-Lomillo, M.A., Martínez, M.J.A. (2007). Recent developments in the field of screen-printed electrodes and their related applications. *Talanta* 73, 202–219.

Rezazadeh, M., Seidi, S., Lid, M., Pedersen-Bjergaard, S., Yamini, Y. (2019). The modern role of smartphones in analytical chemistry. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 118, 548–555.

Ripoll, A., Viana, M., Padrosa, M., Querol, X., Minutolo, A., Hou, K.M., Barcelo-Ordinas, J.M., Garcia-Vidal, J. (2019). Testing the performance of sensors for ozone pollution monitoring in a citizen science approach. *Sci. Total Environ.* 651, 1166–1179.

S. C. Liu, M. Trainer, F. C. Fehsenfeld, D. D. Parrish, E.J.W., D. W. Fahey, G. Hobler, and P.C.M. (1985). Ozone Production in the Rural Troposphere and the Implications for Regional and Global Ozone Distributions. *J. Geophys. Res.* 92, 4191–4207.

Saavedra, S., Rodríguez, A., Taboada, J.J., Souto, J.A., Casares, J.J. (2012). Synoptic patterns and air mass transport during ozone episodes in northwestern Iberia. *Sci. Total Environ.* 441, 97–110.

Sagona, J.A., Weisel, C.P., Meng, Q. (2018). Accuracy and practicality of a

portable ozone monitor for personal exposure estimates. *Atmos. Environ.* 175, 120–126.

Salcedo, A.R.M., Sevilla, F.B. (2018). Colorimetric determination of mercury vapor using smartphone camera-based imaging. *Instrum. Sci. Technol.* 46, 450–462.

Salem, A.A., Soliman, A.A., El-Haty, I.A. (2011). New spectrophotometric method for determining nitrogen dioxide in air using 2,2-azino-bis(3-ethyl benzothiazoline)-6-Sulfonic acid-diammonium salt and passive sampling. *Anal. Chem. Insights* 6, 37–44.

Salem, A.A., Soliman, A.A., El-Haty, I.A. (2009). Determination of nitrogen dioxide, sulfur dioxide, ozone, and ammonia in ambient air using the passive sampling method associated with ion chromatographic and potentiometric analyses. *Air Qual. Atmos. Heal.* 2, 133–145.

Science Policy Report (2008). Ground-level ozone in the 21st century: future trends, impacts and policy implications Science Policy.

Seethapathy, S., Górecki, T., Li, X. (2008). Passive sampling in environmental analysis. *J. Chromatogr. A* 1184, 234–253.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Second. ed. John Wiley & Sons, Inc, New Jersey.

Sekine, Y., Watts, S.F., Rendell, A., Butsugan, M. (2008). Development of highly sensitive passive sampler for nitrogen dioxide using porous polyethylene membrane filter as turbulence limiting diffuser. *Atmos. Environ.* 42, 4079–4088.

Šerevičienė, V., Paliulis, D. (2012). Influence of Temperature and Relative Humidity on the Performance of Nitrogen Dioxide Diffusive Sampler. *Res. J. Chem. Sci.* 2, 89–92.

Shariati-Rad, M., Irandoust, M., Mohammadi, S. (2016). Multivariate analysis of digital images of a paper sensor by partial least squares for determination of nitrite. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 158, 48–53.

Shindler, L. (2021). Development of a low-cost sensing platform for air quality monitoring: application in the city of Rome. *Environ. Technol. (United Kingdom)* 42, 618–631.

Sillman, S. (2013). Tropospheric Ozone and Photochemical Smog, in: *Treatise on Geochemistry*, Elsevier Ltd., Michigan, USA, pp. 415–437.

Sillman, S. (1993). Tropospheric ozone: the debate over control strategies. *Annu. Rev. energy Environ.* 18, 31–56.

Silva, S.J., Heald, C.L. (2018). Investigating Dry Deposition of Ozone to Vegetation. *J. Geophys. Res. Atmos.* 123, 559–573.

Skeie, R.B., Myhre, G., Hodnebrog, Ø., Cameron-Smith, P.J., Deushi, M., Hegglin, M.I., Horowitz, L.W., Kramer, R.J., Michou, M., Mills, M.J., Olivie, D.J.L., Connor, F.M.O., Paynter, D., Samset, B.H., Sellar, A., Shindell, D., Takemura, T., Tilmes, S., Wu, T. (2020). Historical total ozone radiative forcing derived from CMIP6 simulations. *npj Clim. Atmos. Sci.* 3, 32.

Snyder, E.G., Watkins, T.H., Solomon, P.A., Thoma, E.D., Williams, R.W., Hagler, G.S.W., Shelow, D., Hindin, D.A., Kilaru, V.J., Preuss, P.W. (2013). The changing paradigm of air pollution monitoring. *Environ. Sci. Technol.* 47, 11369–11377.

Soares, S., Lima, M.J.A., Rocha, F.R.P. (2017). A spot test for iodine value determination in biodiesel based on digital images exploiting a smartphone. *Microchem. J.* 133, 195–199.

Spinelle, L., Gerboles, M., Aleixandre, M. (2015a). Performance evaluation of amperometric sensors for the monitoring of O₃ and NO₂ in ambient air at ppb level. *Procedia Eng.* 120, 480–483.

Spinelle, L., Gerboles, M., Aleixandre, M., Bonavitacola, F. (2016). Evaluation of metal oxides sensors for the monitoring of O₃ in ambient air at ppb level. *Chem. Eng. Trans.* 54, 319–324.

Spinelle, L., Gerboles, M., Villani, M.G., Aleixandre, M., Bonavitacola, F. (2017). Field calibration of a cluster of low-cost commercially available sensors for air quality monitoring. Part B: NO, CO and CO₂. *Sensors Actuators, B Chem.* 238, 706–715.

Spinelle, L., Gerboles, M., Villani, M.G., Aleixandre, M., Bonavitacola, F. (2015b). Field calibration of a cluster of low-cost available sensors for air quality monitoring. Part A: Ozone and nitrogen dioxide. *Sensors Actuators, B Chem.* 215, 249–

257.

Srivastava, S., Lal, S., Naja, M., Venkataramani, S., Gupta, S. (2012). Influence of regional pollution and long range transport over western India: Analysis of ozonesonde data. *Atmos. Environ.* 47, 174–182.

Srivastava, S., Naja, M., Thouret, V. (2015). Influences of regional pollution and long range transport over Hyderabad using ozone data from MOZAIC. *Atmos. Environ.* 117, 135–146.

Staimer, N., Delfino, R.J., Bufalino, C., Fine, P.M., Sioutas, C., Kleinman, M.T. (2005). A miniaturized active sampler for the assessment of personal exposure to nitrogen dioxide. *Anal. Bioanal. Chem.* 383, 955–962.

Stein, A.F., Mantilla, E., Millán, M.M. (2005). Using measured and modeled indicators to assess ozone-NO_x-VOC sensitivity in a western Mediterranean coastal environment. *Atmos. Environ.* 39, 7167–7180.

Steinbacher, M., Zellweger, C., Schwarzenbach, B., Bugmann, S., Buchmann, B., Ordóñez, C., Prevot, A.S.H., Hueglin, C. (2007). Nitrogen oxide measurements at rural sites in Switzerland: Bias of conventional measurement techniques. *J. Geophys. Res. Atmos.* 112, 1–13.

Subba, J.R., Thammakhet, C., Thavarungkul, P., Kanatharana, P. (2016). Distributions of SO₂ and NO₂ in the lower atmosphere of an industrial area in Bhutan. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 51, 1278–1287.

Sun, X., Li, B., Qi, A., Tian, C., Han, J., Shi, Y., Lin, B., Chen, L. (2018). Improved assessment of accuracy and performance using a rotational paper-based device for multiplexed detection of heavy metals. *Talanta* 178, 426–431.

Suriano, D., Cassano, G., Penza, M. (2020). Design and Development of a Flexible, Plug-and-Play, Cost-Effective Tool for on-Field Evaluation of Gas Sensors. *J. Sensors* 2020, 8812025.

Suzuki, H., Miyao, Y., Nakayama, T., Pearce, J.K., Matsumi, Y., Takahashi, K., Kita, K., Tonokura, K. (2011). Comparison of laser-induced fluorescence and chemiluminescence measurements of NO₂ at an urban site. *Atmos. Environ.* 45, 6233–

6240.

Swaans, W., Goelen, E., De Fré, R., Damen, E., Van Avermaet, P., Roekens, E., Keppens, V. (2007). Laboratory and field validation of a combined NO₂-SO₂ Radiello passive sampler. *J. Environ. Monit.* 9, 1231–1240.

Tang, Y.S., Cape, J.N., Sutton, M.A. (2001). Development and types of passive samplers for monitoring atmospheric NO₂ and NH₃ concentrations. *Sci. World J.* 1, 513–529.

Tetteh, R., Yamaguchi, M., Wada, Y., Funada, R., Izuta, T. (2015). Effects of ozone on growth, net photosynthesis and yield of two African varieties of *Vigna unguiculata*. *Environ. Pollut.* 196, 230–238.

Thompson, J.E. (2016). Crowd-sourced air quality studies: A review of the literature & portable sensors. *Trends Environ. Anal. Chem.* 11, 23–34.

Tôrres, A.R., Da Silva Lyra, W., De Andrade, S.I.E., Andrade, R.A.N., Da Silva, E.C., Araújo, M.C.U., Da Nóbrega Gaião, E. (2011). A digital image-based method for determining of total acidity in red wines using acid-base titration without indicator. *Talanta* 84, 601–606.

Tosens, T., Harley, P.C., Jiang, Y., Grosberg, M., Jaamets, K., Kanagendran, A. (2018). Glandular trichomes as a barrier against atmospheric oxidative stress: Relationships with ozone uptake, leaf damage, and emission of LOX products across a diverse set of species. *Plan Cell Environ.* 41, 1263–1277.

Ugucione, C., Gomes Neto, J. de A., Cardoso, A.A. (2002). Método colorimétrico para determinação de dióxido de nitrogênio atmosférico com preconcentração em coluna de C-18. *Quim. Nova* 25, 353–357.

UNE-EN 14211 (2013). Método normalizado de medida de la concentración de dióxido de nitrógeno y monóxido de nitrógeno por quimioluminiscencia. España.

UNE-EN 14625 (2013). Método normalizado de medida de la concentración de ozono por fotometría ultravioleta. España.

Vallero, D. (2014). Air Pollution's Impact on Materials and Structures, in: *Fundamentals of Air Pollution*, Academic Press, pp. 369–378.

Vardoulakis, S., Lumbrellas, J., Solazzo, E. (2009). Comparative evaluation of nitrogen oxides and ozone passive diffusion tubes for exposure studies. *Atmos. Environ.* 43, 2509–2517.

Varshney, C.K., Singh, A.P. (2003). Passive samplers for NO_x monitoring: A critical review. *Environmentalist* 23, 127–136.

Venkat Rao, N., Rajasekhar, M., Chinna Rao, D.R.G. (2016). Detrimental effect of Air pollution, Corrosion on Building Materials and Historical Structures. *Am. J. Eng. Res.* 3, 359–364.

Vidal, E., Lorenzetti, A.S., Lista, A.G., Domini, C.E. (2018). Micropaper-based analytical device (μ PAD) for the simultaneous determination of nitrite and fluoride using a smartphone. *Microchem. J.* 143, 467–473.

WHO Air quality guidelines (2005). WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, World Health Organization.

Williams, E.J., Fehsenfeld, F.C., Jobson, B.T., Kuster, W.C., Goldan, P.D., Stutz, J., McClenny, W.A. (2006). Comparison of ultraviolet absorbance, chemiluminescence, and DOAS instruments for ambient ozone monitoring. *Environ. Sci. Technol.* 40, 5755–5762.

Wong, A.Y.H., Geddes, J.A., Tai, A.P.K., Silva, S.J. (2019). Importance of dry deposition parameterization choice in global simulations of surface ozone. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 14365–14385.

Wongthanyakram, J., Masawat, P. (2019). Rapid Low-Cost Determination of Lead(II) in Cassava by an iPod-Based Digital Imaging Colorimeter. *Anal. Lett.* 52, 550–561.

Wu, S., Mickley, L.J., Jacob, D.J., Logan, J.A., Yantosca, R.M., Rind, D. (2007). Why are there large differences between models in global budgets of tropospheric ozone? *J. Geophys. Res. Atmos.* 112, 1–18.

Young, P.J., Archibald, A.T., Bowman, K.W., Lamarque, J.-F., Naik, V., Stevenson, D.S., Tilmes, S., Voulgarakis, A., Wild, O., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Cionni, I., Collins, W.J., Dalsøren, S.B., Doherty, R.M., Eyring, V., Faluvegi, G., Horowitz,

L.W., Josse, B., Lee, Y.H., et al. (2013). Pre-industrial to end 21st century projections of tropospheric ozone from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP). *Atmos. Chem. Phys.* 13, 2063–2090.

Yu, C.H., Morandi, M.T., Weisel, C.P. (2008). Passive dosimeters for nitrogen dioxide in personal/indoor air sampling: A review. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 18, 441–451.

Zahn, A., Weppner, J., Widmann, H., Schlote-Holubek, K., Burger, B., Kühner, T., Franke, H. (2012). A fast and precise chemiluminescence ozone detector for eddy flux and airborne application. *Atmos. Meas. Tech.* 5, 363–375.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los Resultados y Discusión se dividen en dos apartados. En el primer apartado se presentan los resultados obtenidos a partir de los trabajos experimentales desarrollados en la presente Tesis Doctoral mediante la recopilación de los artículos científicos publicados. Estos artículos científicos se han agrupado en dos bloques. En el primer bloque se recogen los artículos científicos basados en el desarrollo de metodologías analíticas para la detección de contaminantes gaseosos, como el ozono y el dióxido de nitrógeno. En la segunda parte se recogen los artículos científicos basados en la aplicación de procedimientos de interpretación de datos de concentraciones ambientales de ozono y precursores (NO, NO₂ y BTX (benceno, tolueno, xileno)) medidos en las unidades de vigilancia de la calidad del aire de Extremadura de REPICA (Red Extremeña de Protección e Investigación de la Calidad del Aire).

En la Tabla 10 se muestran los títulos de los artículos científicos publicados en la presente Tesis.

Tabla 10. Artículos incluidos en la memoria de la Tesis.

Artículos incluidos en el Bloque I	
N.º I	A passive sampling-voltammetric detection approach based on screen-printed electrodes modified with indigotrisulfonate for the determination of ozone in ambient air
N.º II	Measurement of tropospheric ozone by digital image analysis of indigotrisulfonate-impregnated passive sampling pads using a smartphone camera
N.º III	A portable, low-cost, smartphone assisted methodology for on-site measurement of NO ₂ levels in ambient air by selective chemical reactivity and digital image analysis
Artículos incluidos en el Bloque II	
N.º IV	Synoptic circulation patterns and local sources associated to high concentrations of tropospheric ozone in rural and suburban areas in southwestern Spain
N.º V	Effect of COVID-19 lockdown on air quality in urban and suburban areas of Extremadura, southwest Spain: A case study in usually low polluted areas

En el segundo apartado se presenta un resumen y discusión en castellano de los resultados obtenidos en los artículos publicados en esta Tesis.

4.1 Presentación de los resultados

4.1.1 *Bloque I: Desarrollo de metodologías analíticas para la determinación de ozono y dióxido de nitrógeno*

Como se ha descrito en la Introducción de la Tesis, los equipos que actualmente se utilizan para la monitorización de la calidad del aire en las unidades de vigilancia, son caros, pesados y no portátiles, y requieren de personal cualificado para realizar el mantenimiento. Además, los equipos deben ser instalados en cabinas antivandálicas climatizadas, ubicadas en lugares representativos cuidadosamente seleccionados, provistos de una conexión eléctrica de alta potencia. Una unidad completa de vigilancia de la calidad del aire tiene un precio del orden de 300.000 € más unos elevados costes fijos anuales de mantenimiento y calibración. Por estas razones, es conveniente desarrollar métodos alternativos portátiles de bajo coste para la medición de la contaminación atmosférica, con el fin de obtener información analítica fiable y altamente distribuida, complementaria a los datos proporcionados por las redes convencionales de vigilancia de la calidad del aire.

El primer estudio llevado a cabo en esta Tesis (**Artículo N.º I**) se ha centrado en el desarrollo de un novedoso concepto analítico que consiste en el uso combinado de electrodos serigrafiados comerciales modificados químicamente como muestreadores pasivos y detectores voltamperométricos para la monitorización de los niveles de ozono troposférico.

El segundo y tercer estudio tuvo como objetivo el desarrollo de metodologías colorimétricas utilizando como dispositivo de medida la cámara de un smartphone para la detección de ozono troposférico (**Artículo N.º II**) y dióxido de nitrógeno (**Artículo N.º III**) en el aire ambiente.

Artículo I

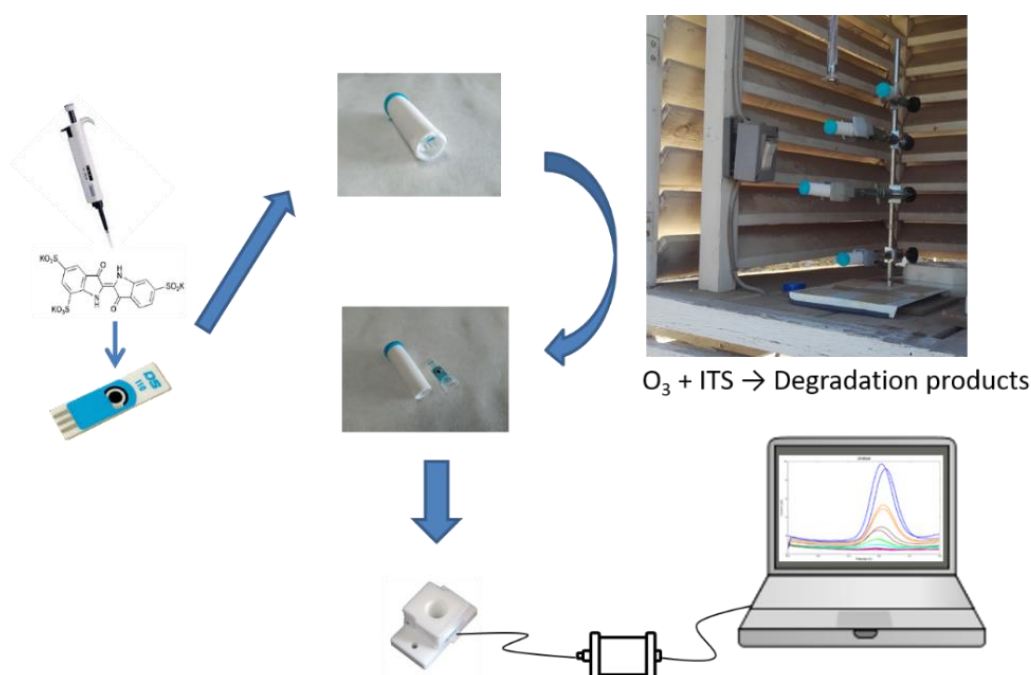
A passive sampling-voltammetric detection approach based on screen-printed electrodes modified with indigo trisulfonate for the determination of ozone in ambient air

Maria Cerrato-Alvarez ^a, Conrado Miró-Rodríguez ^b, Eduardo Pinilla-Gil ^a,

^a Departamento de Química Analítica and IACYS, Universidad de Extremadura, Av. de Elvas, s/n, 06006 Badajoz, Spain

^b Departamento Física Aplicada, Universidad de Extremadura, Av. de la Universidad, s/n, 10071 Cáceres, Spain

Corresponding author: epinilla@unex.es



Sensors & Actuators B: Chemical 273 (2018) 735-741

(DOI: 10.1016/j.snb.2018.06.114)

Abstract

We explore in this work a novel analytical concept consisting on the combined use of chemically modified commercial screen-printed electrodes as passive samplers and voltammetric detectors for monitoring of ozone levels in ambient air, a highly relevant pollutant for air quality assessment. The proposed approach is based on the modification of commercial carbon screen-printed electrodes by surface deposition of a known amount of indigo trisulfonate (ITS). The screen-printed platforms are then inserted in passive sampler diffusive bodies and exposed to ambient air for a relatively short period (5 h), allowing the reaction of ITS with tropospheric ozone to proceed. After the sampling stage, the remaining ITS onto the electrode surface is solubilized in 0.1 M perchloric acid and quantified by square wave voltammetry using a portable potentiostat. The optimization of the experimental conditions allows to measure 5-h average ambient air ozone levels in the range 20–120 $\mu\text{g m}^{-3}$ (detection limit 1.6 $\mu\text{g m}^{-3}$), covering the usual ozone range in most urban and rural environments. The relative standard deviation of the combined passive sampling – voltammetric detection system varied from 9.5 to 17.6 %. The proposed methodology was tested in field conditions against a reference UV absorption equipment with acceptable results showing a significant correlation at the 95 % confidence level, with slope and intercepts not statistically different from expected values. The uncertainty of the proposed method was estimated to be in the range 25.6–26.2 according to ISO 13,752. The combination of cheap and simple sampling and detection based on chemically modified screen-printed electrodes opens new analytical options in ambient air monitoring, with promising applicability for decentralized testing by simple and affordable air pollution sensors.

Keywords: *Passive sampler, indigo trisulfonate, ozone, screen-printed carbon electrode, SWV.*

1. Introduction

Tropospheric ozone is a secondary atmospheric pollutant formed by photochemical reactions of precursor gases including volatile organic compounds and nitrogen oxides, activated by solar radiation and temperature [1]. Periodic episodes of high ozone concentrations are related to negative effects on human health and have a negative impact on vegetation and in infrastructure [2–4]. Moreover, tropospheric ozone is also an important greenhouse gas that contributes to climate change [4,5]. Air quality guidelines and legislation consider ozone as a priority pollutant. E.g., European Union Directive 2008/50/EC [6] regulate alert and information thresholds and maximum level for human health protection at $180 \mu\text{g m}^{-3}$ (hourly average) and $120 \mu\text{g m}^{-3}$ (8-hour average), respectively. Several analytical techniques for the measurement of tropospheric ozone levels have been described in the literature, based on a wide range of analytical signals including UV-Vis spectrophotometry and chemiluminescence [7]. Although these methods enable accurate determination of ozone concentrations in real time, the instruments employed tend to be bulky and expensive, so the measurements are limited to specific places lacking from desirable spatial resolution to assess levels in complex environments, notably in urban areas. The reference method that is commonly used in air quality surveillance networks is based on the measurement of the absorbance of ozone in the ultraviolet region (EN 14,625/2013) [8].

Passive sampling combined with low cost sensors is a promising alternative for affordable monitoring of tropospheric ozone since this strategy can provide average concentrations in multiple points, based on the exposure time in diffusive regime [9]. Chemical methods of passive sampling for ozone generally involve a chemical reaction of ozone with a reagent and measurement of the product formed or the remaining reagent, using an appropriated analytical technique [10,11].

Several compounds have been used as ozone reagents, as potassium iodide [10,12], nitrite [13] or 1,2-di(4-pyridyl)-ethylene [12]. The iodometric method is easy and simple, but it only provides an estimation of total oxidants concentration, so it's rather unspecific [10]. In Radiello® passive samplers the 1,2-di(4-pyridyl)-ethylene reagent is generally used, this reagent reacts with ozone providing 4-pyridyl aldehyde which is condensed with 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazine (MTBH) to yield the

corresponding azide that is yellow which can be determined by UV-Vis spectrophotometry [12]. A chemical method recently developed for the determination of ozone is based on its reaction with indigo trisulfonate (ITS). In this method, ozone adds itself across to the C=C double bond of the ITS molecule, and the concentration of ozone is determined from discoloration degree measured at 600 nm [14]. Another study proposed the indirect determination of ozone in ambient air, based on the fluorescence measurement of the anthranilic acid formed with the reaction between ozone and ITS [10].

It is well known that electroanalytical methods offer a low cost, short analysis time and miniaturization and automation potential that allow the development of highly sensitive methodologies using simple portable devices that allow fast screening and in-field / on-site monitoring [15]. Screen-printed electrodes are a consolidated tool in this field, with demonstrated applicability in environmental analysis [16–18].

The voltammetric behaviour of ITS is not reported in the literature but the analog compound indigo carmine has been studied by Fernández y Costa et al. [19] and He et al. [20] using pre-treated carbon paste electrodes (CPE). The CPE has advantages of background current in a wide potential range, low noise, high sensibility and good chemical and physical stability [20,21]. One of the main problems presented by carbon electrodes is the adsorption of indigo carmine on the surface of the electrode [22]. Therefore, electrochemical methods for determination of indigo carmine using electrode materials in which indigo show little adsorption have been investigated. Silva et al. [21] proposed the electrochemical determination of carmine indigo in water samples using cathodically pretreated boron-doped diamond electrode (BDD). Although this electrode offers a good electrochemical stability the manufacture of BDD electrode is quite expensive. An alternative is the use of redox mediators to reduce the fouling effect of the electrode surface [23]. Castaño et al. [24] studied the electrochemical behaviour of indigo carmine on gold electrodes. A few papers about the use of screen-printed electrodes (SPEs) in electrochemical analysis of indigo carmine have been published. Díaz et al. [22] and Fanjul et al. [25] described the voltammetric behaviour of indigo carmine on different commercial screen-printed carbon electrodes (SPCEs). In

addition to voltammetric techniques, Bengoechea et al. [26] designed a flow injection system (FIA) for quantification of indigo by amperometric detection.

The main objective of this work was the development a novel miniaturized ambient air passive sampler – voltammetric detector for gaseous atmospheric pollutants, using screen-printed electrodes as support, with potential applicability for decentralized, low cost monitoring. We have selected ozone as a model pollutant for testing the approach. Indigo trisulfonate deposited onto the working electrode surface reacts with tropospheric ozone through a diffusive barrier for a given time, and the remaining amount is determined by square wave voltammetry after extraction from the electrode surface by an appropriate electrolyte solution.

2. Experimental

2.1. Reagents

All chemicals used for the preparation of stock and standard solutions were of reagent grade. Potassium indigo trisulfonate (ITS) was purchased from Sigma-Aldrich (Batch Number: MKBV0887V) and HClO_4 was purchased from Panreac (Spain). All the solutions were prepared using ultrapure water (18.2 M Ω cm, 25 °C) from an Ultramatic system (Wasserlab, Spain).

2.2. Apparatus and electrodes

2.2.1. Passive sampling

Radiello (Sigma-Aldrich) general use diffusive bodies for passive sampling in ambient air were modified for housing screen-printed platforms (DropSens, Spain, SPCE model DRP-110). One base of the cylindrical diffusive bodies was cut and replaced by a fabricated plastic coupling piece provided with a slot for inserting the electrode. The surface of the working electrode remains exposed in the center of the diffusive body during sampling. The modified passive sampler structure is illustrated in Figure 1. For further details about field measurements, please refer to the Section 1 Supplementary material, Figure S1.

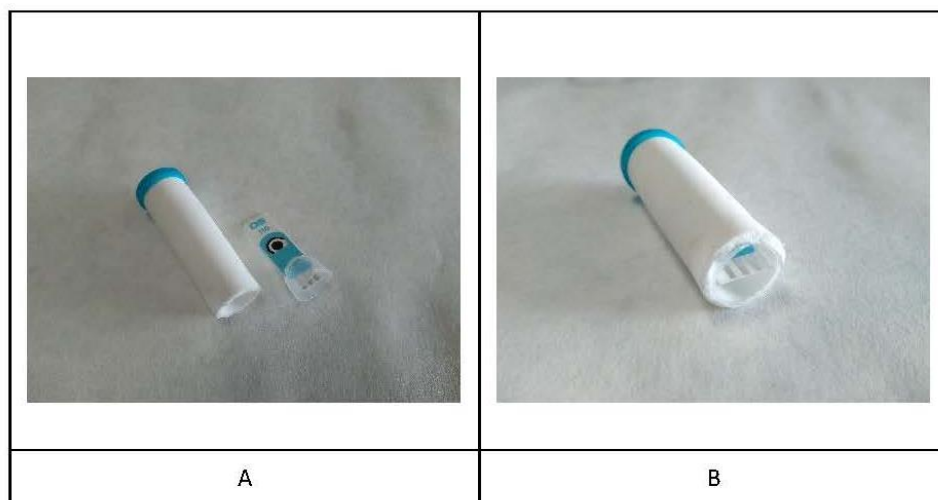


Figure 1. Passive sampling: A) disassembled sampler showing the diffusive body and the screen-printed electrode inserted in the plastic coupling piece; B) Assembled sampler.

2.2.2. Voltammetric measurements

Cyclic and square wave voltammetry measurements were carried out by a portable electroanalytical equipment. The three electrodes screen-printed platforms (SPCE, working and auxiliary electrodes made of carbon, pseudoreference electrode made of silver) were placed in the bottom of a DropSens (CFLWCL-CONIC-TEF) teflon conic cell, specially designed to perform analysis on up to 2 mL solution. A vertical stirrer (Heidolph, Germany) was used to stir the solution for solubilization of ITS before voltammetric measurements. The cell was controlled by a computerized hand-held, USB-powered μ Stat 200 DropSens potentiostat/galvanostat (DropSens, Spain) interfaced with a laptop and controlled by the DropSens PC software. The configuration of the electrochemical equipment is presented in Section 2 of the Supplementary material, Figure S2.

A commercial UV photometric ozone analyzer (Model 49i, Thermo Electron Corporation), was used to accuracy check of the ozone levels measurements carried out by the passive sampling – voltammetric detection approach. Field validation of the proposed method was performed in October-November 2017 at the location of the reference UV photometric ozone analyzer in the University Campus of Badajoz, Spain (field unit belonging to the air quality surveillance network of Extremadura, Figure S1).

The reference ozone analyzer is routinely calibrated and maintained according to standard protocols of European air quality networks.

A model A500 Oxitres (Spain) ozone generator was used for the study of the ozone-ITS reaction kinetics in laboratory conditions.

2.3. *Experimental procedure for passive sampling of ozone in ambient air*

A $7.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ITS aqueous stock solution was prepared daily and kept in an opaque flask. A $2.3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ITS solution was prepared by dilution in water. 50 μL of this solution was deposited on the carbon working electrode of each of a set of four screen-printed platforms. The water was allowed to dry (two minutes at room temperature), and the ITS modified screen-printed platforms were inserted in the passive sampler body described in 2.2.1. One sampler was kept closed in the darkness as a blank and the rest of the passive samplers (a set of three were exposed to air for 5 h, Figure S1) inside a meteorological cabin to protect samplers from rain and excessive wind, while maintaining free ventilation. After sampling, the passive samplers were transferred to the laboratory for voltammetric determination of the ITS remaining on the working electrode. The molar amount of ozone that has reacted during the sampling period (Q) equals the molar amount of ITS consumed, according to their well-known (1:1) reaction [14], so Q can be calculated by the difference between initial ITS and remaining ITS after sampling. Then, the 5-h average ozone concentrations in ambient air is derived from Fick's first law of diffusion, assumption of steady state and one spatial dimension:

$$F = D \frac{[O_3]}{L} \quad (1)$$

where F is ozone diffusion flux ($\text{mol m}^{-2} \text{ min}^{-1}$), D is the diffusion coefficient of ozone in air ($\text{m}^2 \text{ min}^{-1}$), $[O_3]$ is ozone concentration in ambient air ($\mu\text{g m}^{-3}$), and L is the diffusion path (m).

The amount of gas, Q (mol) flowing through a given cross-sectional area, a (m^2), of the passive sampler for a given time, t (min), is:

$$Q = F \cdot a \cdot t \quad (2)$$

Substituting the F value of the Eq. (1).

$$Q = D \frac{[O_3]}{L} \cdot a \cdot t \quad (3)$$

Defining the sampling rate, S ($\text{m}^3 \text{min}^{-1}$) as:

$$S = \frac{D \cdot a}{L} \quad (4)$$

The concentration of ozone in the ambient air is given by:

$$[O_3] = \frac{Q}{S \cdot t} \quad (5)$$

Therefore, knowing the sampling rate of the passive sampler S , the amount of gas that has diffused through the sampler (Q) and the time it has been exposed to air (t), the average environmental concentration of O_3 in the air ($\mu\text{g m}^{-3}$) during the period sampled can be calculated [11]. Ozone levels are also regulated in ppb units, e.g. by U.S. National Ambient Air Quality Standards (1 ppb = $1.96 \mu\text{g m}^{-3}$).

2.4. *Voltammetric measurement of ITS at SPCE*

The SPCEs containing the remaining ITS after exposure to ambient air were placed in the teflon conic cell and connected to the potentiostat. 1 mL of 0.1 M HClO_4 solution was added and the solution was gently stirred (75 rpm) for five minutes to redissolve the ITS remaining on the electrode surface. The square wave voltammetry (SWV) determination was started with the following parameters: electrode conditioning time: 45 s at -0.5 V (this step is needed to provoke the reduction of ITS to leuco ITS reduced species at the electrode/solution interface [22]); SWV frequency 10 Hz; amplitude 70 mV; potential increment 2 mV. Initial and final potentials were -0.5 V and 0.0 V, respectively. ITS standard solution for method optimization were prepared in 0.1 M HClO_4 .

ITS quantification was performed by standard additions. All real samples analyses were performed in triplicate.

3. Results and discussion

3.1. *Voltammetric behaviour of ITS and method optimization*

The voltammetric response of ITS was first explored by cyclic voltammetry on SPCE in a 0.1 M HClO_4 solution containing 7.3×10^{-5} M ITS (Figure 2). Cyclic

voltammogram was recorded with the following conditions: E_{step} : 10 mV, sweep rate: 50 mV s^{-1} , E_b : -0.5 V to 1.0 V, E_{vtx1} : 1.0 V and E_{vtx2} : -0.5 V. ITS showed two oxidation processes during the anodic potential scan, attributed to the oxidation of leucoindigo to indigo species followed by the oxidation of indigo to dehydroindigo species. This electrochemical behaviour is similar to indigo carmine as previously described [19,22]. From the two processes observed, the first one is characterized by a well-defined reversible electrodic signal, the anodic peak appearing at -0.17 V and the corresponding cathodic peak at -0.27 V. The second anodic process occurs at +0.51 V and is an irreversible signal. The reversibility of this electrodic process depends on the potential scan rate. The first anodic peak was selected to carry out the calibration and subsequent application to measurement of ITS concentration in real samples. Then, the instrumental parameters related to the voltammetric determination of ITS were optimized, and the following optimal values were found: frequency 10 Hz, amplitude 70 mV and potential increment 2 mV. The supporting electrolyte solution (0.1 M HClO_4) was chosen on the basis of previous voltammetric studies of indigo carmine on pre-treated carbon paste electrodes [22].

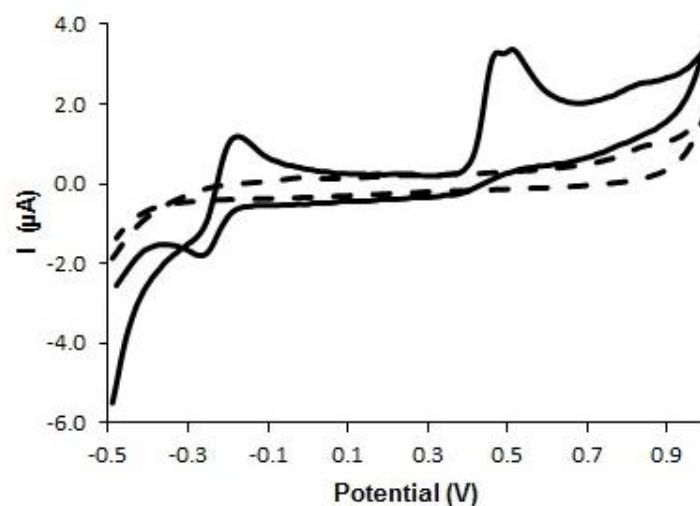


Figure 2. Cyclic voltammograms for $7.3 \times 10^{-5} \text{ M ITS}$ in 0.1 M HClO_4 (black line solid); background current recorded in $0,1 \text{ M HClO}_4$ (black dashed line).

3.2. Calibration data

Calibration data for ITS by using SPCE were obtained by analyzing in duplicate standard solutions of increasing concentrations from 0.7 to $46.7 \mu\text{mol L}^{-1}$. Figure 3 presents the calibration curve and typical SWV curves for the concentration levels

assayed. A good correlation coefficient (R^2) 0.9984 was obtained and the linearity was 99 %. The detection limit, calculated according to the IUPAC definition, was $0.71 \mu\text{mol L}^{-1}$. The detection limit obtained is similar to those described in the literature for the determination of indigo carmine on screen-printed electrodes. E.g. Díaz-González et al. [22] found a detection limit of $0.34 \mu\text{mol L}^{-1}$. In a recent publication, Silva et al. [21] reported a better detection limit of $0.058 \mu\text{mol L}^{-1}$ for indigo carmine, but using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. On the other side, Arvand et al. [23] reported a value of the detection limit of $0.36 \mu\text{mol L}^{-1}$, similar to that provided by screen-printed electrodes, using and electron transfer mediator modified carbon paste electrode. In any case, the detection limit we have obtained for SWV detection of ITS on SPCE is enough for the application of ITS as indicator of ozone reactivity after passive sampling. Moreover, the passive sampling strategy offers the possibility of regulating the sensitivity by adjusting sampling time as necessary to obtain a more significant difference between initial and final amount of ITS on the electrode surface.

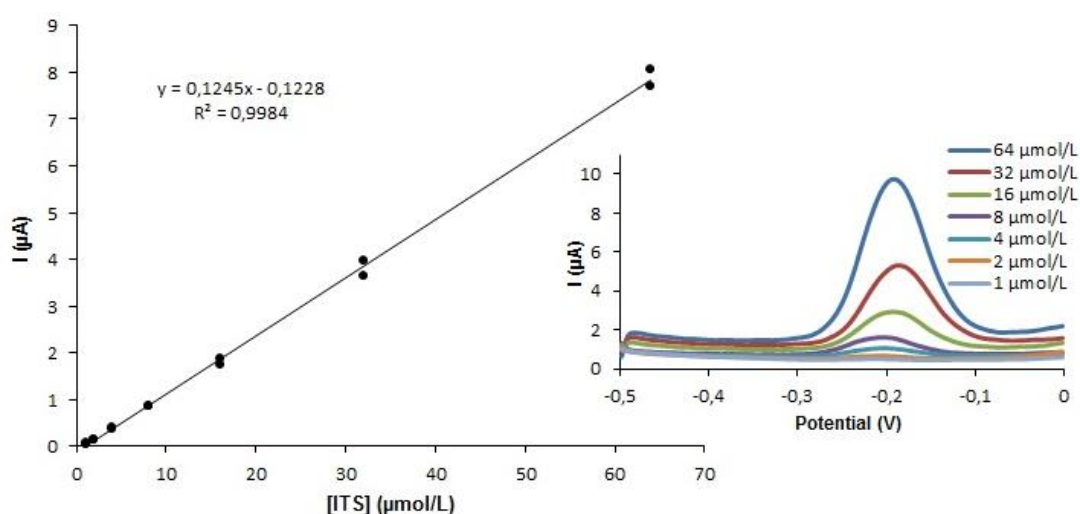


Figure 3. Calibration curve and corresponding square wave voltammograms for increasing concentrations of ITS from 0.7 to $46.7 \mu\text{mol L}^{-1}$ in 0.1 M HClO_4 by using the SWV optimized method on the screen-printed carbon electrode. Frequency 10 Hz , amplitude 70 mV and potential increment 2 mV .

The repeatability of the voltammetric measurements was 6 % (relative standard deviation) estimated by 10 repetitive measurements of a $7.3 \times 10^{-5} \text{ M}$ ITS standard solution. This result is similar to the values previously found in the literature

for measurements of indigo carmine on SPCE [22,26]. The reproducibility was 7 % (relative standard deviation) evaluated by analyzing a 7.3×10^{-5} M ITS standard solution on a set of 5 different electrodes, also similar to the values found in the literature. Repeatability and reproducibility values were acceptable considering the disposable nature of these low-cost electrodes.

According to the procedure described in 2.3 for conversion of reacted ITS to ozone levels in ambient air, and taking into account the analytical sensitivity of the calibration line ($0.67 \mu\text{M}$ ITS), the detection limit of the passive sampling – voltammetric detection method in terms of ozone concentration in air was estimated to be around $1.6 \mu\text{g m}^{-3}$, sufficient to monitor the usual range of this pollutant in ambient air (human health protection limits are $120 \mu\text{g m}^{-3}$ maximum daily 8-h mean and $180 \mu\text{g m}^{-3}$ 1-h alert thresholds, according to european regulations).

3.3. *Kinetics of ozone reaction with ITS in aqueous solution*

Before applying the proposed method to ozone detection in ambient air, an experiment was carried out in laboratory conditions to test the capability of the voltammetric approach to monitor the 1:1 ozone – ITS reaction by the proposed SWV method on SPCE. A flow from the ozone generator (500 mg h^{-1}) was bubbled through a flask containing 25 mL of 7.3×10^{-4} M ITS solution. 50 μL aliquots of the solution were taken every 10 minutes and assayed for ITS by SWV using the instrumental parameters described in 2.4. The results of the experiment (Figure 4) shown a linear correlation between ITS concentration and time (0 order kinetics), with quantitative depletion of ITS in solution after 120 minutes.

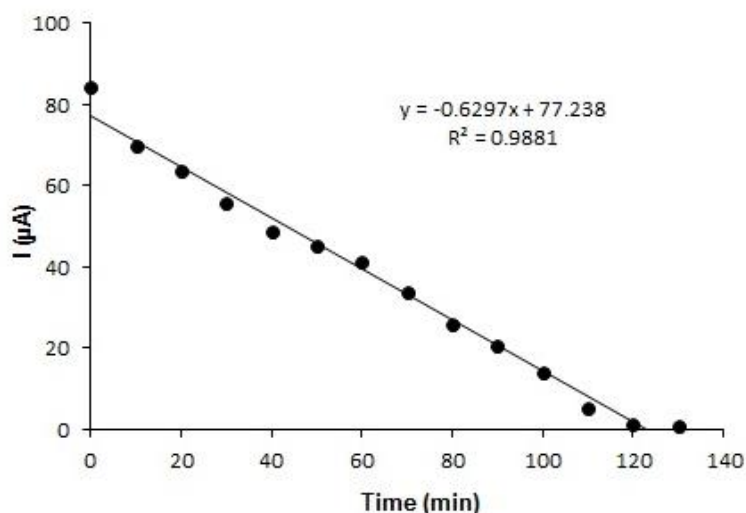


Figure 4. Kinetics of ITS degradation by gaseous ozone in aqueous medium. Initial concentration 7.3×10^{-4} M ITS. SWV measurements conditions as in Figure 3.

3.4. Field validation of the method

Once optimized, the proposed passive sampling - voltammetric detection method was applied to the determination of ozone levels in ambient air at the University Campus of Badajoz during a one-month period from October to November 2017. In this period the temperature and relative humidity varied between 16-29 °C and 18-73 %, respectively. The value of the sampling rate (S) was obtained from a set of sampling experiments by applying Eq. (5), where Q is the molar amount of ozone that has reacted with ITS. Q is obtained from the difference between initial ITS and remaining ITS after sampling, which was measured by the passive sampling – voltammetric detection approach, and $[O_3]$ was obtained from the reference UV absorption standard ozone analyzer (Table 1). The average value of the sampling rate, S , was $3.54 \times 10^{-6} \text{ Nm}^3 \text{ min}^{-1}$ so this value was used in further experiments for testing the correlation between the proposed and the reference method. It's important to stress that the sampling rate has been estimated for a given range of environmental conditions in our location (notably temperature and humidity) so it could be need to recalculate if environmental conditions are very different. Blank values were investigated by modifying screen-printed electrodes with 50 μL of $2.3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ standard solution and storing them inside closed recipients during the sampling time, and measuring the difference of ITS content after the sampling period. No significant differences in ITS content were found so it was concluded that ITS degradation in absence of ozone during the 5 h sampling

period is negligible. The relative standard deviation of the combined passive sampling – voltammetric detection system varied from 9.5 to 17.6 %.

Table 1. Sampling rate (*S*) at 16 - 29 °C and 18 - 73 % RH, 5-h exposure.

Date of analysis	Mean of the sampling rate (N=3) ($\times 10^6 \text{ N m}^3 \text{ min}^{-1}$)	Max.	Min.
11/10/2017	3.33	4.07	2.59
17/10/2017	3.27	3.75	2.72
18/10/2017	3.21	3.56	2.71
23/10/2017	3.60	3.76	3.43
30/10/2017	4.49	4.98	4.24
06/11/2017	3.32	3.46	3.18
Mean \pm SD	3.54 \pm 0.48		

The correlation between the ozone concentration levels obtained by the proposed passive sampling - voltammetric method (triplicate samples) and the reference photometric ozone analyzer was evaluated by experimental measurements of ozone levels in seven different days (5 h sampling each day), the results are presented in Figure 5. A general overview shows a good correlation with R^2 equals to 0.896. The correlation was tested by regression analysis and it was found to be significant at the 95 % confidence level ($p < 10^{-4}$). 95 % confidence limits for the slope (0,781 to 1.331) and for the intercept (-24.604 to 20.304) contains the values 1 and 0 respectively.

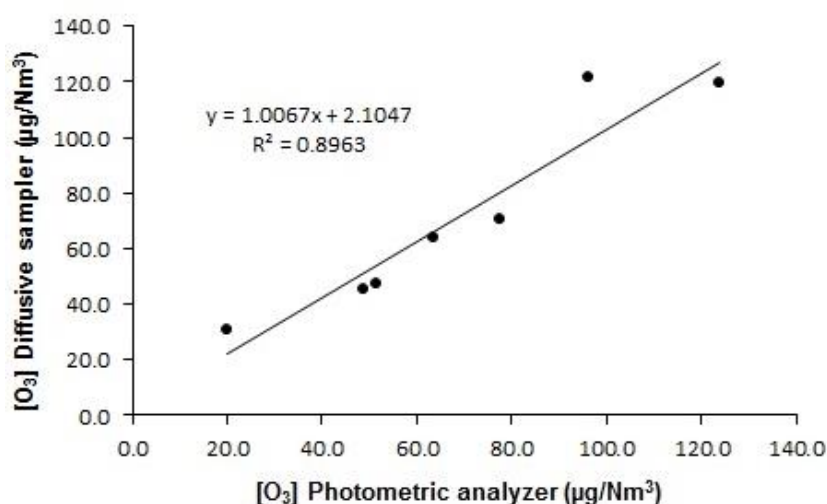


Figure 5. Correlation between results of tropospheric ozone levels in ambient air measured by the proposed passive sampling – voltammetric detection on SPCE against reference values obtained by a standard UV absorption instrument (5-h averages in both cases).

A further statistical assessment to test the measurement uncertainty of the proposed passive sampling – voltammetric detection method in field conditions was calculated according to the according to ISO 13,752 (Air quality - Assessment of uncertainty of a measurement method under field conditions using a second method as reference) [27], using the UV absorption method as reference. For further information about statistical details of this norm, please refer to Section 3 of the Supplementary material. The results of estimated uncertainties in the range of ozone concentration levels measured during the experimental campaign (app. 20-125 $\mu\text{g m}^{-3}$) are presented in Figure 6. The values range from 26.2 % at lower ozone levels to 25.6 % at higher ozone levels. The uncertainty values are somewhat high but within acceptable range considering the simplicity of the proposed passive sampling – voltammetric detection method based on disposable, low-cost screen-printed electrodes. Future developments would probably improve the analytical performance of this approach for ozone and other gaseous pollutants measurement in ambient air.

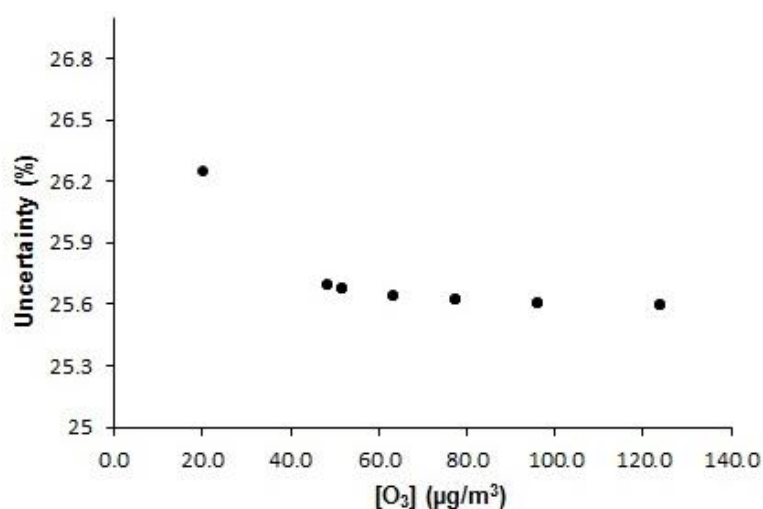


Figure 6. Estimated uncertainties of the proposed passive sampling – voltammetric detection method on SPCE in the range of ozone concentration levels measured during the field campaign, according to ISO 13,752.

4. Conclusions

A new analytical strategy for low cost, decentralized monitoring of tropospheric ozone in ambient air, based on the use of chemically modified screen-printed electrodes for passive sampling and voltammetric determination, has been validated in laboratory and field conditions showing its potential as a new analytical tool

in environmental monitoring of atmospheric pollutants. Indirect measurement of tropospheric ozone, based on its reaction with indigotrisulfonate onto the screen-printed electrode surface, protected by a diffusive barrier during the sampling stage, provides a useful methodology with a detection limit of $1.6 \mu\text{g m}^{-3}$, and estimated uncertainty around 25 % in the range of ozone levels 20–125 $\mu\text{g m}^{-3}$. The linear range covers ozone range for monitoring in most urban and rural areas. The whole equipment needed for sampling and analysis is portable and readily deployable in field conditions, so the proposed methodology opens a promising new field of applications for voltammetric detection based on chemically modified screen-printed devices.

Acknowledgements

We acknowledge Junta de Extremadura, Spain (projects PRI IB16114 and GR18068), and the air quality surveillance network of Extremadura (REPICA), all partially financed by European Union Funds for Regional Development (FEDER).

References

- [1] O.R. Cooper, D.D. Parrish, J. Ziemke, N. V. Balashov, M. Cupeiro, I.E. Galbally, S. Gilge, L. Horowitz, N.R. Jensen, J.-F. Lamarque, V. Naik, S.J. Oltmans, J. Schwab, D.T. Shindell, A.M. Thompson, V. Thouret, Y. Wang, R.M. Zbinden, Global distribution and trends of tropospheric ozone: An observation-based review, *Elem. Sci. Anthr.* 2 (2014) 29. doi:10.12952/journal.elementa.000029.
- [2] A. Santurtún, J.C. González-Hidalgo, A. Sanchez-Lorenzo, M.T. Zarrabeitia, Surface ozone concentration trends and its relationship with weather types in Spain (2001–2010), *Atmos. Environ.* 101 (2015) 10–22. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.11.005.
- [3] T.T.N. Trieu, D. Goto, H. Yashiro, R. Murata, K. Sudo, H. Tomita, M. Satoh, T. Nakajima, Evaluation of summertime surface ozone in Kanto area of Japan using a semi-regional model and observation, *Atmos. Environ.* 153 (2017) 163–181. doi:10.1016/j.atmosenv.2017.01.030.
- [4] J.A.A. Carnero, J.P. Bolívar, B.A. de la Morena, Surface ozone measurements in the southwest of the Iberian Peninsula (Huelva, Spain), *Environ. Sci. Pollut. Res.* 17 (2010) 365–368. doi:10.1007/s11356-008-0098-9.
- [5] P.S. Monks, A.T. Archibald, A. Colette, O. Cooper, M. Coyle, R. Derwent, D. Fowler, C. Granier, K.S. Law, G.E. Mills, D.S. Stevenson, O. Tarasova, V. Thouret, E. Von Schneidmesser, R. Sommariva, O. Wild, M.L. Williams, Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, *Atmos. Chem. Phys.* (2015) 8889–8973. doi:10.5194/acp-15-8889-2015.
- [6] EU, Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe, *Off. J. Eur. Communities.* 152 (2008) 1–43. doi:http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:EN:PDF.
- [7] M.I.H. Helaleh, S. Ngudiwaluyo, T. Korenaga, K. Tanaka, Development of passive sampler technique for ozone monitoring. Estimation of indoor and

- outdoor ozone concentration., *Talanta*. 58 (2002) 649–59. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/18968794> (accessed January 9, 2018).
- [8] EN 14625 Ambient air quality. Standard method for the measurement of the concentration of ozone by ultraviolet photometry, (2013).
- [9] A. Kot-Wasik, B. Zabiegała, M. Urbanowicz, E. Dominiak, A. Wasik, J. Namieśnik, Advances in passive sampling in environmental studies, *Anal. Chim. Acta*. 602 (2007) 141–163. doi:10.1016/J.ACA.2007.09.013.
- [10] E.P. Felix, J.P. Filho, G. Garcia, A.A. Cardoso, A new fluorescence method for determination of ozone in ambient air, *Microchem. J.* 99 (2011) 530–534. doi:10.1016/j.microc.2011.07.006.
- [11] G. Garcia, A.G. Allen, A.A. Cardoso, A New and Simple Visual Technique Based on Indigo Dye for Determination of Ozone in Ambient Air, *Water, Air, Soil Pollut.* 225 (2014) 1836. doi:10.1007/s11270-013-1836-2.
- [12] D. Alejo, M.C. Morales, V. Nuñez, L. Bencs, R. Van Grieken, P. Van Espen, Monitoring of tropospheric ozone in the ambient air with passive samplers, *Microchem. J.* 99 (2011) 383–387. doi:10.1016/J.MICROC.2011.06.010.
- [13] D.G. Madruga, R.F. Patier, E.D. Ramiro, M.D. Garraleta, Study of the superficial ozone concentrations in the atmosphere of comunidad de Madrid using passive samplers, *Rev. Salud Ambient.* 1 (2001) 20–29. <http://ojs.diffundit.com/index.php/rsa/article/view/436> (accessed January 10, 2018).
- [14] G. Garcia, A.G. Allen, A.A. Cardoso, Development of a sensitive passive sampler using indigotrisulfonate for the determination of tropospheric ozone, *J. Environ. Monit.* 12 (2010) 1325. doi:10.1039/b920254d.
- [15] I. Cesarino, F.C. Moraes, S.A.S. Machado, J. PassarettiFilho, A.A. Cardoso, A New Indirect Electrochemical Method for Determination of Ozone in Water Using Multiwalled Carbon Nanotubes, *Electroanalysis*. 23 (2011) 1512–1517. doi:10.1002/elan.201000756.
- [16] O.D. Renedo, M.A. Alonso-Lomillo, M.J.A. Martínez, Recent developments in

- the field of screen-printed electrodes and their related applications, *Talanta*. 73 (2007) 202–219. doi:10.1016/j.talanta.2007.03.050.
- [17] M. Li, Y.T. Li, D.W. Li, Y.T. Long, Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays-A review, *Anal. Chim. Acta*. 734 (2012) 31–44. doi:10.1016/j.aca.2012.05.018.
- [18] J. Barton, M.B.G. García, D.H. Santos, P. Fanjul-Bolado, A. Ribotti, M. McCaul, D. Diamond, P. Magni, Screen-printed electrodes for environmental monitoring of heavy metal ions: a review, *Microchim. Acta*. 183 (2016) 503–517. doi:10.1007/s00604-015-1651-0.
- [19] C. Fernández-Sánchez, A. Costa-García, Voltammetric studies of indigo adsorbed on pre-treated carbon paste electrodes, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 776–781. doi:10.1016/S1388-2481(00)00117-X.
- [20] J.-B. He, G.-H. Ma, J.-C. Chen, Y. Yao, Y. Wang, Voltammetry and spectroelectrochemistry of solid indigo dispersed in carbon paste, *Electrochim. Acta*. 55 (2010) 4845–4850. doi:10.1016/j.electacta.2010.03.064.
- [21] T.A. Silva, G.F. Pereira, O. Fatibello-Filho, K.I.B. Eguiluz, G.R. Salazar-Banda, Electroanalytical sensing of indigo carmine dye in water samples using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode, *J. Electroanal. Chem.* 769 (2016) 28–34. doi:10.1016/j.jelechem.2016.03.015.
- [22] M. Díaz-González, C. Fernández-Sánchez, A. Costa-García, Comparative Voltammetric Behavior of Indigo Carmine at Screen-Printed Carbon Electrodes, *Electroanalysis*. 14 (2002) 665. doi:10.1002/1521-4109(200205)14:10<665::AID-ELAN665>3.0.CO;2-C.
- [23] M. Arvand, M. Saberi, M.S. Ardaki, A. Mohammadi, Mediated electrochemical method for the determination of indigo carmine levels in food products, *Talanta*. 173 (2017) 60–68. doi:10.1016/j.talanta.2017.05.062.
- [24] M. Castaño-Álvarez, M.T. Fernández-Abedul, A. Costa-García, Gold Electrodes for Detection of Enzyme Assays with 3-Indoxylphosphate as Substrate, *Electroanalysis*. 16 (2004) 1487–1496. doi:10.1002/elan.200302985.

- [25] P. Fanjul-Bolado, D. Hernández-Santos, P.J. Lamas-Ardisana, A. Martín-Pernía, A. Costa-García, Electrochemical characterization of screen-printed and conventional carbon paste electrodes, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 3635–3642. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2007.12.044.
- [26] M.J. Bengoechea Álvarez, M.T. Fernández Abedul, A. Costa García, Flow amperometric detection of indigo for enzyme-linked immunosorbent assays with use of screen-printed electrodes, *Anal. Chim. Acta.* 462 (2002) 31–37. doi:10.1016/S0003-2670(02)00310-0.
- [27] ISO 13752 Air quality. Assessment of uncertainty of a measurement method under field conditions using a second method as reference, (2000).

Supplementary Material

Section 1

As can be seen in Figure S1 A, passive samplers were exposed inside a meteorological cabin at the University Campus of Badajoz. The passive sampler – voltammetric detection approach was validated by the reference UV absorption standard ozone analyzer located in the air quality unit, Figure S1 B.

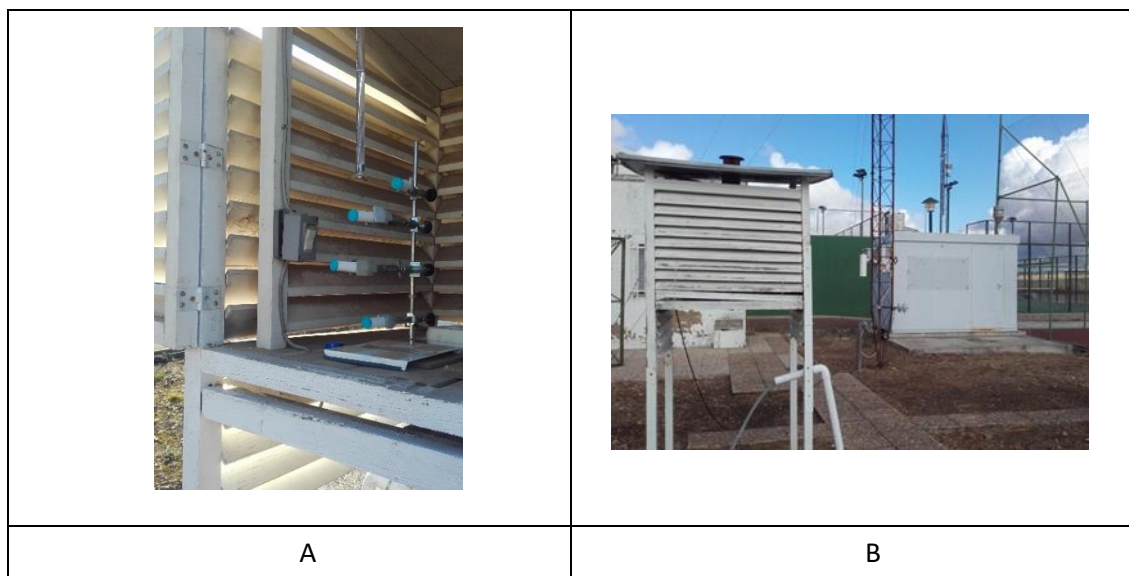


Figure S1. Passive sampling (A) and Field deployment (B) of the passive samplers.

Section 2

For voltammetric measurements, the screen-printed platforms were placed in teflon conic cell (Figure S2). The capacity of this cell is up to 2.0 mL sample solution for batch analysis, allowing convenient overhead stirring and spiking of solution to perform standard addition methods.



Figure S2. Voltammetric teflon conic cell, specially designed to perform analysis on screen-printed platforms (up to 2 mL solution volume).

Section 3

The principle of the ISO 13,752 is a model of variance based on fitting values b_0 , b_1 , a_0 , a_1 and a_2 :

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_i \quad (1)$$

$$s_i^2 = a_0^2 + a_1^2 x_i + a_2^2 x_i^2 \quad (2)$$

where x refers to the reference method and y refers to the tested method. The logarithmic likelihood is calculated:

$$l = \sum_1^N \left(-\ln(s_i) - 0.5 \cdot \ln(2\pi) - \frac{(y_i - \hat{y}_i)^2}{2s_i^2} \right) \quad (3)$$

where s_i is the standard deviation calculated for the concentration of the reference method x_i , y_i the value of the concentration of the passive sampler, \hat{y} the estimated value of the concentration measured by passive sampler, \hat{y}_i the estimated value of the concentration measured by passive sampler for the concentration value x_i and N is the number of measurement pairs (17).

Once the model is applied (e.g. by using Excel solver module), it was found that $|b_0| - 2s_{b_0} > 0$ and $|b_1 - 1| - 2s_{b_1} > 0$ (with s_{b_0} and s_{b_1} being the standard deviations of b_0 and b_1 , respectively). So the model detected a significant systematic

error that shall be included in uncertainty calculations. Therefore, the measurement uncertainty is calculated by:

$$U = 2\sqrt{s^2 + (\Delta y)^2} \quad (4)$$

where Δy is the value of the systematic error.

Artículo II

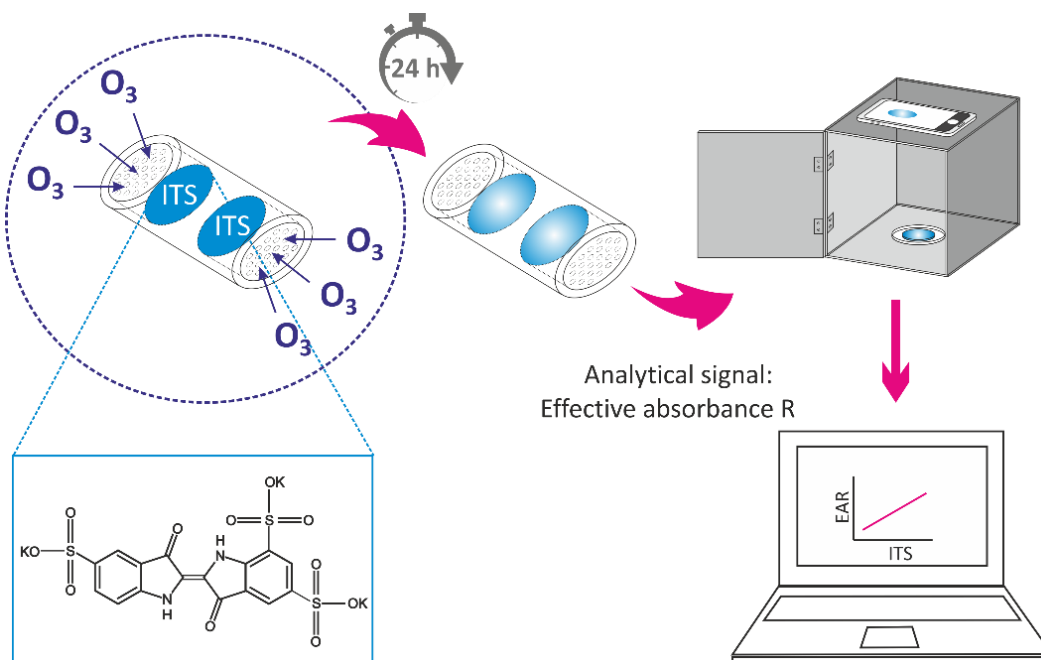
Measurement of tropospheric ozone by digital image analysis of indigotrisulfonate-impregnated passive sampling pads using a smartphone camera

Maria Cerrato-Alvarez ^{a,*}, Samuel Frutos-Puerto ^a, Conrado Miró-Rodríguez ^b, Eduardo Pinilla-Gil ^a

^a Departamento de Química Analítica and IACYS, Universidad de Extremadura, Av. de Elvas, s/n, 06006 Badajoz, Spain

^b Departamento Física Aplicada, Universidad de Extremadura, Av. de la Universidad, s/n, 10071 Cáceres, Spain

Corresponding author: macerratoa@unex.es



Microchemical Journal 154 (2020) 104535

(DOI: [10.1016/j.microc.2019.104535](https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104535))

Abstract

In this work, we propose a low cost and portable method for the monitoring of daily tropospheric ozone levels, through the combination of passive sampling and digital analysis of images taken with the camera of a smartphone. The analytical signal used is the degradation of the blue color of indigotrisulfonate deposited on a passive sampling device, depending on its reaction with ozone to form colorless products. The discoloration was measured by tracking the RGB parameters obtained from images taken with the camera. The RGB signals were processed using different mathematical algorithms of digital image analysis, of which the effective absorbance from R channel (EA_R) was selected as optimal. The detection limit was $3.3 \mu\text{g m}^{-3}$. The linear range obtained was between 11 and $109 \mu\text{g m}^{-3}$ for EA_R , sufficient for the measurement of usual environmental levels of ozone in urban or rural environments. The practical application of the method was tested by measuring 24 h average levels of ozone in a suburban environment for three months, finding a good precision (RSD= 6.8 %), accuracy (relative errors from -14.0 to 5.7 %) and an adequate correlation ($r = 0.77$) against a spectrophotometric reference method. These results demonstrate the potential of the method as an auxiliary tool for the standard instruments, providing a rapid and decentralized measurement of ozone levels with adequate reliability.

Keywords: *Tropospheric ozone; Passive sampling; Digital image; Smartphone; RGB color model.*

1. Introduction

Ground level ozone is a secondary atmospheric pollutant found in photochemical smog with negative effects on human health and ecosystems, whose environmental levels are closely monitored by air quality networks. Furthermore, it is a greenhouse gas that contributes to global warming [1–4]. Precursor gasses, such as volatile organic compounds (VOCs), carbon monoxide (CO), methane (CH₄), non-methane volatile organic compounds (NMVOC) and nitrogen oxides (NO_x) are responsible for the formation of tropospheric ozone through a complex set of photochemical reactions [5,6]. The climate in southern Europe is favorable for the formation and accumulation of ozone. This natural factor together with anthropogenic emissions causes strong episodes in the summer months [7]. Environmental legislation in force in Europe sets different limit levels for tropospheric ozone concentrations for the protection of public health; target value (120 µg m⁻³, 8-h average), information threshold (180 µg m⁻³, hourly average) and alert threshold (240 µg m⁻³, hourly average) [8]. According to the 2018 Air Quality report in Europe published by the European Environmental Agency [9] only 17 % of all European stations fulfilled the long-term objective value for the protection of public health in 2016. Hence, the availability of appropriate analytical methods for monitoring ozone levels is of great importance to facilitate the investigation of their effects on humans and natural ecosystems [10].

Different analytical methodologies for the determination of ozone in ambient air have been reported in the literature. The standard method regularly used in air quality surveillance networks is based on the measurement of the ozone absorbance in the UV-vis region by an automatic photometric analyser (EN 14625/2013) [11]. Other analytical techniques described in the literature for the determination of ozone in ambient air are fluorescence and chemiluminescence [12,13]. These methodologies allow the monitorization of ozone levels in real time, but the instrumentation used is expensive and demands high maintenance costs [14]. In addition, the instruments used are not easily portable and depend highly on controlled environmental conditions (e.g. temperature and humidity), so they are normally installed in a limited number of fixed monitoring sites providing information with poor spatial resolution [15].

Some drawbacks of conventional techniques used for air ambient pollution monitoring can be addressed using passive sampling combined with low-cost sensors [16]. Passive sampling methods are useful tools for air pollution since they allow to perform simultaneous ozone measurements at multiple points informing on the spatial distribution of ambient ozone in an interest region. Besides, the devices used are relatively small, simple, light weight, minimal maintenance and low-cost [15,17–19]. Passive sampling generally involves a chemical reaction of ozone with a specific reagent and, then, determination of the product formed or remaining reagent using a suitable technique. The literature contains several examples of chemical reactions of this type [18,20–24]. E.g. García et al [19] have developed a method based on an ozone-indigo reaction: the ozone reacts with the olefinic double bond of the indigo molecule resulting in two nearly colorless products determined by spectrophotometry or visual comparison [10].

Colorimetric analysis based on digital processing of images is gaining importance in analytical chemistry [25–30]. This type of methodology is suitable for fast on-site monitoring with highly demanding analytical requirements, such as clinical and environmental analysis [31]. Digital image colorimetry could be considered a low-cost alternative which employs accessible devices to capture digital images, such as scanners [27,32,33], web-cams [34], digital cameras [30,31] or smartphones [25,26,28,29,35–37]. Currently, modern smartphones possess sophisticated optical sensors with powerful image-processing software that combines high data acquisition and processing capacity in the same device and that allows the development of new strategies which can be used by anyone [38]. The picture taken by the smartphone camera is stored in the memory encoded by bits. A typical grouping of these bits is in form of bytes (8 bits) representing the minimal homogeneous unity of color or pixel in a bitmap image. Therefore, one pixel can represent $2^8 = 256$ color variations. However, true-color image representation usually split these pixels in three channels (RGB) where each one represents a primary color by one byte, i.e., it can be obtained more than 16 million color variations ($2^{(3 \cdot 8)}$) [39]. These RGB values can be measured in an external computer using image-processing software, such as ImageJ [27,30,40], Adobe Photoshop [41],

Matlab [28,31–33,35,42,43], LabVIEW [44]; or smartphone apps such as photometrix [36,45], ColorAssist [29,46] or ColorConc [25].

Hence, the availability of inexpensive, simple and portable methods is essential to monitor the pollution in remote areas where the energy supply and the necessary infrastructure for the instrumentation are limited due to economic reasons [10,32]. In this study, we developed a simple, low-cost, rapid colorimetric methodology that allows the decentralized monitorization of tropospheric ozone levels in ambient air. For image analysis, different mathematical algorithms from RGB values were studied to relate it with indigotrisulfonate amount. Finally, the method developed was applied for the ozone monitoring in a suburban area of the city of Badajoz (Spain) and the colorimetric results were validated against a standard spectrophotometric method [19].

2. Experimental

2.1. Reagents

Analytical grade reagents were used for the preparation of stock and standard solutions. Potassium indigotrisulfonate (ITS) was obtained from Sigma-Aldrich (Merck, Darmstadt, Germany) (Batch Number: MKBV0887 V) and ethylene glycol was purchased from Merck. All solutions were prepared by dilution with ultra-pure water (18.2 M Ω cm, 25 °C) obtained from a Wasserlab Ultramatic system (Navarra de Tratamiento de Agua S.L., Pamplona, Spain).

2.2. Apparatus

2.2.1. Passive sampling

Owaga passive samplers (Owaga, USA) are composed of a Teflon body (19 mm in diameter and 26 mm in length) with two isolated cylindrical chambers. Each chamber is formed, from the inside to the outside, by a Teflon disk, a Teflon ring, a circular 14.5 mm diameter cellulose pad protected by a pair of stainless steel meshes and, at the end, a difussive cap with 25 holes as interface with ambient air (Figure 2b).

2.2.2. Acquisition of images

All images were obtained using a BQ (Madrid, Spain) smartphone (Aquaris M5 model) running Android operating system version 5.0 and equipped with a 13 Megapixels-resolution and 2.0 focus-ratio camera. The smartphone was mounted on a 25 x 25 x 25 cm portable home-built box made of white conglomerate wood (Figure 1). This device allows reproducible measurements by isolation from ambient light and controlled internal luminosity by a strip containing fourteen bright LEDs (D65 illuminant and 6500 K color temperature) which was placed on top of the box, in front of the fixed sample holder made of white plastic. D65 is the most used illuminant in colorimetric applications and, moreover, is established as a standard illuminant by the International Commission on Illumination (CIE) [47]. The images were processed using CorelDRAW X5 and Matlab R2015a software.

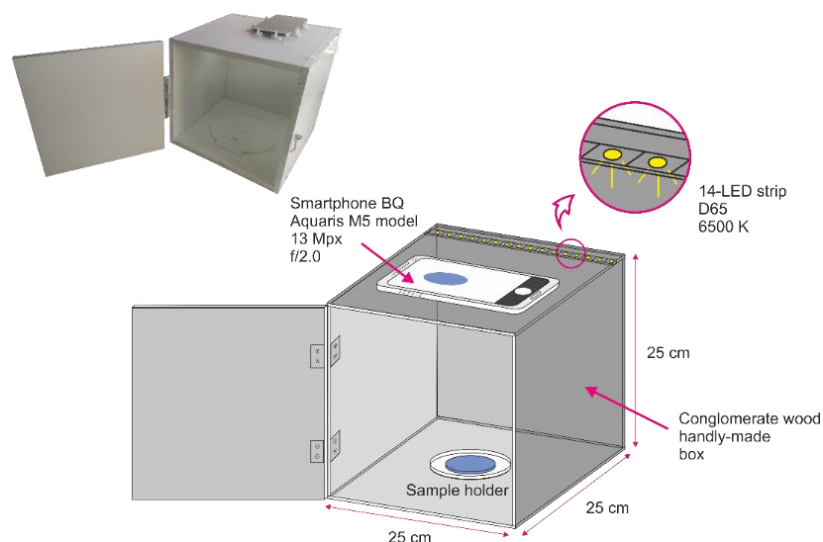


Figure 1. System used for the image capture with LEDs placed on top of the box in front of the sample holder.

2.2.3. Spectrophotometric measurements

Reference spectrophotometric measurements were taken by a UV-Visible spectrophotometer (Jenway, model 7315), employing a 10 mm quartz cuvette. For the measurements, the ITS was extracted from the sampling pads with the aid of water by an ultrasonic bath (Branson, model 2510).

2.3. Measurement of ozone levels in ambient air by passive sampling and digital image analysis

A 730 mg L^{-1} ITS stock solution was prepared daily in 50 % ethylene glycol and kept in an opaque flask. The addition of ethylene glycol as humectant increased the efficiency of the reaction between ozone and ITS [48]. The ozone sampling was performed by reaction with cellulose pads previously impregnated with $30 \mu\text{L}$ of the ITS stock solution (equals to $21.9 \mu\text{g}$ ITS, Figure 2a). The aliquot was deposited dropwise to the center of the pad, with the solution spreading onto the pad by capillary action. After drying for two minutes at room temperature, the pads were inserted into the Ogawa passive sampler described in Section 2.2.1 (Figure 2b). Four passive samplers were used for each ozone measurement. One passive sampler was stored as a blank during the sampling period inside a closed recipient and the rest (three passive samplers / six pads) were exposed to ambient air for a period of 24 h in a suburban area of the city of Badajoz, Spain ($38^{\circ} 53' 12'' \text{ N}$; $6^{\circ} 58' 15'' \text{ W}$). The samplers were placed inside a meteorological cabin to protect them from direct sunlight, precipitation and excessive wind (Figure 2c). After the sampling period, the samplers were transferred to the laboratory inside closed recipients. ITS amount deposited on the pads and exposure time can be adjusted to fit different expected ozone levels in ambient air, depending on the environmental conditions.

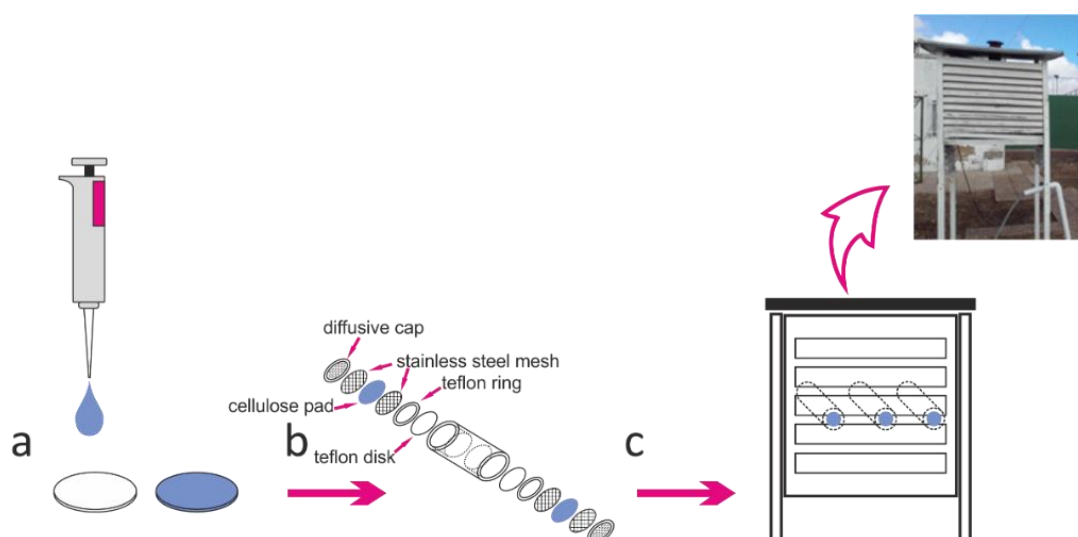


Figure 2. Schematic diagram of passive sampling of ozone. (a) Addition of $30 \mu\text{L}$ of ITS solution to cellulose pads; (b) placement of the pads in the passive samplers; (c) exposure of passive samplers to air ambient inside a meteorological cabin.

2.4. Digital image processing and analysis

For image acquisition, the pads were fixed in the sampling holder inside the box (described in 2.2.2.), the LEDs strip was turned on and the images were recorded with the selected optical parameters (ISO:100, shutter speed:1/50 s and flash off) (Figure 3a). To prevent the influence of possible inhomogeneous discoloration degree, the image of the whole pad was saved for digital analysis in PNG format employing CorelDraw software (Figure 3b). The images were then processed by Matlab software (Figure 3c). The image treatment consisted of image data import (`imread(matrix_name)`), image conversion to a double precision Matlab format (`double(matrix_name)`), discard of the background blank pixels `double_format(double_format==255)=NaN` and calculation of RGB intensity average values (`mean(mean(matrix_name, 'omitnan'))`).

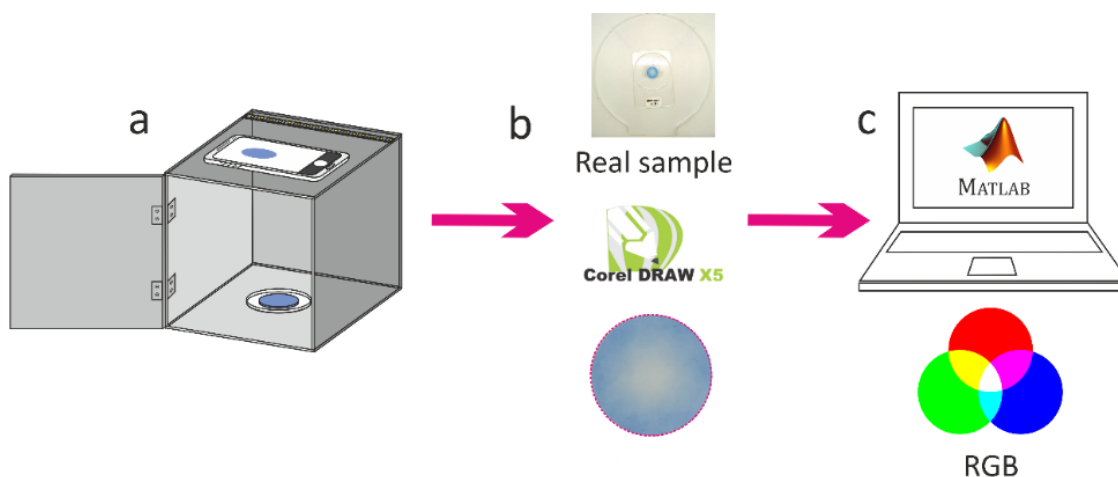


Figure 3. Schematic diagram of digital image analysis. (a) Capture of images fixing the parameters of the smartphone camera (ISO: 100, shutter speed: 1/50 s and camera flash turned off); (b) cropping image using CorelDraw software; (c) images processing to obtain RGB values using Matlab software.

Different mathematical combinations were explored using the RGB space to relate it to ITS amount as described in Section 3.1. The greyscale intensity (I) (Eq. (1)) [47], and effective absorbance (EA) (Eq. (2) and Eq. (3)) [47] and euclidean distance (ED) (Eq. (4)) [27] were calculated:

$$I = 0.299 \times R_s + 0.587 \times G_s + 0.114 \times B_s \quad (1)$$

$$EA_R = -\text{Log} \left(\frac{R_s}{R_b} \right) \quad (2)$$

$$EA_I = -\text{Log} \left(\frac{I_s}{I_b} \right) \quad (3)$$

$$ED = \sqrt{(R_s - R_b)^2 + (G_s - G_b)^2 + (B_s - B_b)^2} \quad (4)$$

where R_s , G_s , B_s and I_s are the calculated average values of the individual channels R , G , B and I obtained from pads impregnated with ITS and R_b , G_b , B_b and I_b are the average values of the individual channels R , G , B and I calculated from pads impregnated with water instead of ITS.

Among these mathematical combinations, ED , EA_R , EA_I were useful as analytical signals. The difference between the analytical signal of pads installed in the blank sampler stored in the lab and the pads installed in the samplers exposed to ambient air were proportional to the ITS mass consumed in the pads after reaction with ozone, allowing the calculation of ozone concentration in ambient air as described in 2.6 and discussed in the Results and Discussion section.

2.5. Reference spectrophotometric measurements

After taking the digital images, the pads were extracted with 5 mL of water in an ultrasonic bath for five minutes. The ITS absorbance peak was measured at 600 nm, according to the validated method published by García et al. [19]. The quantification of the ITS remaining in the pads after reaction with ozone was performed by external calibration ($r^2= 0.996$) using standard solutions of increasing concentrations ranging from 0.73 to 14.60 mg L⁻¹, obtained from 14.60 mg L⁻¹ working solution. The results were transformed to ozone concentrations as described in 2.6, and used for the validation of the proposed method based on digital image analysis.

2.6. Calculation of ozone concentration in ambient air

The ozone concentration in ambient air, $[O_3]$, was derived from Fick's first law of diffusion [49], by the following equation [16]):

$$[O_3] = \frac{Q}{S \cdot t} \quad (5)$$

Where $[O_3]$ is the ozone concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$) in ambient air, S is the sampling rate provided by the Ogawa sampler manufacturer ($S = 1.09 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ per pad), t is the sampling time (min) and Q is the mass of ozone (μg) reacted during the sampling time.

This is calculated stoichiometrically from the equivalent amount of ITS consumed during the sampling period, obtained from digital image analysis of the sampling pads or spectrophotometric measurements as described above in 2.4 and 2.5 respectively [19].

3. Results and discussion

3.1. Image analysis

The response of the smartphone camera to variable amounts of ITS deposited on the sampling pads was inspected by taking images of pads spiked in triplicate with 30 μL of ITS in the range 0 to 730 mg L^{-1} , equals to ITS masses in the range 0 to 21.9 μg . RGB is the most commonly used color space for quantification of colored surfaces used in the digital images analysis for its analogy with the human visual system, moreover, this color space is the source for other color spaces. These coordinates vary from [255,255,255] for white to [0,0,0] for black. Different analytical signals obtained from the RGB channels were explored using the mathematical algorithms described in 2.4. to determine the linearity between analytical signals and ITS mass on the pad ($\mu\text{g ITS per pad}$).

The relationship between R, G and B intensities and ITS mass on the pad was directly studied. As illustrated in Figure S1A, the R, G, and B channels coordinates decrease non-linearly with the ITS mass in the range of 0-21.9 μg . This relationship is less pronounced in the case of B channel than R and G channels. As would be expected, the better response was shown by the R channel since it is the complementary color of the reflected blue color of the ITS solution. Similar behaviour has been previously observed in studies based on digital image analysis to determine blue complexes [30,36,50].

In the literature is common to find a single analytical colorimetric parameter that combines the RGB channels instead of the values provided by the individual channels [29,32]. These different combinations could provide useful information that is not provided by individual channels and it also simplifies the analysis [29]. A common combination is greyscale intensity. Among the several greyscale conversion algorithms, in this work, we have used the luminosity algorithm (I) (Eq. (1)) [47]. This algorithm was calculated from the individual RGB channels and correlated to the ITS mass, Figure S1B.

Results show a non-linear relationship with the ITS mass on the pad, similar to the obtained with the individual channels.

3.2. Calibration curves

Different mathematical algorithms have been reported in the literature on digital analysis, to discount blank values from the physical media where the color changing chemical reaction is developed (R_b , G_b , B_b from white pads in our case) [51,52]. One of these algorithms is the effective absorbance (EA) Eq. (2) and (3) (similar expression to the equation used by Lambert-Beer in the calculation of absorbance) as described in similar works [27,30,33,46,47]. Another parameter quite used in literature is euclidean distance (ED) (Eq. (4)) [25,27,28,53].

Analytical curves were constructed analysing in triplicate standard solutions of increasing ITS masses from 2.19 to 21.9 μg using EA_R , EA_I and ED as analytical signals, Figure 4. Table 1 summarizes the analytical parameters of the aforementioned calibration curves. EA_R , EA_I and ED parameters show good correlation coefficients with ITS mass per pad ($r^2 = 0.992$, 0.986 and 0.993 , respectively) and linearities of 98, 97 and 98 %, respectively. However, the analytical sensitivity for EA_I is somewhat higher than those obtained for EA_R and ED , but acceptable for the determination of ozone concentration in ambient air. Murdock et al. [42] have previously demonstrated that image analysis converted to grayscale has less sensitivity and resolution than using separate analysis of the RGB channels.

The detection limits (LOD) of the proposed method in terms of ozone concentration in ambient air were estimated for analytical signals. The LODs were calculated converting the analytical sensitivities of the calibration curves ($y_{EA_R}^{-1} = 0.66$, $y_{EA_I}^{-1} = 0.88$ and $y_{ED}^{-1} = 0.63 \mu\text{g}$), since it is the minimum difference that is statistically discernible at any point on the calibration curve, into ozone concentration using Eq. (5) described in Section 2.6. The LODs estimated were $LOD_{EA_R} = 3.3$, $LOD_{EA_I} = 4.4$ and $LOD_{ED} = 3.1 \mu\text{g m}^{-3}$. The values obtained were acceptable considering the low-cost detector used (smartphone), the easy implementation and, moreover, the detection limits obtained allow to monitor the usual range of ozone in the air (protection threshold

for the health is $120 \mu\text{g m}^{-3}$ maximum daily 8-h mean and information and alert thresholds for the population are 180 and $240 \mu\text{g m}^{-3}$ 1-h mean, respectively).

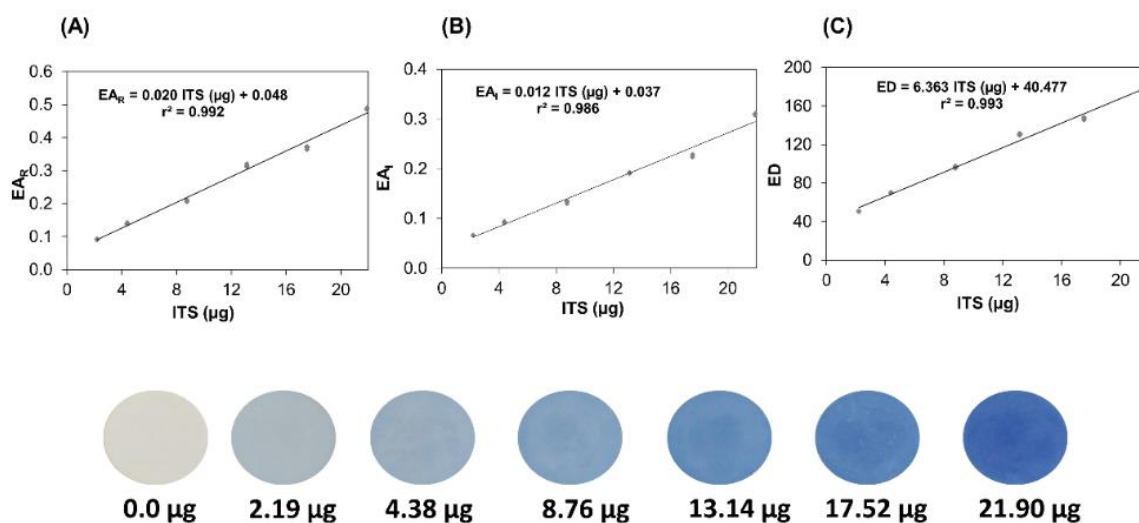


Figure 4. Calibration curves for ITS masses in range from 2.19 to 21.9 μg using as analytical signal (A) effective absorbance from R channel (B) effective absorbance from greyscale intensity and (C) euclidean distance.

The reproducibility of the measurements was examined on 5 different pads using a 8.76 μg ITS mass standard concentration (Table 2). The obtained results, expressed by the relative standard deviation (RSD), were 1.2, 1.3 and 1.0 % for EA_R , EA_I and ED , respectively. These results are similar to those obtained by other methods reported in the literature using a spectrophotometer as detector [19].

Table 2. Measured on 5 different pads using a 8.76 μg ITS mass standard solution.

Pads	Analytical signals		
	EA_R	ED	EA_I
1	0.206	95.286	0.130
2	0.207	96.700	0.134
3	0.211	97.683	0.135
4	0.211	96.851	0.133
5	0.206	95.920	0.132
Mean \pm SD	0.208 \pm 0.002	96.488 \pm 0.918	0.133 \pm 0.002
RSD (%)	1.2	1.0	1.3

3.3. *Measurement of ozone levels in ambient air using the passive sampling-digital image analysis method*

In order to test the usefulness and validate the proposed method, it was applied for the determination of tropospheric ozone concentrations in a suburban area of the city of Badajoz. The sampling period was from May to July 2018, where the external conditions (temperature and relative humidity) varied between 10-34 °C and 20-88 %, respectively. The measurements of ozone levels were performed in triplicate in five different days for 24 h sampling time periods. RGB values were determined for sampled pads and pads used as blank, and the ozone concentrations were calculated using the EA_R , EA_I and ED analytical signals, correlating the analytical signals with consumed ITS and corresponding ozone level in the air, as described in the methods section. The sampling pads were analysed by the reference spectrophotometric method as described in Section 2.5.

The ozone concentration levels obtained by the smartphone-based method were tested against the spectrophotometric method, Figure S2. Generally, acceptable Pearson correlations ($p < 10^{-4}$, 95 %) were found for the ozone determination by applying both methodologies with $r = 0.77$ using EA_R (Figure S2A), $r = 0.65$ using EA_I (Figure S2B) and $r = 0.88$ using ED (Figure S2C) as analytical parameters. In addition, these correlations were studied by the statistics test of linear regression at a 95 % confidence level and statically significant differences were found with a $p < 10^{-4}$ for the three parameters. The confidence intervals were estimated for the slope (0.34 to 1.00) and intercept (-1.74 to 34.21) using EA_R , for the slope (0.21 to 1.25) and intercept (-15.95 to 40.46) using EA_I and for the slope (0.59 to 1.16) and intercept (-13.87 to 17.15) using ED , containing in all cases the value of 1 for the slope and 0 for the intercept. Table 3 presents the results obtained in the determination of ozone concentrations in ambient air using both methodologies as a three determinations average with their corresponding standard deviations and RSD. The RSD values of the digital image method varied between 1.4-9.4 % (6.8 % average value) for EA_R , 3.6-11.7 % (7.7 % average value) for EA_I and 3.1-12.5 % (8.7 % average value) for ED . These values are comparable to those described in the literature for ozone determination in ambient air, such as spectrophotometric and voltammetric methods, which provided 8.6 and 11.5 mean

RSD, respectively [16,19]. Moreover, the relative errors were calculated obtaining acceptable values from -14.0 to 5.7 % for EA_R , from -17.1 to 13.4 % for EA_I and from -16.2 to 0.1 % for ED . For statistical validation, the paired t-test at a 95 % confidence level was applied and the results obtained were: EA_R ($p= 0.46$), EA_I ($p= 0.47$) and ED ($p= 0.02$). Therefore, it can be concluded that there are no statistically significant differences between the spectrophotometric method and the digital image method using EA_R and EA_I as the analytical signal. Taking into account the Pearson correlation, precision, accuracy and the paired t-test, better results are achieved using as EA_R analytical parameter.

4. Conclusions

A novel and cost-effective tool to monitor ozone levels in ambient air by passive sampling-colorimetric detection has been developed. This methodology consisted on the indirect determination of ozone levels in ambient air by passive sampling employing pads impregnated with ITS. After sampling, the RGB values of the sampled pads were obtained using a simple and inexpensive instrumentation, such as a conventional smartphone and homemade box built with white conglomerate wood and LEDs. The digital images were processed by CorelDraw and analysed using Matlab software. Different parameters were explored as analytical signals (EA_R , EA_I and ED), obtaining better results using the EA_R analytical signal. The proposed method was applied to estimate ozone concentrations in a suburban area of Badajoz, achieving a good Pearson correlation for EA_R ($r= 0.77$, $p<10^{-4}$, 95 %) and these results were compared with those obtained by a standard spectrophotometric method. The digital image method showed a good reproducibility and acceptable detection limits ($LOD_{EA_R} = 3.3 \mu\text{g m}^{-3}$) allowing to carry out decentralized measurements since it is not necessary a chemical treatment post-sampling. This methodology also could allow the determination in-situ of the ozone concentration after the sampling period using a smartphone app for image treatment and color analysis instead of any other image processing software. Another important advantage is that the analysis can be performed by anyone without the need to be a specialized analyst. Therefore, these types of methodologies may help to increase community awareness and commitment to air quality issues.

Table 1. Calibration curve and analytical performance for the colorimetric determination of ITS based on digital image analysis using a smartphone.

Analytical signal	Linear range (μg)	r^2	Intercept (a)	Slope (b)	s_a	s_b	$s_{x/y}$	Linearity (%)	Analytical sensitivity (μg)
EA_R	2.19 – 21.90	0.992	0.048	0.020	0.006	0.000	0.013	97.760	0.663
EA_I	2.19 – 21.90	0.986	0.037	0.012	0.005	0.000	0.010	97.024	0.880
ED	2.19 – 21.90	0.993	40.477	6.363	1.799	0.135	4.004	97.873	0.629

Table 3. Measurement of ozone concentration in ambient air using the proposed digital image analysis method and the spectrophotometric method.

Sampling date	Spectrophotometric method ($\mu\text{g m}^{-3}$)		Digital image method ($\mu\text{g m}^{-3}$)								
	Mean \pm SD	RSD(%)	EA_R			EA_I			ED		
	Mean \pm SD	RSD(%)	Mean \pm SD	RSD(%)	RE(%)	Mean \pm SD	RSD(%)	RE(%)	Mean \pm SD	RSD(%)	RE(%)
04/05/18	45.1 \pm 2.5	5.5	45.6 \pm 4.3	9.4	1.1	41.7 \pm 4.9	11.7	-7.5	37.8 \pm 4.7	12.5	-16.2
15/06/18	53.4 \pm 1.8	3.5	49.1 \pm 0.7	1.4	-7.9	46.6 \pm 1.7	3.6	-12.6	48.0 \pm 1.5	3.1	-10.0
26/06/18	50.1 \pm 3.6	7.2	52.9 \pm 4.5	8.6	5.7	56.8 \pm 4.8	8.5	13.4	50.1 \pm 5.1	10.3	0.1
04/07/18	61.6 \pm 4.6	7.5	53.0 \pm 3.3	6.3	-14.0	51.1 \pm 3.3	6.5	-17.1	52.7 \pm 4.0	7.6	-14.6
12/07/18	60.0 \pm 4.7	7.9	61.0 \pm 5.1	8.4	1.7	61.8 \pm 5.1	8.2	3.1	54.9 \pm 5.4	9.9	-8.4

Declaration of Competing Interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

We acknowledge Junta de Extremadura, Spain (projects PRI IB16114 and GR18068), and the air quality surveillance network of Extremadura (REPICA, project 1855999FD022), all partially financed by European Union Funds for Regional Development (FEDER).

References

- [1] D. Fowler, M. Amann, R. Anderson, M.R. Ashmore, M. Depledge, D. Derwent, P. Grennfelt, C.N. Hewitt, O. Hov, M. Jenkin, F.J. Kelly, P. Liss, M.J. Pilling, J. Pyle, J. Slingo, D. Stevenson, Ground-level ozone in the 21st century: future trends , impacts and policy implications *Science Policy*, 2008.
- [2] E.A. Ainsworth, C.R. Yendrek, S. Sitch, W.J. Collins, L.D. Emberson, The Effects of Tropospheric Ozone on Net Primary Productivity and Implications for Climate Change, *Annu. Rev. Plant Biol.* 63 (2012) 637–661. doi:10.1146/annurev-arplant-042110-103829.
- [3] P.S. Monks, A.T. Archibald, A. Colette, O. Cooper, M. Coyle, R. Derwent, D. Fowler, C. Granier, K.S. Law, G.E. Mills, D.S. Stevenson, O. Tarasova, V. Thouret, E. Von Schneidemesser, R. Sommariva, O. Wild, M.L. Williams, Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, *Atmos. Chem. Phys.* 15 (2015) 8889-8973. doi:10.5194/acp-15-8889-2015.
- [4] R.G. Derwent, D.D. Parrish, I.E. Galbally, D.S. Stevenson, R.M. Doherty, V. Naik, P.J. Young, Uncertainties in models of tropospheric ozone based on Monte Carlo analysis: Tropospheric ozone burdens, atmospheric lifetimes and surface distributions, *Atmos. Environ.* 180 (2018) 93–102. doi:10.1016/j.atmosenv.2018.02.047.
- [5] D. Rathore, I.J. Chaudhary, Ozone risk assessment of castor (*Ricinus communis* L.) cultivars using open top chamber and ethylenediurea (EDU), *Environ. Pollut.* 244 (2019) 257–269. doi:10.1016/j.envpol.2018.10.036.
- [6] O.R. Cooper, D.D. Parrish, J. Ziemke, N. V. Balashov, M. Cupeiro, I.E. Galbally, S. Gilge, L. Horowitz, N.R. Jensen, J.-F. Lamarque, V. Naik, S.J. Oltmans, J. Schwab, D.T. Shindell, A.M. Thompson, V. Thouret, Y. Wang, R.M. Zbinden, Global distribution and trends of tropospheric ozone: An observation-based review, *Elem. Sci. Anthr.* 2 (2014) 000029. doi:10.12952/journal.elementa.000029.
- [7] H. Pleijel, Ground-level ozone. A problem largely ignored in southern Europe,

- (2000). <http://www.airclim.org/sites/default/files/documents/APC12.pdf>.
- [8] EU, Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe, *Off. J. Eur. Communities*. 152 (2008) 1–43. doi:<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:EN:PDF>.
- [9] E.E.A. EEA, *Air quality in Europe*, (2012). doi:10.2800/55823.
- [10] G. Garcia, A.G. Allen, A.A. Cardoso, A New and Simple Visual Technique Based on Indigo Dye for Determination of Ozone in Ambient Air, *Water, Air, Soil Pollut.* 225 (2014) 1836. doi:10.1007/s11270-013-1836-2.
- [11] EN 14625 Ambient air quality. Standard method for the measurement of the concentration of ozone by ultraviolet photometry, (2013).
- [12] E.P. Felix, J.P. Filho, G. Garcia, A.A. Cardoso, A new fluorescence method for determination of ozone in ambient air, *Microchem. J.* 99 (2011) 530–534. doi:10.1016/j.microc.2011.07.006.
- [13] A.M. Mihalatos, A.C. Calokerinos, Ozone chemiluminescence in environmental analysis, *Anal. Chim. Acta.* 303 (1995) 127–135. doi:10.1016/0003-2670(94)00486-6.
- [14] End-user perspective of low-cost sensors for outdoor air pollution monitoring, *Sci. Total Environ.* 607–608 (2017) 691–705. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2017.06.266.
- [15] A. Kot-Wasik, B. Zabiegała, M. Urbanowicz, E. Dominiak, A. Wasik, J. Namieśnik, Advances in passive sampling in environmental studies, *Anal. Chim. Acta.* 602 (2007) 141–163. doi:10.1016/J.ACA.2007.09.013.
- [16] M. Cerrato-Alvarez, C. Miró-Rodríguez, E. Pinilla-Gil, A passive sampling – voltammetric detection approach based on screen-printed electrodes modified with indigo trisulfonate for the determination of ozone in ambient air, *Sensors Actuators, B Chem.* 273 (2018) 735–741. doi:10.1016/j.snb.2018.06.114.

- [17] H. Plaisance, M. Gerboles, A. Piechocki, F. Detimmerman, E. de Saeger, Radial diffusive sampler for the determination of 8-h ambient ozone concentrations, *Environ. Pollut.* 148 (1) (2007) 1-9. doi:10.1016/j.envpol.2006.11.032.
- [18] E.P. Felix, A.A. Cardoso, Colorimetric determination of ambient ozone using indigo blue droplet, *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 296–301. doi:10.1590/S0103-50532006000200012.
- [19] G. Garcia, A.G. Allen, A.A. Cardoso, Development of a sensitive passive sampler using indigotrisulfonate for the determination of tropospheric ozone, *J. Environ. Monit.* 12 (2010) 1325. doi:10.1039/b920254d.
- [20] B.A. Scheeren, E.H. Adema, Monitoring ambient ozone with a passive measurement technique method, field results and strategy, *Water. Air. Soil Pollut.* 91 (1996) 335–350. doi:10.1007/BF00666268.
- [21] M. Alexy, G. Voss, J. Heinze, Optochemical sensor for determining ozone based on novel soluble indigo dyes immobilised in a highly permeable polymeric film, *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 1628–1641. doi:10.1007/s00216-005-3291-4.
- [22] J. Li, Q. Li, J. V. Dyke, P.K. Dasgupta, Atmospheric ozone measurement with an inexpensive and fully automated porous tube collector-colorimeter, *Talanta.* 74 (2008) 958–964. doi:10.1016/j.talanta.2007.08.002.
- [23] P. Koutrakis, J.M. Wolfson, A. Bunyaviroch, S.E. Froehlich, K. Hirano, J.D. Mulik, Measurement of Ambient Ozone Using a Nitrite-Coated Filter, *Anal. Chem.* 65 (1993) 209–214. doi:10.1021/ac00051a004.
- [24] K. Toda, K.I. Yoshioka, S.I. Ohira, J. Li, P.K. Dasgupta, Trace gas measurement with an integrated porous tube collector/long-path absorbance detector, *Anal. Chem.* 75 (2003) 4050–4056. doi:10.1021/ac0341719.
- [25] P. Masawat, A. Harfield, A. Namwong, An iPhone-based digital image colorimeter for detecting tetracycline in milk, *Food Chem.* 184 (2015) 23–29. doi:10.1016/J.FOODCHEM.2015.03.089.
- [26] Z. Iqbal, R.B. Bjorklund, Colorimetric analysis of water and sand samples performed on a mobile phone, *Talanta.* 84 (2011) 1118–1123.

- doi:10.1016/j.talanta.2011.03.016.
- [27] M. Abderrahim, S.M. Arribas, L. Condezo-Hoyos, A novel high-throughput image based rapid Folin-Ciocalteu assay for assessment of reducing capacity in foods, *Talanta*. 152 (2016) 82–89. doi:10.1016/j.talanta.2016.01.051.
- [28] Z. Iqbal, M. Eriksson, Classification and quantitative optical analysis of liquid and solid samples using a mobile phone as illumination source and detector, *Sensors Actuators, B Chem.* 185 (2013) 354–362. doi:10.1016/j.snb.2013.05.009.
- [29] A. Choodum, K. Parabun, N. Klawach, N.N. Daeid, P. Kanatharana, W. Wongniramaikul, Real time quantitative colourimetric test for methamphetamine detection using digital and mobile phone technology, *Forensic Sci. Int.* 235 (2014) 8–13. doi:10.1016/J.FORSCIINT.2013.11.018.
- [30] K.D. Pessoa, W.T. Suarez, M.F. dos Reis, M. de Oliveira Krambeck Franco, R.P.L. Moreira, V.B. dos Santos, A digital image method of spot tests for determination of copper in sugar cane spirits, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 185 (2017) 310–316. doi:10.1016/J.SAA.2017.05.072.
- [31] A. Lopez-Molinero, V. Tejedor Cubero, R. Domingo Irigoyen, D. Sipierra Piazuolo, Feasibility of digital image colorimetry—Application for water calcium hardness determination, *Talanta*. 103 (2013) 236–244. doi:10.1016/j.talanta.2012.10.038.
- [32] J. Passaretti Filho, J.F. Da Silveira Petrucci, A.A. Cardoso, Development of a simple method for determination of NO₂ in air using digital scanner images, *Talanta*. 140 (2015) 73–80. doi:10.1016/j.talanta.2015.03.009.
- [33] C. de L. Medeiros de Moraes, K.M.G. de Lima, A colorimetric microwell method using a desktop scanner for biochemical assays, *Talanta*. 126 (2014) 145–150. doi:10.1016/J.TALANTA.2014.03.066.
- [34] A.R. Tôrres, W. Da Silva Lyra, S.I.E. De Andrade, R.A.N. Andrade, E.C. Da Silva, M.C.U. Araújo, E. Da Nóbrega Gaião, A digital image-based method for determining of total acidity in red wines using acid-base titration without indicator, *Talanta*. 84 (2011) 601–606. doi:10.1016/j.talanta.2011.02.002.

- [35] B.G. Botelho, K.C.F. Dantas, M.M. Sena, Determination of allura red dye in hard candies by using digital images obtained with a mobile phone and N-PLS, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 167 (2017) 44–49. doi:10.1016/J.CHEMOLAB.2017.05.004.
- [36] S. Soares, M.J.A. Lima, F.R.P. Rocha, A spot test for iodine value determination in biodiesel based on digital images exploiting a smartphone, *Microchem. J.* 133 (2017) 195–199. doi:10.1016/J.MICROC.2017.03.029.
- [37] A. Mathaweesansurn, N. Maneerat, N. Choengchan, A mobile phone-based analyzer for quantitative determination of urinary albumin using self-calibration approach, *Sensors Actuators, B Chem.* 242 (2017) 476–483. doi:10.1016/j.snb.2016.11.057.
- [38] P. Preechaburana, A. Suska, D. Filippini, Biosensing with cell phones, *Trends Biotechnol.* 32 (2014) 351–355. doi:10.1016/j.tibtech.2014.03.007.
- [39] F. Ferreira do Rosário, J.F. Cajaiba da Silva, M. Soares, R. Cacioano de Sena, M.L.O. Pereira, R. Cruz Domingues da Silva, A Simple Method Based on the Application of a CCD Camera as a Sensor to Detect Low Concentrations of Barium Sulfate in Suspension, *Sensors.* 11 (2011) 864–875. doi:10.3390/s110100864.
- [40] M.M. Mentele, J. Cunningham, K. Koehler, J. Volckens, C.S. Henry, Microfluidic paper-based analytical device for particulate metals, *Anal. Chem.* 84 (2012) 4474–4480. doi:10.1021/ac300309c.
- [41] A. Choodum, N. Nic Daeid, Digital image-based colourimetric tests for amphetamine and methylamphetamine, *Drug Test. Anal.* 3 (2011) 277–282. doi:10.1002/dta.263.
- [42] R.C. Murdock, L. Shen, D.K. Griffin, N. Kelley-Loughnane, I. Papautsky, J.A. Hagen, Optimization of a paper-based ELISA for a human performance biomarker, *Anal. Chem.* 85 (2013) 11634–11642. doi:10.1021/ac403040a.
- [43] K. Cantrell, M.M. Erenas, I. de Orbe-Payá, L.F. Capitán-Vallvey, Use of the Hue Parameter of the Hue, Saturation, Value Color Space As a Quantitative Analytical Parameter for Bitonal Optical Sensors, *Anal. Chem.* 82 (2010) 531–

542. doi:10.1021/ac901753c.
- [44] X. dong Wang, H. xu Chen, Y. Zhao, X. Chen, X. ru Wang, X. Chen, Optical oxygen sensors move towards colorimetric determination, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 319–338. doi:10.1016/j.trac.2010.01.004.
- [45] G.A. Helfer, V.S. Magnus, F.C. Biçk, A. Teichmann, M.F. Ferrão, A.B. Da Costa, PhotoMetrix: An application for univariate calibration and principal components analysis using colorimetry on mobile devices, *J. Braz. Chem. Soc.* 28 (2017) 328–335. doi:10.5935/0103-5053.20160182.
- [46] Y. Wu, A. Boonloed, N. Sleszynski, M. Koesdjojo, C. Armstrong, S. Bracha, V.T. Remcho, Clinical chemistry measurements with commercially available test slides on a smartphone platform: Colorimetric determination of glucose and urea, *Clin. Chim. Acta.* 448 (2015) 133–138. doi:10.1016/j.cca.2015.05.020.
- [47] A.M.-O. Luis Fermín Capitan-Vallvey a, Nuria Lopez-Ruiz, A.J.P. Miguel M. Erenas, Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review, *Anal. Chim. Acta.* 899 (2015) 23–56. doi:10.1016/j.aca.2015.10.009.
- [48] E.P. Felix, K.A.D. De Souza, C.M. Dias, A.A. Cardoso, Measurements of ambient ozone using indigo blue-coated filters, *J. AOAC Int.* 89 (2006) 480–485.
- [49] D.G. Madruga, R.F. Patier, E.D. Ramiro, M.D. Garraleta, Study of the superficial ozone concentrations in the atmosphere of comunidad de Madrid using passive samplers, *Rev. Salud Ambient.* 1 (2001) 20–29.
- [50] V.B. dos Santos, E.K.N. da Silva, L.M.A. de Oliveira, W.T. Suarez, Low cost in situ digital image method, based on spot testing and smartphone images, for determination of ascorbic acid in Brazilian Amazon native and exotic fruits, *Food Chem.* 285 (2019) 340–346. doi:10.1016/j.foodchem.2019.01.167.
- [51] S.K. Kohl, J.D. Landmark, D.F. Stickle, Demonstration of Absorbance Using Digital Color Image Analysis and Colored Solutions, *J. Chem. Educ.* 83 (2009) 644. doi:10.1021/ed083p644.
- [52] L.P. Dos Santos Benedetti, V.B. Dos Santos, T.A. Silva, E.B. Filho, V.L. Martins,

- O. Fatibello-Filho, A digital image-based method employing a spot-test for quantification of ethanol in drinks, *Anal. Methods*. 7 (2015) 4138–4144. doi:10.1039/c5ay00529a.
- [53] L. Feng, Y. Zhang, L. Wen, L. Chen, Z. Shen, Y. Guan, Colorimetric filtrations of metal chelate precipitations for the quantitative determination of nickel(ii) and lead(ii), *Analyst*. 136 (2011) 4197–4203. doi:10.1039/c1an15290d.

Supplementary Material

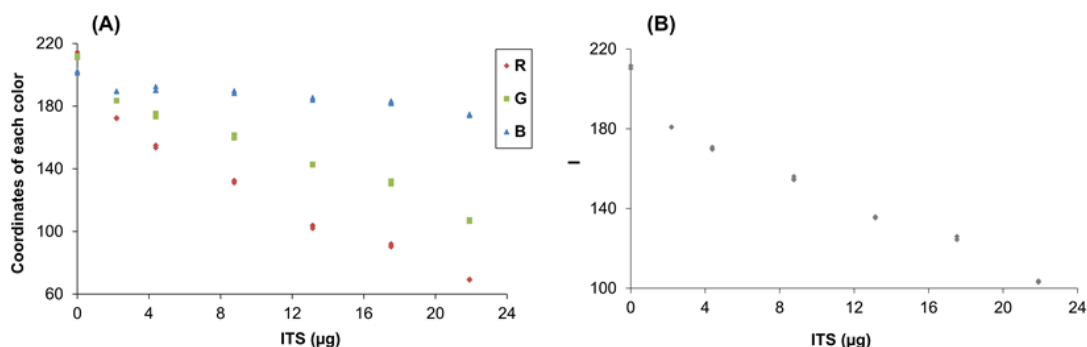


Figure S1. Relationship between (A) individual R, G, and B values and (B) greyscale intensity with ITS mass on the sampling pad (μg ITS per pad).

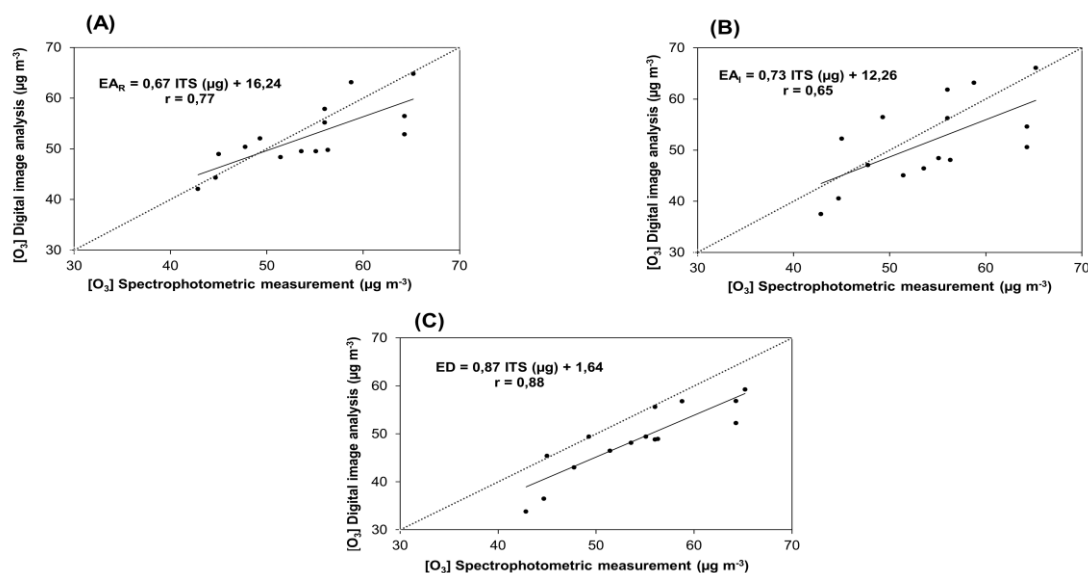


Figure S2. Validation of the proposed passive sampling-digital image analysis method for the estimation of the ozone levels in ambient air using as analytical signal (A) effective absorbance from R channel, (B) effective absorbance from greyscale intensity and (C) euclidean distance against the reference spectrophotometric method. Continuous line: linear regression; discontinuous line: bisector.

Artículo III

A portable, low-cost, smartphone assisted methodology for on-site measurement of NO₂ levels in ambient air by selective chemical reactivity and digital image analysis

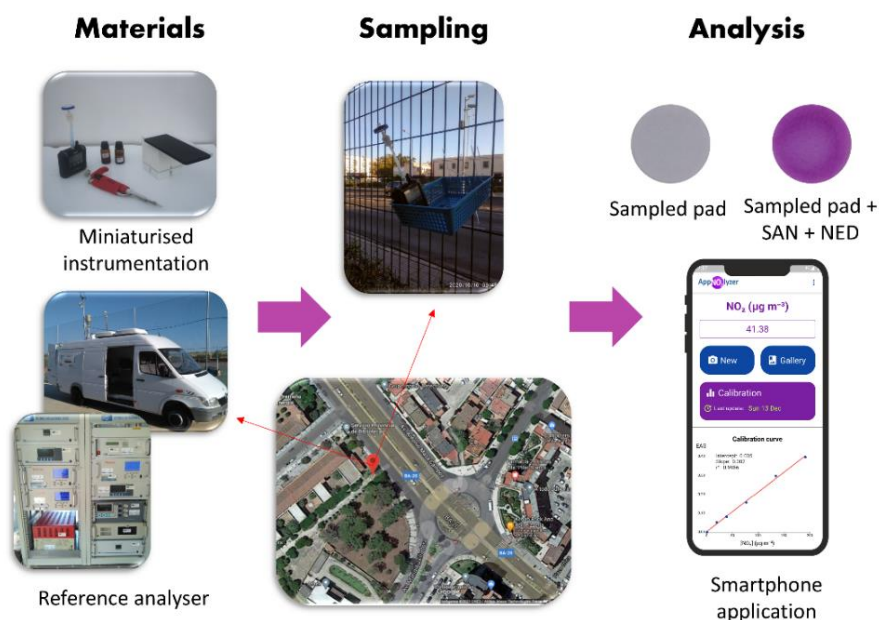
Maria Cerrato-Alvarez ^{a, *}, Samuel Frutos-Puerto ^a, Patricia Arroyo ^b,
Conrado Miró-Rodríguez ^c, Eduardo Pinilla-Gil ^a

^a Departamento de Química Analítica, Universidad de Extremadura, Av. de Elvas, s/n, 06006 Badajoz, Spain

^b Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Extremadura, Av. de Elvas, s/n, 06006 Badajoz, Spain

^c Departamento Física Aplicada, Universidad de Extremadura, Av. de la Universidad, s/n, 10071 Cáceres, Spain

Corresponding author: macerratoa@unex.es



Sensors & Actuators B: Chemical 338 (2021) 129867

(DOI: 10.1016/j.snb.2021.129867)

Abstract

In this work, we propose a simple, sensitive, selective and inexpensive colourimetric method based on compact and portable instrumentation to monitor nitrogen dioxide (NO₂) levels in ambient air, applicable to on-site measurements when needed. The NO₂ concentration was determined by monitoring the Griess-Saltzman colourimetric reaction on filter paper pads exposed to ambient air, where NO₂ was collected by active sampling (portable pump) on pads coated with triethanolamine (TEA). Digital images of the pads were captured by a smartphone camera inside a box under controlled lighting conditions. The images were analysed without any extraction procedures, using a dedicated smartphone application developed by our research group. The linear working range of the proposed method was from 19.1 to 191.0 µg m⁻³ with a correlation coefficient of 0.996. A limit detection of 4.85 µg m⁻³ was achieved using a sampling time of 60 min and a sampling flow rate of 400 mL min⁻¹. The reproducibility of the proposed methodology was also studied, achieving a relative standard deviation value of 9 % (n = 5). The colourimetric method was tested in ambient air for the on-site determination of hourly NO₂ concentrations in an urban area of Badajoz (Spain). The field measurements were validated by orthogonal regression against the reference method, with significant correlation at the 95 % confidence level, and a slope and intercept statistically equal from expected values. An expanded relative uncertainty of 15% was estimated according to European guidelines for the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods.

Keywords: *air pollution; NO₂; colourimetric sensor; on-site environmental monitoring; digital image analysis; smartphone app.*

1. Introduction

Most of the NO₂ in urban environments of large cities comes from the oxidation of nitrogen monoxide (NO), whose most relevant source is emissions from combustion vehicles [1,2]. NO₂ is involved in various chemical reactions in the atmosphere, resulting in the production of tropospheric ozone and secondary particulate matter smaller than 2.5 μm (PM_{2.5}) [3,4]. Besides, high NO₂ concentrations can lead to photochemical smog and acid rain [5]. NO₂ also is common in indoor environments due to combustion processes, such as cooking with fossil fuels, building heating and tobacco smoke [6,7]. The presence of NO₂ has been associated with long-term adverse effects on human health, such as cardiovascular (risk of myocardial infarction) and respiratory diseases (e.g., asthma) [6]. The European Union used the World Health Organisation (WHO) guide values to set limit values for the protection of human health, hourly maximum of 200 μg m⁻³ and an annual average of 40 μg m⁻³ (Directive 2008/50/CE) [8]. However, several epidemiological studies report that adverse human health outcomes from NO₂ may occur at levels below the WHO recommended limits [9].

Directive 2008/50/EC also defines the minimum number of fixed monitoring stations to assess air pollution according to density population, pollution levels and coverage area [8]. However, the number of monitoring stations is scarce, clearly insufficient to provide adequate information about the spatial resolution of pollutant levels in complex environments [10]. The reference method (EN 14211/2013) used in air quality surveillance networks to measure NO₂ is based on the chemiluminescence reaction between NO and excess ozone, producing excited NO₂* molecules [11]. This method requires expensive, bulky and non-portable instrumentation, and requires skilled personnel to perform maintenance [10,12]. Besides, the automatic NO₂ analyser must be installed in large, air-conditioned booths at carefully selected representative locations, provided with a high-power electrical connection. For these reasons, it is desirable to develop low-cost sensors to increase spatial coverage and to reduce the costs of monitoring air pollution, especially in remote or developing areas that lack the necessary equipment for economic reasons [13]. Electrochemical detection strategies have proven to be well suited for these purposes, so several electrochemical NO₂

sensors (EC) have been tested in scientific studies [12–17]. These sensors are based on a redox reaction between the target gas and the working electrode of an electrochemical cell immersed in an electrolyte [18]. Another type of widely used NO₂ sensor is metal oxide semiconductors (MOS), which employ a metal oxide that changes its electrical properties when exposed to the target gas [10,18,19]. EC and MOS sensors are relatively inexpensive, small in size and lightweight, providing fast response time and low detection limits. However, the responses of these sensors are sensitive to changes in ambient conditions (temperature and humidity) and the presence of other interferent gaseous pollutants, such as ozone and sulphur dioxide [10]. Also, EC sensors require frequent calibration [20], and most MOS sensors work at high temperatures (200 - 400 °C) which leads to higher energy consumption [21].

Low-cost alternatives to continuous methods for NO₂ monitoring are chemical methods that require prior sampling to pre-concentrate the target gas [22]. TEA is the most commonly used reagent because it can react specifically with NO₂ leading to the formation of nitrite ions (1:1 stoichiometry) [23,24]. Most of these methods are based on passive sampling and detection of nitrite ions by ion chromatography [23,25,26]. Nitrite ions can also be determined by UV-vis spectrophotometry using the Griess-Saltzman reagent [27,28]. The low cost of acquisition and simplicity of passive samplers offer the possibility of carrying out large-scale campaigns covering large sampling areas [29]. However, the measurements require long sampling times (daily to monthly), specialised laboratory facilities, chemical treatment post-sampling and detection with a non-portable analytical technique, such as ion chromatography or UV-Vis spectrophotometry [3,20,30].

The development of analytical methods based on colour changes recorded with devices able to capture digital images has gained interest in the environmental analysis [30–32]. Among these devices, the most used are scanners, webcams, traditional photo cameras, or even smartphone cameras [31]. Smartphones features make them attractive as components of reliable and convenient analytical devices for measuring environmental pollution, either directly by using a smartphone camera as an optical detector [33,34] or through low-cost pluggable miniaturised accessories [35]. Such instrumental hybridisation paves the way to decentralised measurements by

trained technicians and even citizens, opening new possibilities for the generation and distribution of environmental data in the context of smart cities. Colourimetric methods developed with these electronic devices have been applied to different atmospheric pollutants, such as ozone [30,32], mercury [34] and nitrogen dioxide [3]. E.g., Passaretti et al. [3] reported a colourimetric method based on the NO₂-TEA reaction to determine NO₂ in the air by analysing digital images captured by a scanner. After sampling, nitrite ions were extracted and reacted with the Griess-Saltzman reagent to capture the digital images subsequently. The data was processed using the ImageJ software. Different analytical applications of smartphones have been designed to process digital images and quantify the concentration of the analyte of interest using a univariate or multivariate calibration method [36,37].

This work aimed to develop a simple, fast and selective colourimetric method for the in-situ determination of the NO₂ levels in ambient air, collected on TEA impregnated pads. The proposed methodology is based on digital image analysis of the sampled pads images (captured by a smartphone camera) involving the reaction between nitrite ions and Griess-Saltzman reagent that forms a red-violet product. Also, we have developed an application for smartphones to process the digital images. The proposed method was tested in field conditions in an urban area of the city of Badajoz, Spain, and the results obtained were validated against a reference chemiluminescence analyser.

2. Materials and methods

2.1. Reagents and solutions

Triethanolamine (puriss.p.a., ≥ 99 %) (TEA), sulfanilic acid (ACS reagent, 99 %) (SAN), N-(1-naphthyl)-ethylenediamine (ACS reagent, > 98 %) (NED) and ethylene glycol (reagentplus, ≥ 99 %) were supplied by Sigma-Aldrich (Merck, Darmstadt, Germany). Hydrochloric acid (hiperpur-plus, 35 %) and acetone (minimum assay 99,9 %) were supplied by Panreac (Barcelona, Spain). The TEA solution was prepared with 11 % (v/v) TEA, 3.6 % (v/v) ethylene glycol and 25 % (v/v) acetone [3]. A 1 % SAN solution was prepared by dissolving 1 g of SAN in water, with 10 mL of HCl and making up to a final volume of 100 mL with water. A 0.1 % NED solution was prepared by dissolving 100 mg

of NED in 100 mL of water [38]. This solution was stored in an amber flask in a refrigerator [22]. All solutions were prepared from ultra-pure water (18.2 MΩ cm, 25 °C) obtained from Wasserlab Ultramatic system (Navara de Tratamiento de Agua S.L., Pamplona, Spain). A compressed gas cylinder of N₂O (99.5 %) was supplied by Nippon Gases (Madrid, Spain).

2.2. Apparatus

2.2.1. Sampling system

The sampling system is shown in Figure 1. A 13 mm diameter Swinnex[®] reusable filter holder (Merck, Darmstadt, Germany) was modified and used as a sampler. The sieve on the filter holder was removed and replaced with a stainless steel mesh. A 13 mm diameter circular cellulose pad (Owaga, USA) was cut and placed between the pair silicone rings (Figure 2). The sampler was connected to a personal sampling pump (Pocketpump, SKC). The sampling flow rate was checked before each sampling with a flow meter (Defender 510, MasaLabs). A PTFE 0.45 μm filter (Labolan, Navarra, Spain) was connected to the air inlet of the sampler to prevent the entry of particulate matter.

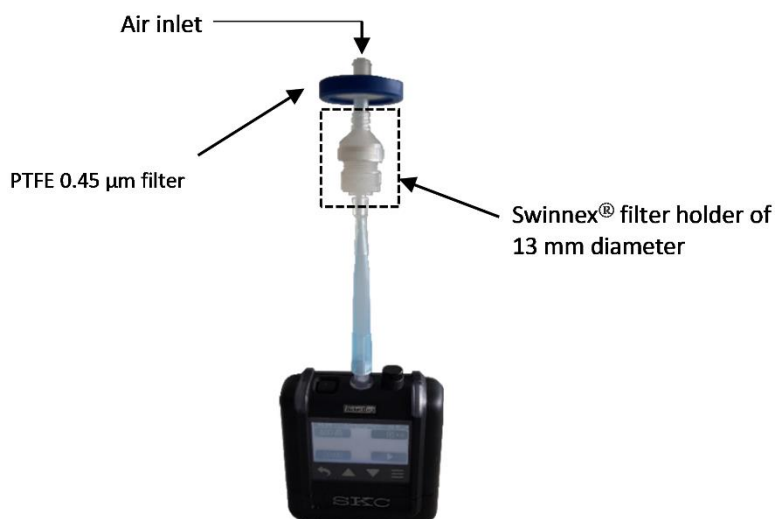


Figure 1. Image of the sampling system for the determination of NO₂ in ambient air.

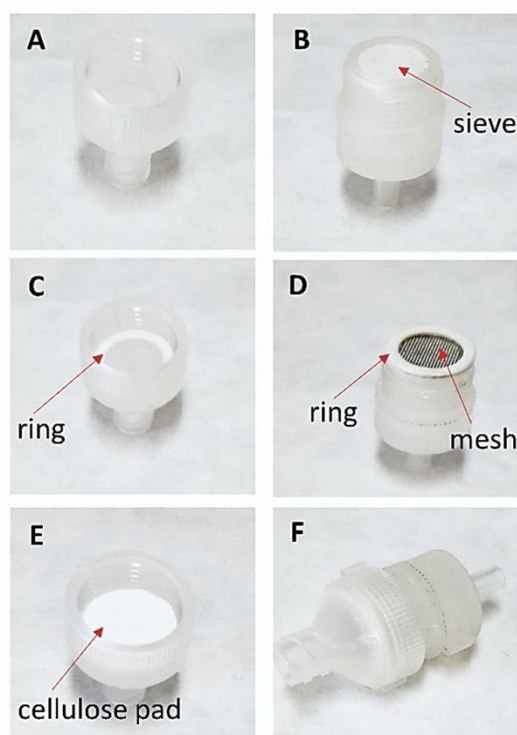
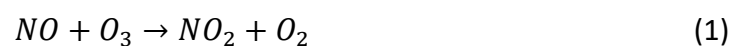


Figure 2. Sampler parts: (A) Swinnex® filter holder outlet connector; (B) Swinnex® filter holder inlet connector with a sieve; (C) Sampler outlet connector with a silicone ring; (D) Sampler inlet with a stainless steel mesh and a silicone ring on top; (E) Cellulose pad placed over the sampler outlet connector; (F) Full sampler.

2.2.2. Standard gas calibrator

A commercial NO₂/NO/O₃ calibrator (Model 714, 2B Technologies) was used to generate NO₂ standards. NO₂ standards are produced by gas-phase titration of NO with O₃ (Eq. 1). O₃ concentrations are generated by photolysis of purified ambient oxygen, and NO concentrations are produced by photolysis of N₂O (Eq. 2). Electronically excited oxygen atoms react with N₂O to form mainly NO (Eq. 3) [39]. N₂O can alternatively supply the equipment from a disposable N₂O cartridge (8 or 16 g) or a standard gas bottle (as in the present work). Portable cartridges allow the portability of the instrument.



2.2.3. Image acquisition system

The digital images were captured using a Xiaomi smartphone model Mi A1 (Beijing, China) with the Android 8.0 (Oreo) Operating System (OS) equipped with a 12 Mpx resolution camera. A custom-made sealed box was used to acquire digital images, eliminating ambient light interference to obtain reproducible measurements. The box (80 x 80 x 105 at the bottom, 80 x 180 x 105 at the top) was made from white polylactide (a thermoplastic polyester) with a 3D printer (Figure 3). The smartphone was placed on top of the box, aligning the camera lens with a dedicated opening. Inside the box, two strips of 24 bright LEDs (6500 K colour temperature) were placed at the top around the box and in front of the sample holder, made of white EVA rubber.

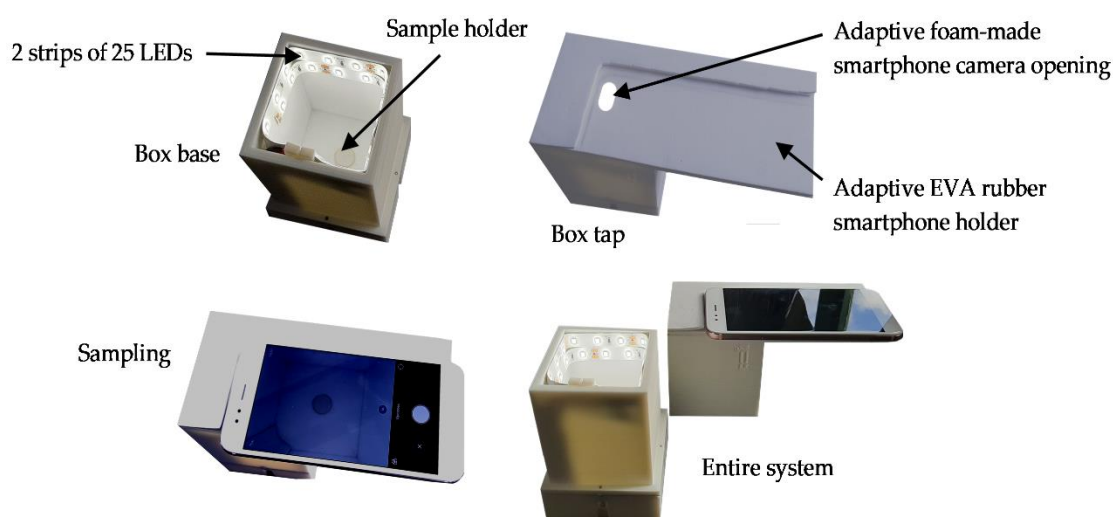


Figure 3. Custom-made box with LEDs controlled lighting for image acquisition with a smartphone camera.

2.2.4. Reference analyser

A commercial nitrogen oxides chemiluminescence analyser (Model 42i-BZMTPAA, Thermo) was used to validate the proposed method. It is installed inside a mobile air quality monitoring unit belonging to the air quality monitoring network of Extremadura (REPICA), Spain. The reference analyser is routinely calibrated and maintained according to standard protocols of European air quality networks.

2.3. Experimental procedure for nitrogen dioxide measurements in ambient air

The cellulose pad was freshly prepared at the beginning of each sampling by depositing sequential aliquots of 25 μL of the TEA solution on the middle of the pad, up to a final volume of 50 μL , allowing the pad to dry at room temperature between aliquots (Figure 4A). Next, it was inserted in the sampler (Figure 4B), described in Section 2.2.1, and exposed to ambient air for 1 hour using a flow rate of 400 mL min^{-1} (Figure 4C). After sampling, 25 μL of 1% SAN solution was deposited on the sampled pad and allowed to react for 10 min at room temperature (Figure 4D) until the diazotisation reaction was completed. Then, 25 μL of 0.1% NED solution was deposited to form a red-violet azo dye and allowed to react for 20 min at room temperature before measuring the product formed by the proposed colourimetric method (Figure 4E). This experimental procedure has been optimised providing the best sensitivity when SAN and NED reagents are added sequentially, leaving a time of 10 min between both steps, instead of adding both reagents at the same time.

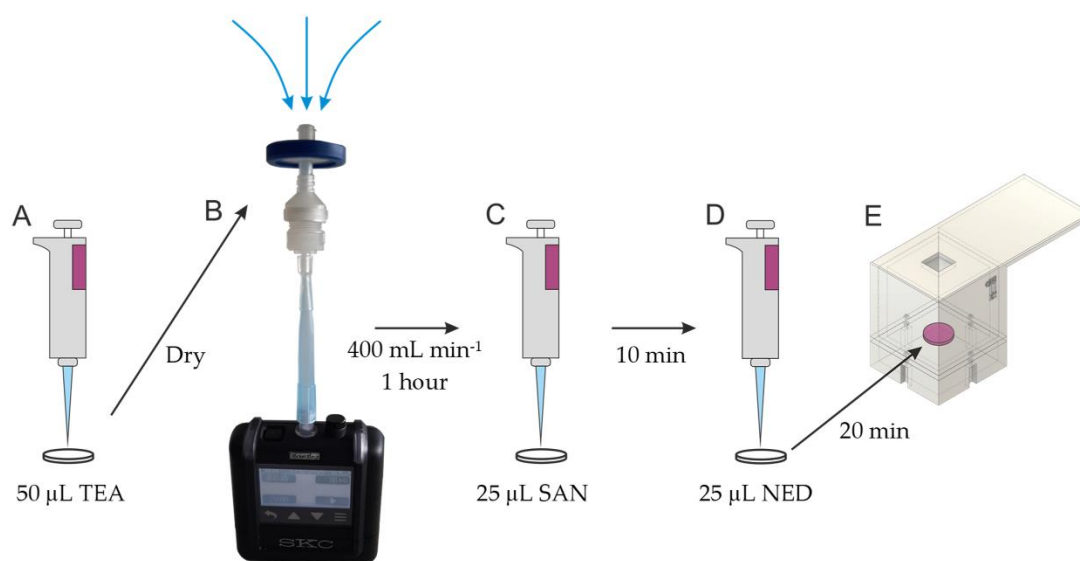


Figure 4. Schematic diagram of the experimental methodology: (A) Addition of 50 μL of a TEA solution in aliquots of 25 μL on the pads; (B) placement of the pads coated with TEA on the samplers and exposure of the samplers to ambient air; (C) addition of 25 μL of a SAN solution on the pads; (D) addition of 25 μL of a NED solution on the pads; (E) capturing images.

Calibration was performed using NO_2 standards generated by commercial $\text{NO}_2/\text{NO}/\text{O}_3$ calibrator. Standards of increasing NO_2 concentrations reacted with the TEA

coated pads for time of 60 min and at a flow rate of 400 mL min⁻¹ (optimised parameters).

The real measurements were carried out in parallel to the reference analyser, at an urban area of the city of Badajoz (38° 52" 15" N; 6° 58" 44" W), Spain, directly affected by road traffic emissions.

2.4. *Image sampling process and app handling*

The sampled pads were located in the sample holder inside the box for image acquisition, with the LEDs on. The images were taken in triplicate (JPG default format) using the following optimised optical parameters of the smartphone camera: ISO: 100; white balance: 5000 K of colour temperature; shutter speed: 1/2300 s, and flash off.

The smartphone application "AppNO₂lyzer" was custom designed by our group to analyse in-situ the captured images and quantify the NO₂ concentration in the ambient air. Although this app was developed to run on any platform (Cross-platform development), it was only built and tested for the Android OS. Figure 5 shows some screenshots of the app:

Main-Home screen (Figure 5A): In this screen, we can find four panels containing:

A1. Sample measurements result panel: Once the calibration is set, this panel shows the NO₂ concentration in the air (µg m⁻³).

A2. Sample image acquisition options: In this panel, it is possible to choose between the "New" option which allows taking a new image directly from the sampling box (Figure 3) and the "Gallery" option which allows picking an image stored in the gallery folder. Both options take to the Photo Edition screen (Figure 5C) to set the properties of the image's area of interest. After it is validated, the results will be shown in the results panel.

A3. Calibration panel: By clicking on this button, the application navigates to the Calibration screen (Figure 5B). It also shows the updated date of the last calibration.

A4. Calibration curve panel: It shows the updated calibration curve $EA_G - [\text{NO}_2]$ (µg m⁻³) and its parameters after the values are saved in the Calibration screen.

Calibration screen (Figure 5B): It allows to capture a new image or analyse an image stored in the gallery folder. These images correspond to a set of NO₂ standards of known concentration (up to 6 calibration standards). Three replicates can be used for each standard. The "Standard 0" corresponds to the blank (pad exposed to zero air instead of NO₂). The sections that can be found in this is screen are:

B1. Concentration inlet panel: To set the NO₂ concentration of the standard ($\mu\text{g m}^{-3}$).

B2. Standard image acquisition/holder: To get the image of the standard (new or gallery). After picking the image, it navigates to the Photo Edition screen (Figure 5C).

B3. G-channel and EA_G individual values: It shows both values of each standard replicate after it is edited.

B4. G-channel and EA_G average values: These values are updated as the replicates are being selected.

Photo Edition screen (Figure 5C): After an image is picked (from new or gallery sample in the Main screen or new or gallery standard in the Calibration screen) the app navigates to the Photo Edition screen. There, it is possible to select the aspect ratio, the rotation, and the image's zoom. To avoid the influence of unevenness in the colour of the pads, a region of interest of 587 x 587 pixels (aspect ratio: 1:1 and zoom: 230%) was optimised.

To get the G-channel and EA_G values, the app decomposes the region of interest in the image into the red (R), green (G) and blue (B) channels for each pixel, calculating the mean value for each channel. In our case, we have only used G channel because it is the most sensitive intensity channel, as expected because it is the complementary colour of the reflected red-violet of the azoic complex (Figure 5C-B2). The analytical signal was calculated from the G channel using the algorithm (4) [31,32]:

$$EA_G = -\text{Log} \left(\frac{G_s}{G_b} \right) \quad (4)$$

where EA_G is the effective absorbance, G_s the mean value of the G individual channel calculated from pads exposed to NO_2 and G_b the mean value of the G individual channel calculated from pads exposed to zero air instead of NO_2 .

The digital images were also analysed using a methodology described by our research group [32] (image processing with Corel Draw and Matlab software), obtaining similar results.

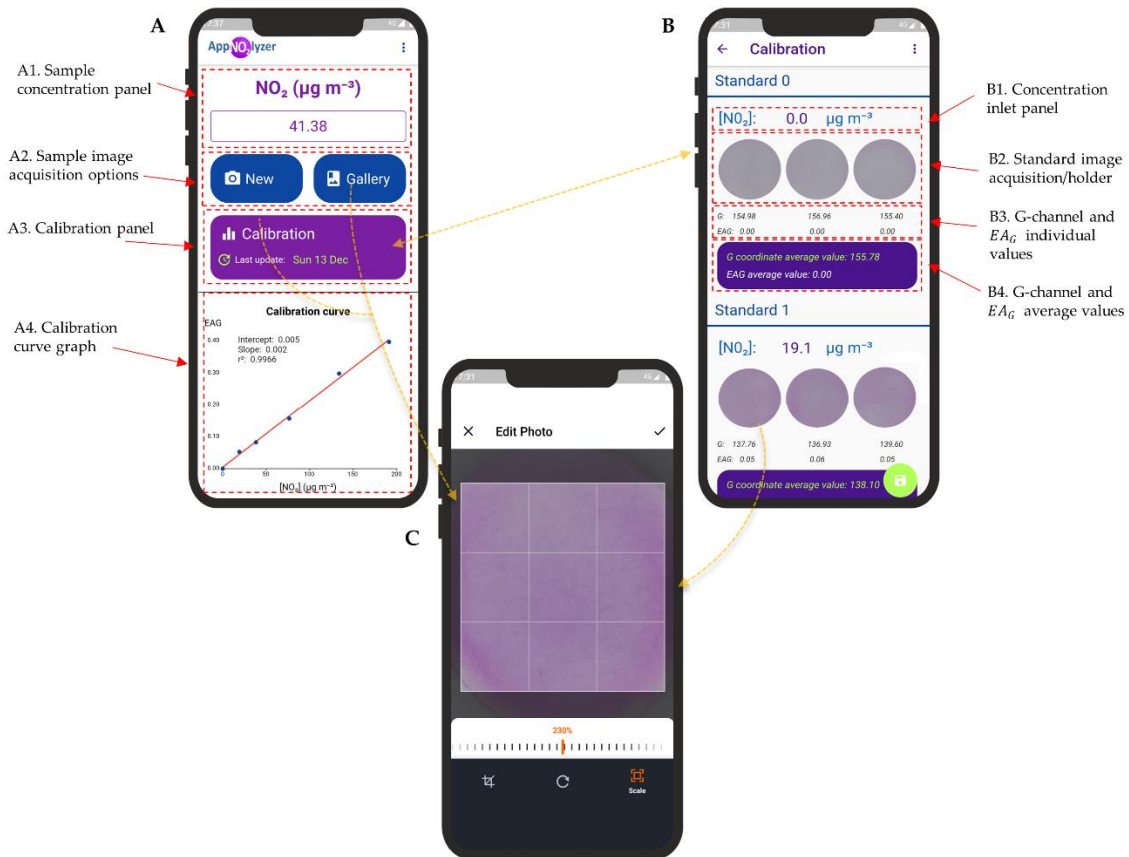


Figure 5. Screenshots of the AppNO₂lizer application designed for the determination of NO₂ concentration.

2.5. Calculation of field uncertainty

The field uncertainty of the sensor, due to the lack of fit between the sensor and the reference analyser, was estimated taking into account the standard uncertainty, as described in the European Guide for the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods [40]. Briefly, the calculation of uncertainty takes into account as a starting point that the ideal relationship between the measurements obtained by the

sensor (y) and the measurements obtained by the reference analyser (x), should be linear with slope 1 and intercept 0 (Eq. 5).

$$y_i = a + bx_i \quad (5)$$

For the experimental data pairs, the linear correlation was evaluated using an orthogonal regression technique. The square of the standard uncertainty of the sensor $u^2_{CR}(y_i)$ found via orthogonal regression is determined from the Eq. (6):

$$u^2_{CR}(y_i) = \frac{RSS}{(n-2)} - u^2(x_i) + [a + (b-1)x_i]^2 \quad (6)$$

where n is the number of parallel measurements, $u(x_i)$ is the standard uncertainty of the reference method, a is the intercept of the orthogonal regression, b is the slope of the orthogonal regression and RSS is the sum of the residuals resulting from the orthogonal regression. The calculation of RSS is different if the absolute residues are constant or if the relative residues are constant. If the absolute residues are constant, Eq. (7) is used:

$$RSS = \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2 \text{ when } (y_i - a - bx_i)^2 \text{ is constant} \quad (7)$$

if the relative waste is constant, Eq. (8) is used:

$$RSS = (a + bx_i)^2 \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i}{a + bx_i} - 1 \right)^2 \text{ when } \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_i}{a + bx_i} - 1 \right)^2 \text{ is constant} \quad (8)$$

The square of the combined standard relative uncertainty (to the limit value) of field $W^2_{CM,field}(y_i)$ of the sensor was calculated from Eq. 9.

$$W^2_{CM,field}(y_i) = \frac{u^2_{CR}(y_i)}{y_i^2} \quad (9)$$

The relative expanded uncertainty (to the limit value) at 95% confidence was obtained by multiplying the square root $W^2_{CM,field}$ by a coverage factor k ($k=2$) (Eq. 10).

$$W_{CM,field} = k \cdot \sqrt{W^2_{CM,field}} \quad (10)$$

3. Results and discussion

3.1. Optimisation of sampling time and flow rate

The sampling time has to be optimised because short sampling times could be inadequate for the sufficient absorption of NO_2 for the analysis, while too long sampling

times might exhaust the amount of TEA, limiting NO₂ absorption. This parameter was optimised using a 76.4 µg m⁻³ NO₂ standard and 300 mL min⁻¹ sampling flow rate. The sampling time was varied in the range between 0 and 120 min. A linear increase of the signal with sampling time was observed, without exhausting the amount of TEA deposited on the pad after 120 min (Figure 6A). The sampling time selected was 60 minutes to obtain a short sampling time without compromising sensitivity. Also, European Union Directive 2008/50/EC [8] sets an hourly limit value of 200 µg m⁻³ for the protection of human health.

Next, the sampling flow rate was optimised, because too high flow rate decreases the contact time of the NO₂ with TEA affecting the efficiency of the reaction. The sampling flow rate was evaluated in the range from 100 to 500 mL min⁻¹ using a 76.4 µg m⁻³ NO₂ standard and a sampling time of 60 min. As shown in Figure 6B, the signal intensity increased up to 200 mL min⁻¹ sampling flow rate, and then remained almost constant ($EA_G = 0.20 \pm 0.01$). A flow rate of 400 mL min⁻¹ was selected as the optimal value for further analysis. The optimised parameters are comparable to similar published methods based on active sampling to determine nitrogen dioxide in ambient air [3].

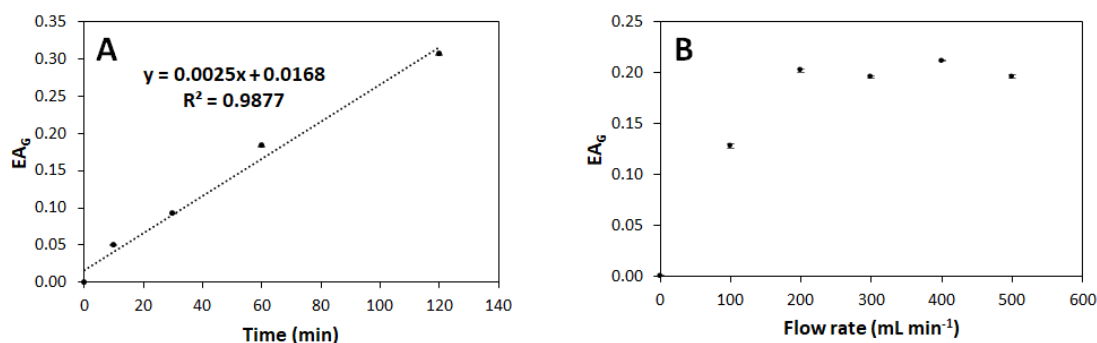


Figure 6. Influence of the sampling time (A) and flow rate (B). $[NO_2] = 76.4 \mu\text{g m}^{-3}$. Flow rate = 300 mL min⁻¹ (A). Sampling time = 60 min (B).

3.2. Calibration curve

The calibration curve for NO₂ was obtained using the parameters optimised and analysing in triplicate standards of increasing concentrations from 19.1 to 191.0 µg m⁻³ (from 10 to 200 ppb, 1ppb = 1.91 µg m⁻³) (Figure 7).

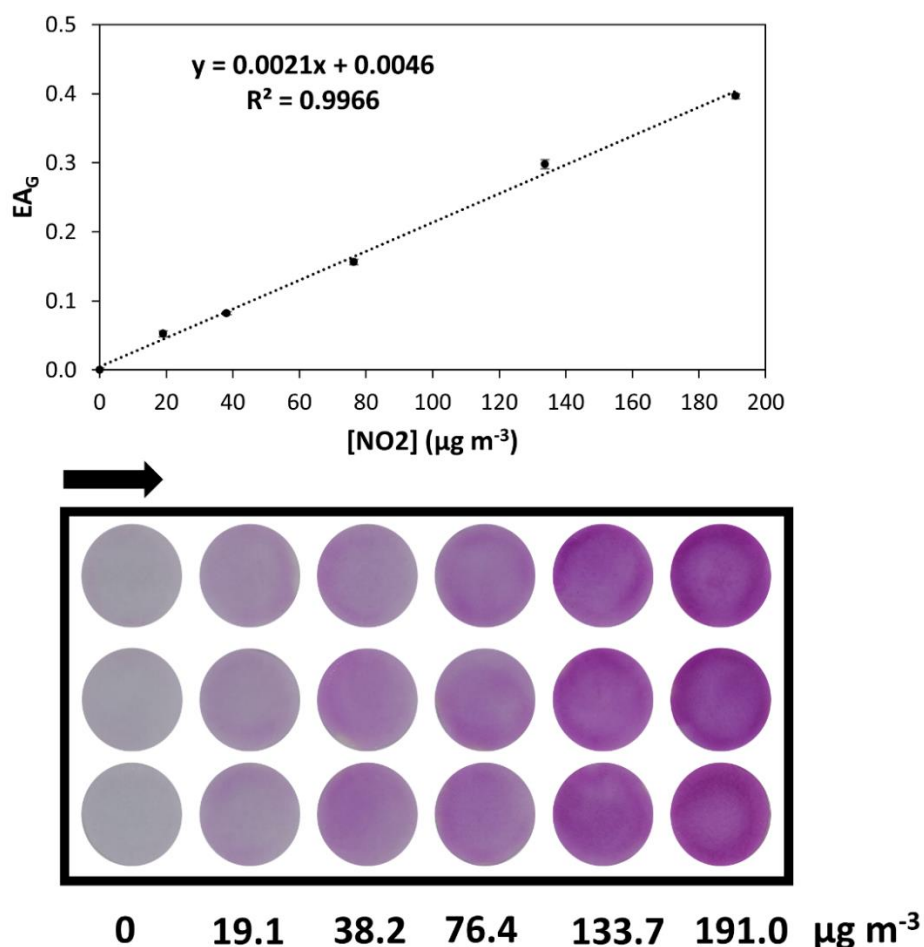


Figure 7. Calibration curve for NO_2 in the range of $19.1\text{--}191.0 \mu\text{g m}^{-3}$ by using the colourimetric optimised method (sampling time 60 min and flow rate 400 mL min^{-1}). Colours related to standards used in the calibration curve.

The main analytical parameters of the calibration curve are summarised in Table 1. As shown in Table 1, a good correlation coefficient ($R^2 = 0.996$) and linearity (98.41 %) were obtained for the regression curve. The detection limit, calculated according to Long-Winefordner, was $4.85 \mu\text{g m}^{-3}$, which is adequate for measuring NO_2 levels in urban areas.

Table 1. Analytical parameters of the calibration curve for the colourimetric determination of NO_2 .

Analytical signal	Slope (b)	S_b	Intercept (a)	S_a	$S_{x/y}$	Linearity (%)	Analytical resolution ($\mu\text{g m}^{-3}$)	LOD ($\mu\text{g m}^{-3}$)
EA_G	0.002	0.000	0.004	0.003	0.009	98.412	4.520	4.845

¹LOD calculated according to Long-Winefordner.

A comparison of the analytical features obtained by the proposed method and those described in the literature is shown in Table 2. The detection limit obtained in this work is better than those reported in the literature by Passaretti et al. [3], whose values are 28.2 (procedure I) and 9.4 (procedure II) $\mu\text{g m}^{-3}$ for a sampling time of 60 min applying a flow rate of 500 mL min^{-1} . This method also requires a previous extraction of the nitrites retained in the sampler (C-18 cartridge) after sampling, for the subsequent colourimetric detection of the resulting solution, making the analysis more tedious. In a recent publication, Passaretti et al. [22] reported a detection limit of $14 \mu\text{g m}^{-3}$ (30 min sampling time and 50 mL min^{-1} flow rate) for a spectrophotometric method, based on an impinger for sampling, where long sampling times could affect the evaporation of the solvent. Similar detection limits were reported for passive sampling methods using ion chromatography detection, E.g. Plaisance et al. [23] and Miller [41] found detection limits of 6.8 and $8 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively. A lower detection limit was reported by Masey et al. [27] using a commercial passive sampler and spectrophotometric detection ($1.1 \mu\text{g m}^{-3}$ for Owaga sampler). Recently, França et al. [42] found a detection limit of $32 \mu\text{g m}^{-3}$ using a smartphone camera as detection system and passive sampling. One of the main drawbacks of passive sampling is that it requires very long sampling periods (minimum of 24 hours). These methods are not applicable for on-site quantification of NO_2 levels because they are not easily portable and need energy sources for their use. The method we propose allows measuring on-site NO_2 levels just after the sampling period, using the smartphone as a detector.

The reproducibility of the method was estimated using a set of 5 different pads for the analysis of a $76.4 \mu\text{g m}^{-3} \text{NO}_2$ standard, achieving a relative standard deviation value of 9 %. This value is acceptable, considering that the detection system is a conventional smartphone camera, not designed for analytical use.

Table 2. Comparison of analytical features among the proposed method and several methods employed to determine NO₂ in ambient air.

Analytical method	Sampling type	Sampling time (min)	Linear range (µg m ⁻³)	Detection limit (µg m ⁻³)	Reference
Digital image	Active	60	28.4 – 188.0	28	[3]
Digital image	Active	60	9.7 – 103.1	9.4	[3]
Spectrophotometry	Active	30	15.0 – 165.0	14	[22]
Ion chromatography	Passive	1440	-	6.8	[23]
Ion chromatography	Passive	960	-	8.0	[41]
Spectrophotometry	Passive	4320	-	1.1	[27]
Digital image	Passive	1440	-	32	[42]
Digital image	Passive	30	95.5 – 95,500	-	[20]
Digital image	Active	60	19.1 – 191.0	4.8	This work

3.3. *In-situ determination of nitrogen dioxide concentrations in ambient air and field validation*

In order to test the applicability of the developed method in outdoor ambient, it was tested for the on-site analysis of hourly NO₂ concentrations at a traffic hotspot in downtown Badajoz (Spain), where NO₂ levels are usually high at peak traffic times, for five days in October 2020 (sampling period from 08:00 a.m. to 05:00 p.m.). A total of 20 hourly measurements of NO₂ were quantified by external calibration using the methodology described in Sections 2.3 and 2.4. The validation was carried out by comparing the NO₂ concentrations measured by the colourimetric method with those obtained using a commercial chemiluminescence NO₂ analyser, installed in the reference unit. A good agreement was found between both methods by the orthogonal (Deming) regression analysis as described in Section 2.5, with a slope close to 1 (1.04, 0.97 to 1.11, 95 % confidence limits) and an intercept of 1.30 (-0.52 to 3.12, 95 % confidence limits) (Figure 8). The validation was evaluated statistically using hypothesis tests for assessing whether the slope = 1 and the equality of the means of the two sets of results ($x_{\text{mean}} = y_{\text{mean}}$). These tests (at a 97.5 % confidence level, Bonferroni correction) gave p-value = 0.21 and p-value = 0.00, respectively. Therefore, the orthogonal

regression slope is not significantly different from the unity, while the means of both methods are not significantly equal, indicating the existence of a certain degree of systematic error.

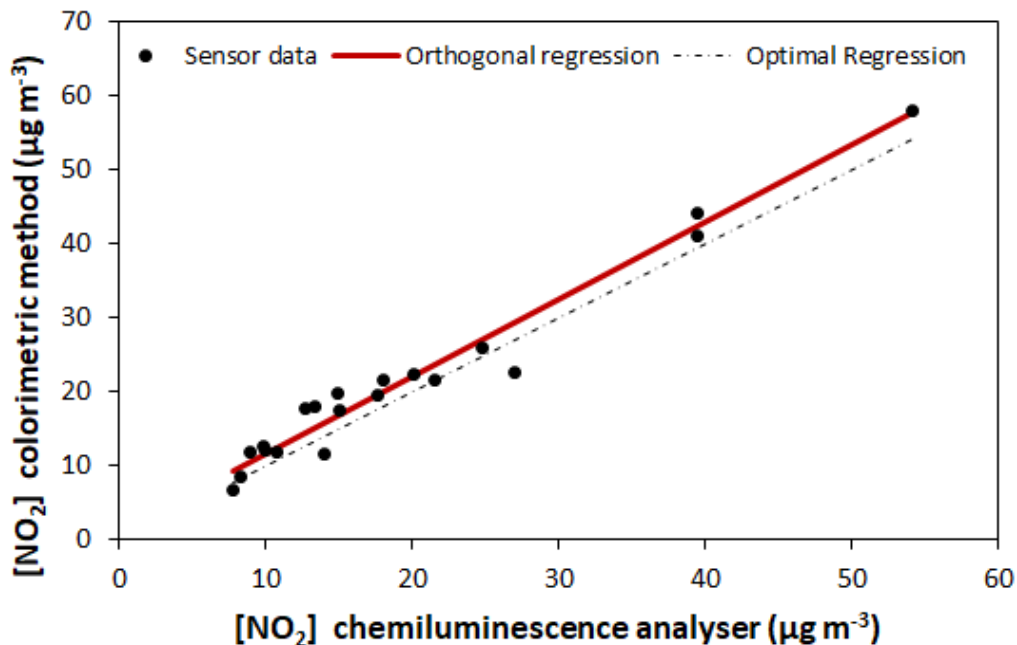


Figure 8. Correlation between chemiluminescence analyser and the proposed colourimetric method for the determination of NO₂ in ambient air.

The estimate of the expanded uncertainty (to the limit value) for the proposed methodology, calculated as detailed in Section 2.5, was 15 %, which is acceptable taking into account that Directive 2008/50/EC [8] defines a maximum expanded uncertainty value ($k = 2$) relative (to the limit value) of 15 %, to validate a method as equivalent to the reference method for NO₂. Therefore, the proposed colourimetric method has been statistically validated as meeting the acceptance criteria (expanded relative uncertainty for parallel measurements below 15% and slope and intercept coefficients not significantly different from the unit and zero, respectively) defined in the Directive 2008/50/EC [8] for use as a method equivalent to the reference method.

4. Conclusions

A novel and portable colourimetric detection system based on a smartphone camera with a custom-made box with LEDs controlled lighting has been developed and tested for measuring NO₂ in ambient air. The sampling system used is also fully portable,

inexpensive and miniaturised, allowing in-situ analysis and monitoring NO₂ levels in remote areas lacking installed infrastructure or power supplies. This method presented an outstanding analytical performance under the optimised variables (sampling time of 60 min and sampling flow rate of 400 mL min⁻¹), such as wide linear range, high linearity, low detection limit and acceptable reproducibility. The colourimetric method was tested in-situ in field conditions in an urban environment, achieving a good correlation with the reference method. The proposed method was validated following the protocol described in the Guide for demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods [40] which recommends an orthogonal regression analysis. The field test results show that the relative expanded uncertainty (to the limit value) of the colourimetric method, determined concerning the reference method, was 15 %. This level of uncertainty is suitable for monitoring NO₂ levels in the air, as it ensures the quality of the measurements according to Directive 2008/50/EC [8].

CRedit authorship contribution statement

Maria Cerrato-Alvarez: Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing – original draft, Visualization. **Samuel Frutos-Puerto:** Conceptualization, Methodology, Software, Investigation, Data curation, Writing – review & editing, Visualization. **Patricia Arroyo:** Investigation, Writing – review & editing, Visualization. **Conrado Miró-Rodríguez:** Writing – review & editing, Visualization, Supervision. **Eduardo Pinilla-Gil:** Conceptualization, Validation, Resources, Writing – review & editing, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Conflicts of Interest

The authors declare that they have no known competing financial interest or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

We acknowledge the air quality surveillance network of Extremadura (REPICA, project 1855999FD022), Spain, partially co-financed by the European Funds for Regional Development (FEDER).

References

- [1] X. Ji, X. Meng, C. Liu, R. Chen, Y. Ge, L. Kan, Q. Fu, W. Li, L.A. Tse, H. Kan, Nitrogen dioxide air pollution and preterm birth in Shanghai, China, *Environ. Res.* 169 (2019) 79–85. doi:10.1016/j.envres.2018.11.007.
- [2] P. Arroyo, F. Meléndez, J.I. Suárez, J.L. Herrero, S. Rodríguez, J. Lozano, Electronic nose with digital gas sensors connected via bluetooth to a smartphone for air quality measurements, *Sensors (Switzerland)*. 20 (2020). doi:10.3390/s20030786.
- [3] J. Passaretti Filho, J.F. Da Silveira Petrucci, A.A. Cardoso, Development of a simple method for determination of NO₂ in air using digital scanner images, *Talanta*. 140 (2015) 73–80. doi:10.1016/j.talanta.2015.03.009.
- [4] C. Mangia, M. Cervino, E.A.L. Gianicolo, Secondary particulate matter originating from an industrial source and its impact on population health, *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 12 (2015) 7667–7681. doi:10.3390/ijerph120707667.
- [5] A.B. Chelani, Persistence analysis of extreme CO, NO₂ and O₃ concentrations in ambient air of Delhi, *Atmos. Res.* 108 (2012) 128–134. doi:10.1016/j.atmosres.2012.02.001.
- [6] Y. Hu, B. Zhao, Relationship between indoor and outdoor NO₂: A review, *Build. Environ.* 180 (2020) 106909. doi:10.1016/j.buildenv.2020.106909.
- [7] H. Salonen, T. Salthammer, L. Morawska, Human exposure to NO₂ in school and office indoor environments, *Environ. Int.* 130 (2019) 104887. doi:10.1016/j.envint.2019.05.081.
- [8] Directiva 2008/50/EC, Directiva 2008/50/EC del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a un atmósfera más limpia en Europa, 2008.
- [9] C. Shaw, M. Boulic, I. Longley, T. Mitchell, N. Pierse, P. Howden-Chapman, The association between indoor and outdoor NO₂ levels: A case study in 50 residences in an urban neighbourhood in New Zealand, *Sustain. Cities Soc.* 56

- (2020) 102093. doi:10.1016/j.scs.2020.102093.
- [10] A.C. Rai, P. Kumar, F. Pilla, A.N. Skouloudis, S. Di Sabatino, C. Ratti, A. Yasar, D. Rickerby, End-user perspective of low-cost sensors for outdoor air pollution monitoring, *Sci. Total Environ.* 607–608 (2017) 691–705. doi:10.1016/J.SCITOTENV.2017.06.266.
- [11] EN 14211, Ambient Air - Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence, 2013.
- [12] C. Borrego, A.M. Costa, J. Ginja, M. Amorim, M. Coutinho, K. Karatzas, T. Sioumis, N. Katsifarakis, K. Konstantinidis, S. De Vito, E. Esposito, P. Smith, N. André, P. Gérard, L.A. Francis, N. Castell, P. Schneider, M. Viana, M.C. Minguiellón, W. Reimringer, R.P. Otjes, O. von Sicard, R. Pohle, B. Elen, D. Suriano, V. Pfister, M. Prato, S. Dipinto, M. Penza, Assessment of air quality microsensors versus reference methods: The EuNetAir joint exercise, *Atmos. Environ.* 147 (2016) 246–263. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.09.050.
- [13] L. Spinelle, M. Gerboles, M.G. Villani, M. Aleixandre, F. Bonavitacola, Field calibration of a cluster of low-cost available sensors for air quality monitoring. Part A: Ozone and nitrogen dioxide, *Sensors Actuators, B Chem.* 215 (2015) 249–257. doi:10.1016/j.snb.2015.03.031.
- [14] N. Castell, F.R. Dauge, P. Schneider, M. Vogt, U. Lerner, B. Fishbain, D. Broday, A. Bartonova, Can commercial low-cost sensor platforms contribute to air quality monitoring and exposure estimates?, *Environ. Int.* 99 (2017) 293–302. doi:10.1016/j.envint.2016.12.007.
- [15] M.I. Mead, O.A.M. Popoola, G.B. Stewart, P. Landshoff, M. Calleja, M. Hayes, J.J. Baldovi, M.W. McLeod, T.F. Hodgson, J. Dicks, A. Lewis, J. Cohen, R. Baron, J.R. Saffell, R.L. Jones, The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks, *Atmos. Environ.* 70 (2013) 186–203. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.11.060.
- [16] C. Lin, J. Gillespie, M.D. Schuder, W. Duberstein, I.J. Beverland, M.R. Heal, Evaluation and calibration of Aeroqual series 500 portable gas sensors for

- accurate measurement of ambient ozone and nitrogen dioxide, *Atmos. Environ.* 100 (2015) 111–116. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.11.002.
- [17] L. Spinelle, M. Gerboles, M. Aleixandre, Performance evaluation of amperometric sensors for the monitoring of O₃ and NO₂ in ambient air at ppb level, *Procedia Eng.* 120 (2015) 480–483. doi:10.1016/j.proeng.2015.08.676.
- [18] F. Karagulian, M. Barbieri, A. Kotsev, L. Spinelle, M. Gerboles, F. Lagler, N. Redon, S. Crunaire, A. Borowiak, Review of the performance of low-cost sensors for air quality monitoring, *Atmosphere (Basel)*. 10 (2019) 506. doi:10.3390/atmos10090506.
- [19] R. Piedrahita, Y. Xiang, N. Masson, J. Ortega, A. Collier, Y. Jiang, K. Li, R.P. Dick, Q. Lv, M. Hannigan, L. Shang, The next generation of low-cost personal air quality sensors for quantitative exposure monitoring, *Atmos. Meas. Tech.* 7 (2014) 3325–3336. doi:10.5194/amt-7-3325-2014.
- [20] C. Fàbrega, L. Fernández, O. Monereo, A. Pons-Balagué, E. Xuriguera, O. Casals, A. Waag, J.D. Prades, Highly Specific and Wide Range NO₂ Sensor with Color Readout, *ACS Sensors*. 2 (2017) 1612–1618. doi:10.1021/acssensors.7b00463.
- [21] C. Zhang, Y. Luo, J. Xu, M. Debligny, Room temperature conductive type metal oxide semiconductor gas sensors for NO₂ detection, *Sensors Actuators, A Phys.* 289 (2019) 118–133. doi:10.1016/j.sna.2019.02.027.
- [22] J.P. Filho, M.A.M. Costa, A.A. Cardoso, A micro-impinger sampling device for determination of atmospheric nitrogen dioxide, *Aerosol Air Qual. Res.* 19 (2019) 2597–2603. doi:10.4209/aaqr.2019.06.0318.
- [23] H. Plaisance, A. Piechocki-Minguy, S. Garcia-Fouque, J.C. Galloo, Influence of meteorological factors on the NO₂ measurements by passive diffusion tube, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 573–580. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.09.073.
- [24] R.M. Cox, The use of passive sampling to monitor forest exposure to O₃, NO₂ and SO₂: A review and some case studies, *Environ. Pollut.* 126 (2003) 301–311. doi:10.1016/S0269-7491(03)00243-4.
- [25] S. Caballero, R. Esclapez, N. Galindo, E. Mantilla, J. Crespo, Use of a passive

- sampling network for the determination of urban NO₂ spatiotemporal variations, *Atmos. Environ.* 63 (2012) 148–155. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.08.071.
- [26] P. Ielpo, C. Mangia, G.P. Marra, V. Comite, U. Rizza, V.F. Uricchio, P. Fermo, Outdoor spatial distribution and indoor levels of NO₂ and SO₂ in a high environmental risk site of the South Italy, *Sci. Total Environ.* 648 (2019) 787–797. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.08.159.
- [27] N. Masey, J. Gillespie, M.R. Heal, S. Hamilton, I.J. Beverland, Influence of wind-speed on short-duration NO₂ measurements using Palmes and Ogawa passive diffusion samplers, *Atmos. Environ.* 160 (2017) 70–76. doi:10.1016/j.atmosenv.2017.04.008.
- [28] S.N. Behera, M. Sharma, P.K. Mishra, P. Nayak, B. Damez-Fontaine, R. Tahon, Passive measurement of NO₂ and application of GIS to generate spatially-distributed air monitoring network in urban environment, *Urban Clim.* 14 (2015) 396–413. doi:10.1016/j.uclim.2014.12.003.
- [29] A. Kot-Wasik, B. Zabiegała, M. Urbanowicz, E. Dominiak, A. Wasik, J. Namieśnik, Advances in passive sampling in environmental studies, *Anal. Chim. Acta.* 602 (2007) 141–163. doi:10.1016/J.ACA.2007.09.013.
- [30] G. Garcia, A.G. Allen, A.A. Cardoso, A New and Simple Visual Technique Based on Indigo Dye for Determination of Ozone in Ambient Air, *Water, Air, Soil Pollut.* 225 (2014) 1836. doi:10.1007/s11270-013-1836-2.
- [31] A.M.-O. Luis Fermín Capitan-Vallvey a, Nuria Lopez-Ruiz, A.J.P. Miguel M. Erenas, Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review, *Anal. Chim. Acta.* 899 (2015) 23–56. doi:10.1016/j.aca.2015.10.009.
- [32] M. Cerrato-Alvarez, S. Frutos-Puerto, C. Miró-Rodríguez, E. Pinilla-Gil, Measurement of tropospheric ozone by digital image analysis of indigotrisulfonate-impregnated passive sampling pads using a smartphone camera, *Microchem. J.* 154 (2020) 104535. doi:10.1016/j.microc.2019.104535.
- [33] M. Rezazadeh, S. Seidi, M. Lid, S. Pedersen-Bjergaard, Y. Yamini, The modern

- role of smartphones in analytical chemistry, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 118 (2019) 548–555. doi:10.1016/j.trac.2019.06.019.
- [34] A.R.M. Salcedo, F.B. Sevilla, Colorimetric determination of mercury vapor using smartphone camera-based imaging, *Instrum. Sci. Technol.* 46 (2018) 450–462. doi:10.1080/10739149.2017.1395745.
- [35] L. Liu, D. Zhang, Q. Zhang, X. Chen, G. Xu, Y. Lu, Q. Liu, Smartphone-based sensing system using ZnO and graphene modified electrodes for VOCs detection, *Biosens. Bioelectron.* 93 (2017) 94–101. doi:10.1016/j.bios.2016.09.084.
- [36] G.A. Helfer, V.S. Magnus, F.C. Böck, A. Teichmann, M.F. Ferriz, A.B. Da Costa, PhotoMetrix: An application for univariate calibration and principal components analysis using colorimetry on mobile devices, *J. Braz. Chem. Soc.* 28 (2017) 328–335. doi:10.5935/0103-5053.20160182.
- [37] P. Masawat, A. Harfield, A. Namwong, An iPhone-based digital image colorimeter for detecting tetracycline in milk, *Food Chem.* 184 (2015) 23–29. doi:10.1016/J.FOODCHEM.2015.03.089.
- [38] E.G. Anatol Kijlo, Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate in water samples by flow-injection analysis, *Anal. Chim. Acta.* 302 (1995) 283–287. doi:10.1080/03067310008034122.
- [39] J.W. Birks, A.A. Turnipseed, P.C. Andersen, C.J. Williford, S. Strunk, B. Carpenter, C.A. Ennis, Portable calibrator for NO based on the photolysis of N₂O and a combined NO₂/NO/O₃ source for field calibrations of air pollution monitors, *Atmos. Meas. Tech.* 13 (2020) 1001–1018. doi:10.5194/amt-13-1001-2020.
- [40] EC WG, Guide to the Demonstration of Equivalence of ambient air monitoring methods, 2010.
- [41] D.P. Miller, Low-level determination of nitrogen dioxide in ambient air using the palmes tube, *Atmos. Environ.* 22 (1988) 945–947. doi:10.1016/0004-6981(89)90126-1.

- [42] P.A. de França Souza, J.L.A. Neto, A.A. Cardoso, A Simple Technique Based on Digital Images for Determination of Nitrogen Dioxide in Ambient Air, Water, Air, Soil Pollut. 232 (2021) 72. doi:10.1007/s11270-021-05031-4.

4.1.2 *Bloque II: Interpretación de datos de ozono y precursores medidos en las unidades de la calidad del aire de Extremadura de REPICA*

Las características de Extremadura favorecen la aparición de episodios de altas concentraciones de ozono. Esto es debido a la combinación de las condiciones ambientales (altas temperaturas y radiación solar intensa) con una mezcla compleja de fuentes principalmente dispersas de precursores naturales y antropogénicos. A pesar de ello, no se han realizado estudios para identificar e interpretar los episodios regionales de ozono. Por lo tanto, uno de estos trabajos (**Artículo N.º IV**) se ha centrado en la identificación y caracterización de los episodios de ozono ocurridos en Extremadura durante los años 2014 y 2015, con el objetivo de estudiar la influencia de los procesos fotoquímicos locales y de transporte a larga distancia en los niveles de ozono.

Durante los meses de marzo y abril de 2020 fueron implementadas restricciones de movilidad y otras actividades humanas en todos los países del mundo, con el fin de aplanar la curva de la pandemia causada por la enfermedad del coronavirus (COVID-19). Estas medidas de confinamiento han permitido cuantificar la drástica reducción de las emisiones antropogénicas en varias áreas metropolitanas españolas, como Madrid, Barcelona o Valencia. Sin embargo, muy pocos trabajos han estudiado el efecto del confinamiento en áreas rurales poco contaminadas, como es el caso de Extremadura. En consecuencia, en este trabajo (**Artículo N.º V**) se ha cuantificado el efecto del confinamiento en los niveles de NO₂, O₃ y BTX, comparando el período de confinamiento con el período equivalente de años anteriores (período 2010 – 2019).

Artículo IV

Synoptic circulation patterns and local sources associated to high concentrations of tropospheric ozone in rural and suburban areas in southwestern Spain

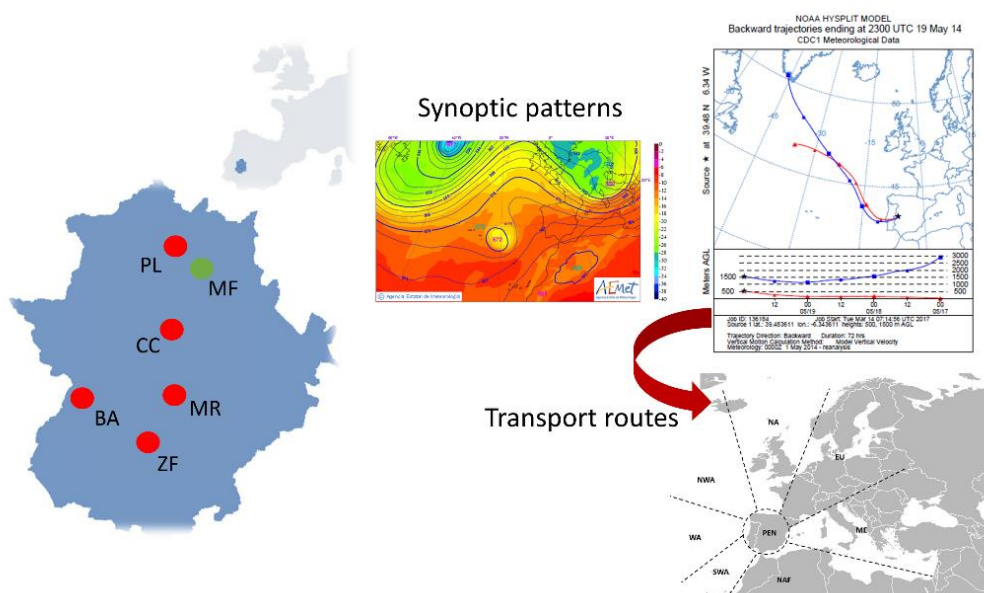
Maria Cerrato-Alvarez ^{a,*}, Marcelino Núñez-Corchero ^b, Conrado Miró-Rodríguez ^c, Eduardo Pinilla-Gil ^a

^a *Departamento de Química Analítica and IACYS, Universidad de Extremadura, Av. de Elvas, s/n, 06006 Badajoz, Spain*

^b *Agencia Nacional de Meteorología, Delegación Territorial de Extremadura, Av. de Elvas, s/n, 06006 Badajoz, Spain*

^c *Departamento Física Aplicada, Universidad de Extremadura, Av. de la Universidad, s/n, 10071 Cáceres, Spain*

Corresponding author: macerratoa@unex.es



Air Quality, Atmosphere & Health 13 (2020) 97-108

(DOI: 10.1007/s11869-019-00774-w)

Abstract

In Extremadura, Southwest Spain, environmental conditions combined with a complex mixture of natural and anthropogenic precursors favour the appearance of episodes of high concentrations of tropospheric ozone, whose levels sometimes exceed legal thresholds. In this mainly rural region, no study has been carried out to identify and interpret regional ozone episodes, so this work aims to fill this gap. Ozone and precursors (nitrogen oxides and organic compounds) levels from 6 representative air quality monitoring stations located in suburban and rural areas have been used to investigate selected ozone episodes during 2014 and 2015. Air mass back-trajectories were used to assess the contribution of long-range transport, resulting in Europe, Mediterranean and Peninsular routes. The analysis of synoptic patterns revealed that high pressures with stationary character, which occur in different synoptic conditions, have an important role in the increment of the ozone values. Finally, the evaluation of the results showed that the daily ozone cycle is mainly regulated by the emissions of precursors in the surrounding environment, the high temperatures that occur during the day and the influence of atmospheric conditions on the low troposphere under anticyclonic conditions that promote ozone accumulation.

Keywords: *Tropospheric ozone; ozone episodes; synoptic patterns; tropospheric ozone cycle.*

1. Introduction

Tropospheric ozone is formed in the lower atmosphere from primary compounds known as precursors, such as volatile organic compounds (VOCs), nitrogen oxides or carbon monoxide, in processes favoured by high temperatures and intense solar radiation (García et al. 2005; Duncan et al. 2008; Saavedra et al. 2012; Adame and Sole 2013; Domínguez-López et al. 2015; Gorai et al. 2015). Precursors and formed ozone can be transported over long distances, increasing ozone levels in rural areas away from pollution sources (Duncan et al. 2008; Asaf et al. 2011; Monks et al. 2015), causing negative effects on human health, on agricultural productivity and on the natural ecosystems (Carnero et al. 2010; Monks et al. 2015; Escudero et al. 2016; Monteiro et al. 2016; Querol et al. 2016). Since atmospheric dynamics play a very important role in the formation, transport and accumulation of ozone, a correct interpretation of ozone episodes requires the study of the typical weather scenarios at each impacted location. Several studies have focused on describing the relationship between ozone concentrations and weather conditions affecting their formation, accumulation, destruction and transport (Santurtún et al. 2015). Synoptic patterns and back-trajectories have been used for this purpose (Saavedra et al. 2012; Domínguez-López et al. 2014). These studies focus mainly on the description of the relationship between high ozone episodes and synoptic-scale meteorological scenarios, so they are useful for understanding the behaviour of ozone in small-scale areas.

In southern Europe, summer ozone levels are of great concern due to natural factors such as high solar radiation and temperature, low rainfall, and recirculation of vertical air masses in warm seasons (Adame and Sole 2013; Querol et al. 2016). Geographical configuration characterised by the surrounding mountain ranges has been also cited as a relevant factor (Querol et al. 2016). These natural characteristics together with the existence of precursor sources (traffic and industrial emissions) promote the formation and accumulation of ozone, causing high levels of this photochemical pollutant that lead to frequent exceedances of legal thresholds (Domínguez-López et al. 2015) regulated by the European Union, according to Directive 2008/50EC (EU 2008).

In the Iberian Peninsula, several studies related to ozone behaviour have been carried out (Gimeno et al. 1999; Adame et al. 2008; Fernández-Fernández et al. 2011;

Querol et al. 2016). Most of these studies have focused on the analysis of temporal and spatial variation of ozone and precursors levels (seasonal, weekly and daily cycle) (Dueñas et al. 2004; Adame et al. 2008; Carnero et al. 2010; Adame and Sole 2013), whereas other studies have focused on studying the influence of atmospheric dynamics on high ozone levels using synoptic patterns and air mass back-trajectories (Millán et al. 1991; Alonso et al. 2000; García et al. 2005; Gangoiti et al. 2006; Saavedra et al. 2012; Adame and Sole 2013; Domínguez-López et al. 2015). In addition, similar studies have been carried out on the coast of Portugal, where the role of sea breezes in the transport of ozone and its precursors has also been evaluated (Martín et al. 1991; Asaf et al. 2011; Monteiro et al. 2016).

Our work has focused on the identification and characterization of ozone episodes to clarify the influence of local photochemical processes and long-range transport on ozone levels. The atmospheric influence was examined for each episode using the classification of synoptic patterns developed for the Iberian Peninsula by Font-Tullot (1983). The trajectories of air masses arriving at the monitoring site and the synoptic patterns were analysed to assess the contribution of long-range transport. Our results provide information for the design and implementation of alert protocols depending on synoptic scenarios and back-trajectories for a better understanding of regional ozone behaviour.

2. Experiments

2.1. *Study area*

Extremadura (41,634 km²) is in the southwest of the Iberian Peninsula (Figure 1). It has a low population density (total population 1 million, 26 inhabitants per km²). The region is crossed by two large watersheds, created by the Tagus and the Guadiana rivers. Three mountain ranges cross Extremadura from east to west: Sistema Central, Montes de Toledo and Sierra Morena. The climatic conditions are typical of a Mediterranean area, where there are several Mediterranean climate subtypes, with Atlantic influence at its westernmost end and continental influence at its northern boundary (Marín et al. 2012). The weather of this region is characterised by mild and dry winters, springs and autumns with very variable synoptic conditions and, hot and

dry summers (Cuadrat and Martín Vide 2007). The mean annual and absolute maximum temperatures are 20 and 43.7 °C, respectively, while mean annual precipitation is 600 mm (Instituto Geográfico Nacional 2019). Subtropical anticyclones dominate most of the year, of which the Azores anticyclone has the greatest influence on the Iberian Peninsula. The average duration of sunshine hours decreases from west to east in this region, reaching maximum values of 2,900 h of sunshine during the driest years (Marín et al. 2012).

2.2. *Data collection*

Ozone, nitrogen oxides and BTX (benzene, toluene and xylene) in ambient air, as well as meteorological parameters, were measured between January 2014 and December 2015 at six automatic air quality monitoring stations from the air quality surveillance network of Extremadura (Figure 1; Table 1). Continuous measurements are stored as 10-min averages, serving as the basis for calculating hourly and daily averages. Ozone measurements were performed using a standard UV photometric analyser (Model 42i-BZMTPAA, Thermo). Nitrogen oxides data were measured by a standard chemiluminescence analyser (Model 49i-B3ZAA, Thermo). BTX concentrations in ambient air were measured by gas chromatography (Model GC955, SYNSPEC and Model 8610-C, SRI). The total concentration of BTX was obtained by summing the concentrations of the individual species (benzene, toluene and xylene) expressed as carbon. All these instruments are routinely calibrated and maintained according to the standard protocols adopted by European Union's air quality networks.

Table 1. Air quality monitoring stations in Extremadura.

Station	Code	UTMx km	UTMy km	ASL (m)	Type	Influence
Badajoz	BA	676	4306	185	Suburban	Urban background
Cáceres	CC	728	4374	365	Suburban	Urban background
Mérida	MR	731	4310	214	Suburban	Urban background
Monfragüe (National Park)	MF	248	4415	376	Rural	Background
Plasencia	PL	749	4437	412	Suburban	Urban background
Zafra	ZF	727	4257	551	Suburban	Urban background

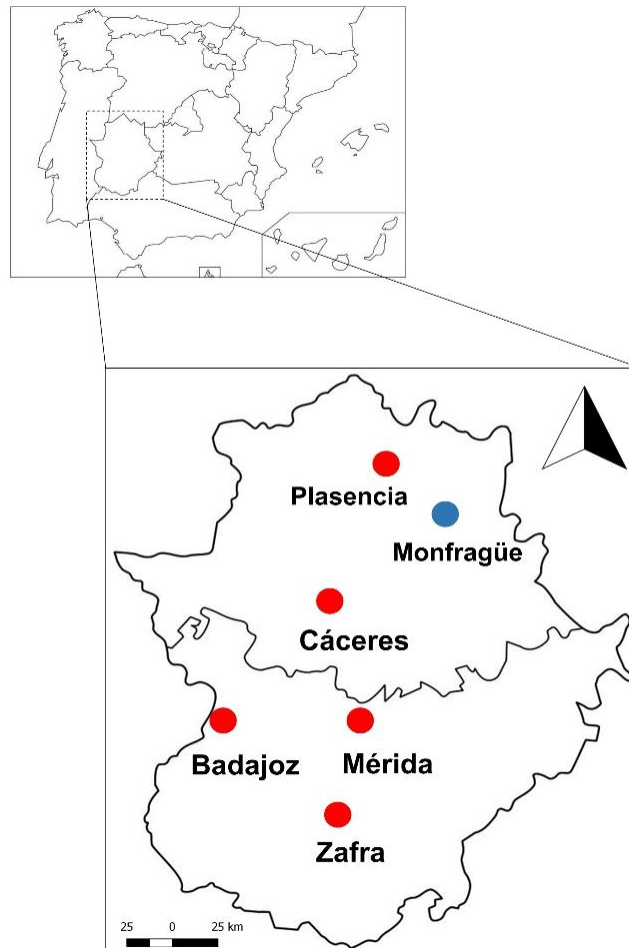


Figure 1. Map of Extremadura showing the location of the air quality monitoring stations used in this work. All of them are suburban stations except the rural station of Monfragüe (National Park, blue dot).

2.3. *Identification of high ozone episodes*

The methodology applied for the identification of ozone episodes was based on a protocol described in the literature for the study of regional episodes in Andalusia, Spain (Domínguez-López et al. 2015). Local ozone episodes were identified for each monitoring station considering the daily mean of the ozone concentration and the value of the 95th percentile during the period 2014-2015 at each monitoring station. Days with average daily ozone levels above the corresponding 95th percentile value were considered local episodes.

Ozone episodes were classified as regional when the local episodes persisted for 2 days affecting at least three monitoring stations located in both provinces of Extremadura (Cáceres in the North and Badajoz in the South).

2.4. *Cross-correlation function*

The offset between the ozone time series and its precursors (NO, NO₂ and BTX) was studied by the cross-correlation function $R(k)$, useful for estimating the correlation and lag (k) between two time series. In this case, the first time series $S_1(X, t)$ corresponds to the hourly levels of NO, NO₂ or BTX, while the second time series $S_2(X, t)$ corresponds to the hourly levels of ozone, whose values are displaced from the first series according to the delay k in hours. The cross-correlation function is calculated by Statistica (StatSoft) according to Eq. (1) (Box, G.E., Jenkins 1976), where c_{12} is the cross-covariance of k (Eq. (2)), sd_1 and the sd_2 are the standard deviations of the S_1 and S_2 series, and N is the number of data of each time series:

$$R(k) = \frac{c_{12}}{sd_1 sd_2} \quad (1)$$

$$c_{12}(k) = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^{N-k} (S_1(X, t) - \langle S_1(X) \rangle) \cdot (S_2(X, t+k) - \langle S_2(X) \rangle) \quad (2)$$

2.5. *Synoptic patterns*

Each regional episode was assigned to a synoptic pattern prevailing in the Iberian Peninsula during its time period, following a previously described subjective methodology (Yarnal 1993; Saavedra et al. 2012). Briefly, ozone episodes were individually studied and classified by trained experts using surface pressure maps and 500 hPa geopotential maps and using the subjective classification developed for the

Iberian Peninsula by Font-Tullot (1983). This classification identifies 23 synoptic patterns, according to different synoptic surface flows and synoptic configuration of 500 hPa maps. This classification was considered adequate to characterise episodes of high ozone content in this study, since some of the synoptic patterns cited by Font-Tullot (1983) were identified in the corresponding maps within the episodes timeframes.

2.6. *Air mass back-trajectories*

To characterise the origin of the air masses arriving the sampling site for each of the identified episodes, the HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) model available at the NOAA ARL website was used to calculate back-trajectories (Draxler and Hess 1998) using NCEP-NCAR reanalysis (six-hour, 2.5° global grid) as meteorological input files. This method has previously been used to characterise of high ozone episodes in the Iberian Peninsula (Gangoiti et al. 2006; Monteiro et al. 2012; Saavedra et al. 2012; Domínguez-López et al. 2015). Two 72-h back-trajectories ending at 500 and 1500 m.a.s.l. were used, considering that this time interval is sufficient to represent synoptic airflows (Adame and Sole 2013) and to cover the movement of air masses in and around the Iberian Peninsula (García et al. 2005; Domínguez-López et al. 2015). In addition, ozone episodes usually have a half-life of more than 2 days (Domínguez-López et al. 2015). The end of the trajectories was located at the sampling site where the maximum ground-level ozone concentration was recorded. The maximum ground-level ozone value was taken as the date of arrival of the trajectory.

3. Results and discussion

3.1. *Descriptive statistic of ozone levels and ozone episodes during the period 2014-2015*

The annual mean values recorded for the period 2014 – 2015 for monitoring stations (ranging from 47 to 74 $\mu\text{g m}^{-3}$) are similar to ozone levels measured in other regions of southern Europe (Adame et al. 2008). The highest mean daily ozone levels was recorded in Zafra (pop. 17,000), followed by Plasencia (pop. 40,000) and Monfragüe (rural area). Mérida (pop. 59,000) recorded intermediate ozone levels, while Cáceres (pop. 96,000) and Badajoz (pop. 150,500) recorded the lowest levels. Table 2 shows daily ozone levels measured at the monitoring stations and the maximum ozone levels

recorded during each of the six ozone episodes identified according to the methodology described in section “Identification of high ozone episodes”. Most ozone episodes occurred in 2015 and during the spring-summer season, as a result of atmospheric conditions favouring ozone accumulation (Dueñas et al. 2004; Adame et al. 2008; Carnero et al. 2010; Domínguez-López et al. 2015). Table 2 also shows the coincidence periods of the local episodes that define each regional episode, and the time intervals of the different ozone episodes ranging from 2 (episodes 1, 4, 5 and 6) to 5 days (episode 3) and 6 days (episode 2).

Table 2. Descriptive statistics of daily average ozone levels and meteorological data measured by air quality monitoring stations in the study area during identified regional ozone episodes (2014-2015).

Regional episode	Monitoring unit	Timeframe	Daily O ₃ mean (µg m ⁻³)	Surface temperature (°C)	Relative humidity (%)	Date of ozone peak	Ozone peak level (µg m ⁻³)	Monitoring unit registering ozone peak
2014 1	MR	17-18/ May	108	23	35	17/May	134	MF
	MF		108	21	35			
	ZF		108	18	38			
2015 2	BA	04-09/ June	94	29	33	09/June	143	PL
	CC		90	29	27			
	MR		90	29	24			
	PL		112	28	23			
	ZF		106	23	30			
	BA		89	30	32			
3	CC	26-30/ June	88	32	24	29/June	167	PL
	MR		95	31	22			
	MF		109	31	26			
	PL		117	31	23			
	ZF		118	28	24			
	BA		96	29	42			
4	CC	14-15/ July	112	32	26	15/July	173	CC
	MF		115	31	22			
	PL		123	31	22			
	BA		87	29	39			
5	CC	10-11/ August	92	31	24	10/August	136	MR
	MR		96	30	29			
	BA		88	29	38			
6	MR	20-21/ August	100	30	30	21/August	154	MR
	MF		104	28	31			

BA Badajoz, CC Cáceres, MR Mérida, MF Monfragüe, PL Plasencia, ZF Zafrá

During the identified ozone episodes, lower average daily ozone concentrations were recorded in suburban monitoring stations located in cities over 50,000 inhabitants, such as Badajoz ($87 \mu\text{g m}^{-3}$, episode 5), Cáceres ($88 \mu\text{g m}^{-3}$, episode 3) and Mérida ($90 \mu\text{g m}^{-3}$, episode 2). In contrast, higher average daily concentrations were detected in suburban monitoring stations located in cities with less than 50,000 inhabitants, such as Plasencia ($123 \mu\text{g m}^{-3}$ episode 4) and Zafra ($118 \mu\text{g m}^{-3}$, episode 3). The rural station of Monfragüe also recorded high average concentrations ($115 \mu\text{g m}^{-3}$, episode 4). These results can be attributed to the relationship between ozone and its precursors (Domínguez-López et al. 2015). In the urban atmosphere, nitrogen oxide emissions from traffic are mostly in the form of NO which is oxidized to NO_2 within minutes, partly due to the action of O_3 , so NO contributes to the depletion of O_3 levels in urban areas (Santurtún et al. 2015; Querol et al. 2017). The influence of biogenic precursors may also play a role in rural locations as Monfragüe (Notario et al. 2012; Kim et al. 2018). Figure 2 shows the box and whiskers plots of hourly ozone levels and ozone precursors during the six regional ozone episodes identified. The maximum level was recorded for episode 4 in Cáceres ($173 \mu\text{g m}^{-3}$). High maximum levels were also measured for episode 3 in Plasencia ($167 \mu\text{g m}^{-3}$) and in Monfragüe ($159 \mu\text{g m}^{-3}$). The public information threshold ($180 \mu\text{g m}^{-3}$, 1 hour average) (EU 2008) was not exceeded at any of the monitoring stations. The minimum hourly values range from $14 \mu\text{g m}^{-3}$ recorded in Badajoz (episode 6) to $80 \mu\text{g m}^{-3}$ recorded in Plasencia (episode 2).

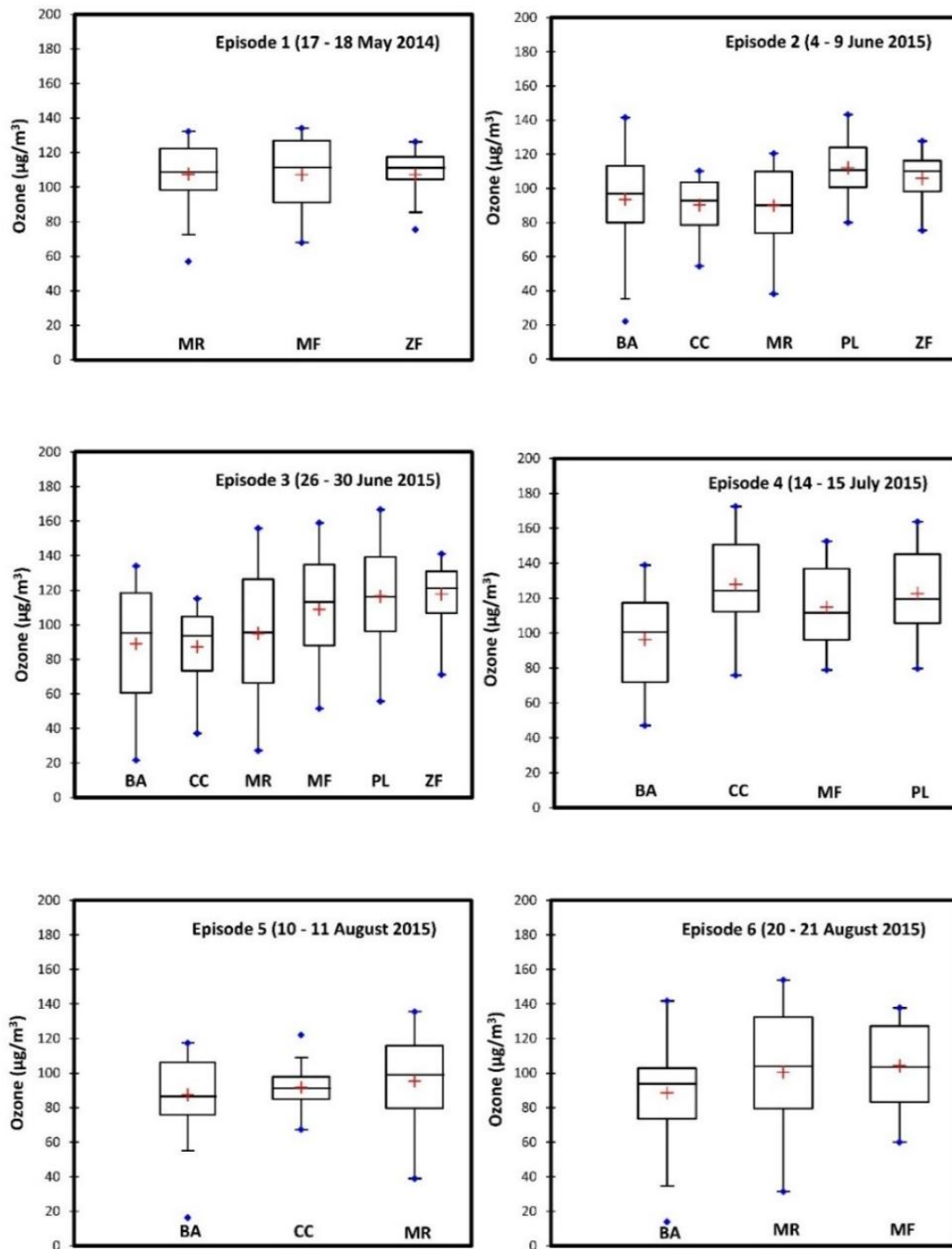


Figure 2. Box and whisker plots for hourly mean ozone levels during high ozone episodes at monitoring stations *BA: Badajoz; CC: Cáceres; MR: Mérida; MF: Monfragüe; PL: Plasencia; ZF: Zafra.*

The daily evolution of ozone was inspected by using episode 3 as a model, since it affected all six monitoring stations. Figure 3 presents the daily evolution of ozone and its precursors at all measurement locations, showing the daily ozone cycles typical of

suburban and rural areas (Dueñas et al. 2004; Carnero et al. 2010). In urban areas, NO levels increase early in the morning due to traffic peak when O₃ reaches a minimum (from 6:00 to 7:00 UTC), generating NO₂ a first daily maximum. The daily minimum ozone value was very pronounced at the larger urban areas of Badajoz (36 µg m⁻³), Cáceres (56 µg m⁻³) and Mérida (36 µg m⁻³) (Figure 3a-c, respectively). The O₃ minimum was less pronounced in the smaller urban areas of Plasencia (70 µg m⁻³) and Zafra (90 µg m⁻³), and in the rural area of Monfragüe (65 µg m⁻³) (Figure 3e, f and d, respectively). These results confirm the influence of increased NO emissions, mostly derived from traffic, on the reduction of O₃ levels. The increase in solar radiation and temperatures as the day develops result in a gradual increase in ozone levels. Hourly average ozone concentrations exceed 100 µg m⁻³ at the Badajoz, Cáceres and Mérida monitoring stations from 11:00 to 20:00 UTC (Figure 3a-c, respectively), while in Plasencia, Zafra and Monfragüe this interval is greater, from 10:00 to 22:00 UTC (Figure 3e, f and d, respectively). The highest value was reached at 14:00 UTC at the Plasencia monitoring station (151 µg m⁻³). Ozone levels decrease during the evening, probably with due to a combination of evening traffic peak (increased NO levels) and lower temperature and radiation as sunset approaches (Carnero et al. 2010; Domínguez-López et al. 2015). The slopes of the evening decrease of O₃ levels are less pronounced in Monfragüe and Zafra than in Badajoz, Cáceres, Mérida and Plasencia.

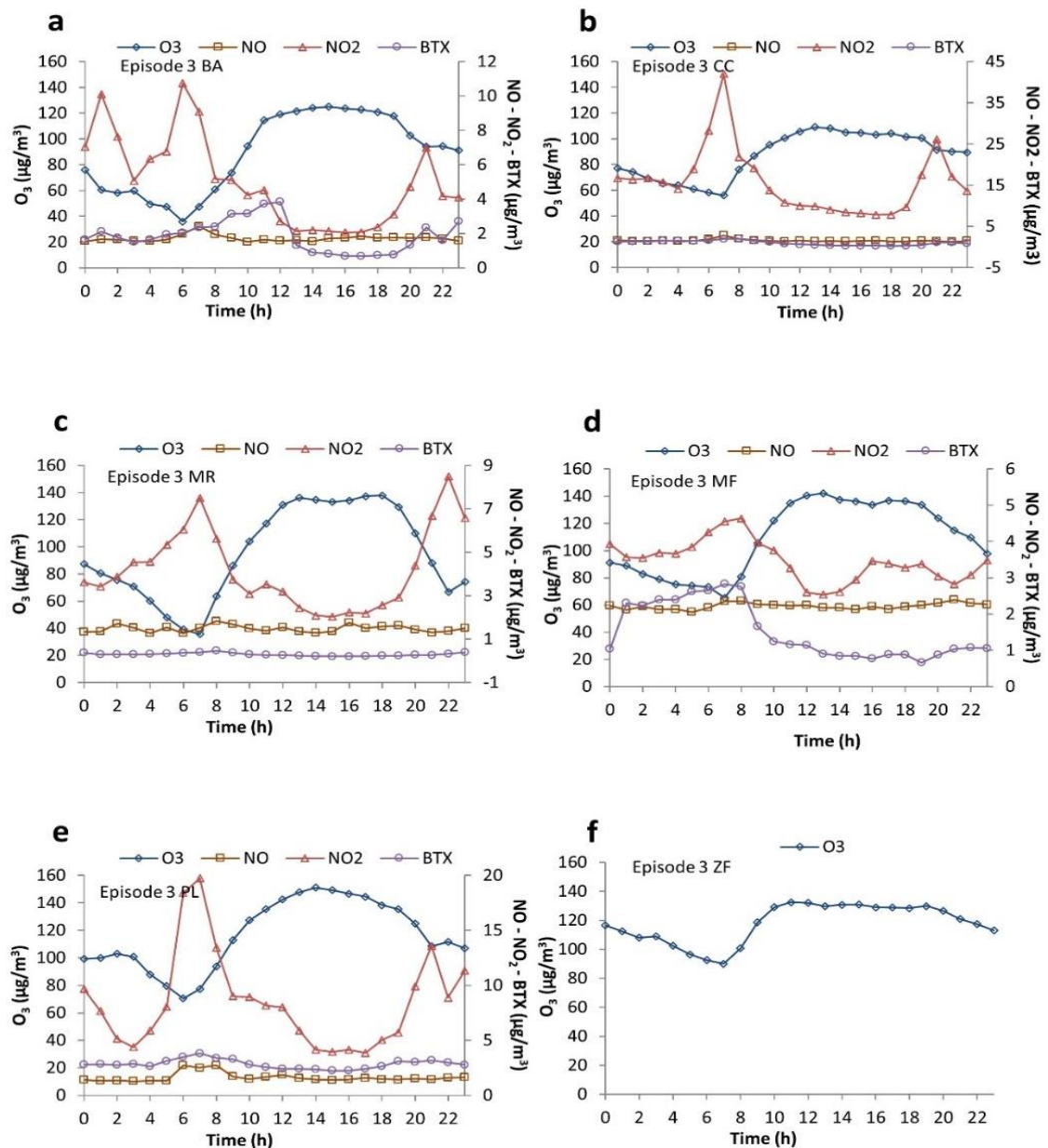


Figure 3. Average daily profiles of O_3 , NO , NO_2 and benzene, toluene and xylene (BTX) during episode 3 at each monitoring station. Data of NO , NO_2 and BTX from Zafra monitoring station were unavailable.

Ozone and precursor time series were studied using the cross-correlation function for a more detailed quantitative description of their daily behaviour. Table 3 presents the lags (k) in hours, for which the correlation function $R(k)$ reaches a maximum. The lag between the different pairs of time series (O_3 - NO_2 , O_3 - NO and O_3 -BTX) range from 0 h, in the case of NO_2 , up to 3 h, in the case of the BTX. In all cases where there was a significant correlation, ozone levels showed an inverse correlation with their precursors. The highest correlation values have been obtained with BTX levels

with a lag of 1 h, except in the city of Badajoz whose correlation value is lower with a lag of 3 h obtaining an even lower value with a lag of 1 h ($R(k) = 0.43$). This behaviour is possibly due to the greater variability of BTX values (Figure 3a) in an urban atmosphere where traffic and other anthropogenic emissions dynamics are more variable. These results agree with the behaviour observed in other urban background areas (Bigi and Harrison 2010).

Table 3. Results of cross-correlation analysis of ozone and precursors levels during ozone episode 3 (26-30 June, 2015) showing the lags (k) and the maximum correlation $R(k)$.

Monitoring unit	Cross-correlation	k (hours)	$R(k)$
BA	O ₃ - NO ₂	0	-0.87
	O ₃ - NO	-	*
	O ₃ - BTX	3	-0.70
CC	O ₃ - NO ₂	0	-0.72
	O ₃ - NO	1	-0.59
	O ₃ - BTX	1	-0.95
MR	O ₃ - NO ₂	0	-0.81
	O ₃ - NO	-	*
	O ₃ - BTX	1	-0.90
MF	O ₃ - NO ₂	1	-0.83
	O ₃ - NO	-	*
	O ₃ - BTX	1	-0.93
PL	O ₃ - NO ₂	1	-0.67
	O ₃ - NO	2	-0.54
	O ₃ - BTX	1	-0.80

* No signification correlation.

BA Badajoz, CC Cáceres, MR Mérida, MF Monfragüe, PL Plasencia.

3.2. Synoptic patterns

Table 4 summarises the synoptic conditions that affect the study area during the identified ozone episodes. The synoptic situation associated with episode 1 is classified according to Font-Tullot (1983) as "Anticyclone of the Azores and mainland thermal depression". As shown in Figure 4a, there is a cut-off Low (COL) at the 500 hPa level in the southwest of the Iberian Peninsula, and a relatively low-pressure centre on the surface, just below the COL. The low-pressure centre at the 500 hPa level has a reflection on the surface. In summer, the low-pressure centre on the surface has thermal origin, and this thermal depression usually appears on the South Plateau, which is the

most prominent feature of this type of synoptic pattern. This is typically persistent situation (lasting at least for two weeks), it is common from the end of May to September, most frequently in July and August, and causes the transport of two different air masses: the subtropical maritime and the continental African-peninsular. The first originates in the subtropical Atlantic and is dominated by the anticyclonic circulation of the Azores, but due to the orographic systems of the north and northwest of the Iberian Peninsula it is forced to move, so only the Cantabrian peripheries and the western Atlantic region remain under its influence. The continental African-peninsular air mass typically affects the southwest of the Iberian Peninsula (Saavedra et al. 2012). The cold air at high altitude on the Peninsula often generates the instability necessary for the typical summer storms to develop, mainly in the late afternoon and early evening, with orography and nature of the soil as key factors. Although there were no storms during the days of this episode, there was instability due to cold air. On the surface, lack of wind can be highlighted during episode 1.

The atmospheric situation described by the synoptic environment during episodes 2 and 5 is classified as "Central European anticyclone". Figure 4b shows a powerful European anticyclone and a deep Atlantic depression to the west of the anticyclone, both on the surface and at altitude. The typical duration of this situation is 3 to 5 days, but occasionally, it can last up to 10 days. In our case, its duration was 6 days during episode 2, and 2 days during episode 5. The most remarkable feature of this synoptic situation is that in summer, it generates high temperatures, which reach levels higher than normal values.

The synoptic pattern describing the atmospheric situation under which ozone episodes 3, 4 and 6 develop is classified as "High Pressure over the Atlantic and Europe" (Figure 4c). At altitude, these high pressures on Europe are caused by the northward displacement of the African anticyclone, which covers the Iberian Peninsula and the west of the European continent. On the surface, it is characterised by the westward outflow of the Azores anticyclone and the extension of high pressures to the east, covering most of Europe and the Mediterranean. This situation usually lasts about a week and, although it can occur from late May to early October, it is relatively common in July and August. In the present study, ozone episode 3 lasted 5 days, whereas

episodes 4 and 6 lasted 2 days each, in June, July and August, respectively. In this situation, the presence of hot air at altitude extends throughout the Peninsula (isotherms from -8 to 0 °C, Figure 4c) generates a great stability that reduces the vertical exchange of air to a relatively thin surface layer where the heat emitted by the soil accumulates. In addition, cloudiness does not form in the absence of upward currents, so the increase in radiation favours global warming, also favouring the generation of ozone. The main heat waves occur in the Iberian Peninsula during this situation.

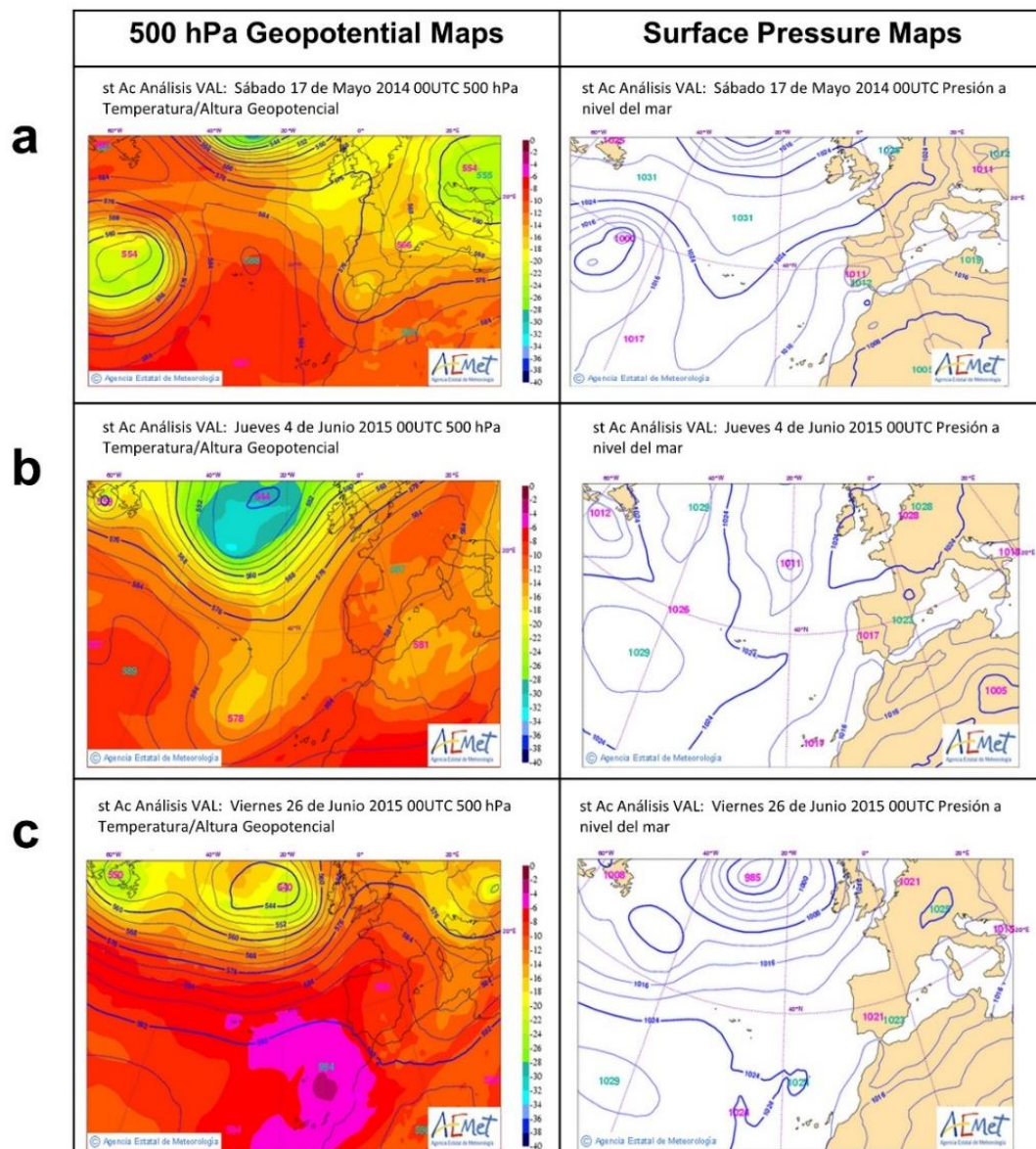


Figure 4. Surface pressure and 500 hPa geopotential maps associated with ozone episodes in Extremadura: **a** Anticyclone of the Azores and mainland thermal depression, **b** Central European anticyclone and **c** High Pressure over the Atlantic and Europe.

Table 4. Synoptic conditions and back-trajectories during the ozone episodes identified in Extremadura.

Regional Episodes	Period	Synoptic conditions		Synoptic pattern (classification by Font-Tullot)	Transport route (back-trajectories)
		500 hPa Geopotential	Surface Pressure		
2014 1	17-18 May	Cut-off-Low	Relative Low	Anticyclone of the Azores and mainland thermal depression	Europe
2015 2	04-09 June	High Pressures	Relative Low	Central European anticyclone	Mediterranean
3	26-30 June	Ridge	Relative High	High Pressure over the Atlantic and Europe	Peninsular
4	14-15 July	Ridge	Relative High	High Pressure over the Atlantic and Europe	Peninsular
5	10-11 August	High Pressures	Relative Low	Central European anticyclone	Peninsular
6	20-21 August	Ridge*	Relative High	High Pressure over the Atlantic and Europe	Mediterranean

* At the 500 hPa level, a zonal flow is distinguished on the first day, but with high pressures, evolving towards a dorsal on the second day.

During five out of six episodes identified, high surface and altitude pressures dominated the Iberian Peninsula. In all episodes, synoptic situations caused high surface temperatures and lack of winds (light and variable direction). Ozone episodes 3, 4 and 6 (Figure 4c) are probably related to increased levels of particulate matter due to Saharan dust outbreaks. The days during episodes 3, 4 and 6 were documented as Saharan dust regional episodes by the Spanish Ministry for Ecological Transition (Report 2015), according to previously published works (Saavedra et al. 2012). Other studies, however, have reported low ozone levels related to particulate matter episodes (Bonasoni et al. 1996, 2004).

Our results confirm that high stationary pressures are related to the formation of regional ozone episodes. So, high ozone levels are usually associated with anticyclonic days in which wind speed is low, solar radiation is high, and precursors of this photochemical pollutant are confined under the feature anticyclone inversion. The results described in this work coincide with those reported in other parts of the Iberian Peninsula: southern (Domínguez-López et al. 2015) eastern (N. Castell 2003) and northern (García et al. 2005; Saavedra et al. 2012).

3.3. *Back-trajectories*

Eight transport routes (Figure 5) were considered to classify the 3-days back-trajectories calculated to characterise the atmospheric circulation during the six ozone episodes identified: North Atlantic (NA), North West Atlantic (NWA), West Atlantic (WA), South West Atlantic (SWA), North Africa (NAF), Mediterranean (ME), European (EU) and Peninsular (PEN). According to the methodology described in section “Air mass back-trajectories”, the six regional ozone episodes identified were grouped into three main transport routes derived from the back-trajectories (500 m.a.s.l.), namely European, Mediterranean and Peninsular (Table 4). The European transport route (episode 1; Figure 6a), is associated with the phenomenon of subsidence, due to the progressive displacement of high pressures from the Azores to the north of the Iberian Peninsula, between the British Islands and Central Europe (Saavedra et al. 2012). The Mediterranean transport route (episodes 2 and 6; Figure 6b, f) approaches Extremadura from the east. Peninsular transport routes were assigned when air masses (500 m.a.s.l.) are within the Iberian Peninsula during the ozone episode (episodes 3, 4 and 5; Figure

6c-e). Therefore, air masses are confined within or around the region and travel short distances. They are often characterised by high temperatures, high solar radiation and low winds, involving local atmospheric recirculation processes with high synoptic stability. In this situation, high ozone levels are mainly derived from local generation of precursors.

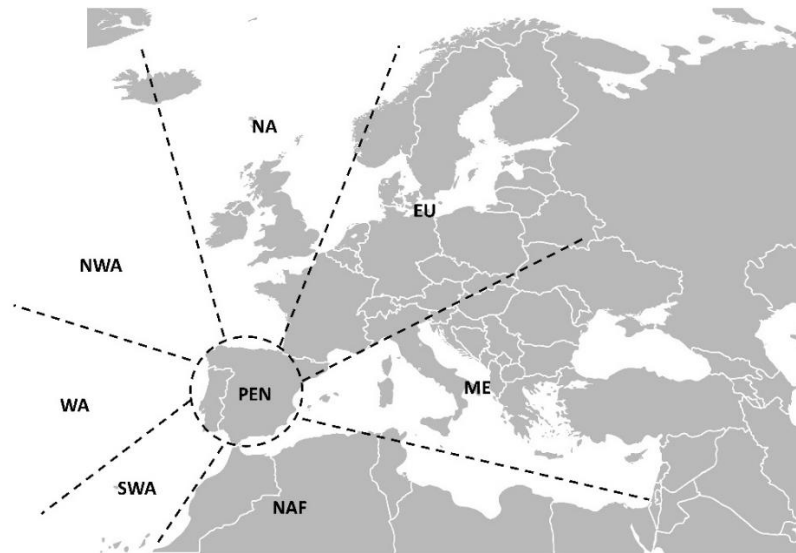


Figure 5. Sectors or source areas identified at 500 m.a.s.l. for the study of back-trajectories during high ozone episodes.

For synoptic trajectories during episodes 3, 4, 5 and 6 (Figure 6c-f), different directions are observed in the air trajectories at 500 and 1500 m.a.s.l. This behaviour may be due to weak synoptic force during these episodes, increasing the influence of regional phenomena on ozone levels with respect to the global synoptic flow (Saavedra et al. 2012).

The Peninsular trajectories are the most common during high ozone events (episodes 3, 4 and 5), followed by the Mediterranean route (episodes 2 and 6) and the European route (episode 1). The synoptic pattern "Anticyclone of the Azores and mainland thermal depression" coincides with the European route (episode 1), the synoptic condition "Central European Anticyclone" is equally distributed between the Mediterranean route (episode 2) and the Peninsular route (episode 5), while the synoptic scenario "High Pressure over the Atlantic and Europe" shows a distribution between the peninsular route (episode 3 and 4) and the Mediterranean route (episode

6). Similar studies in other Spanish regions highlight the influence of local Peninsular trajectories on ozone levels (Gangoiti et al. 2002; García et al. 2005).

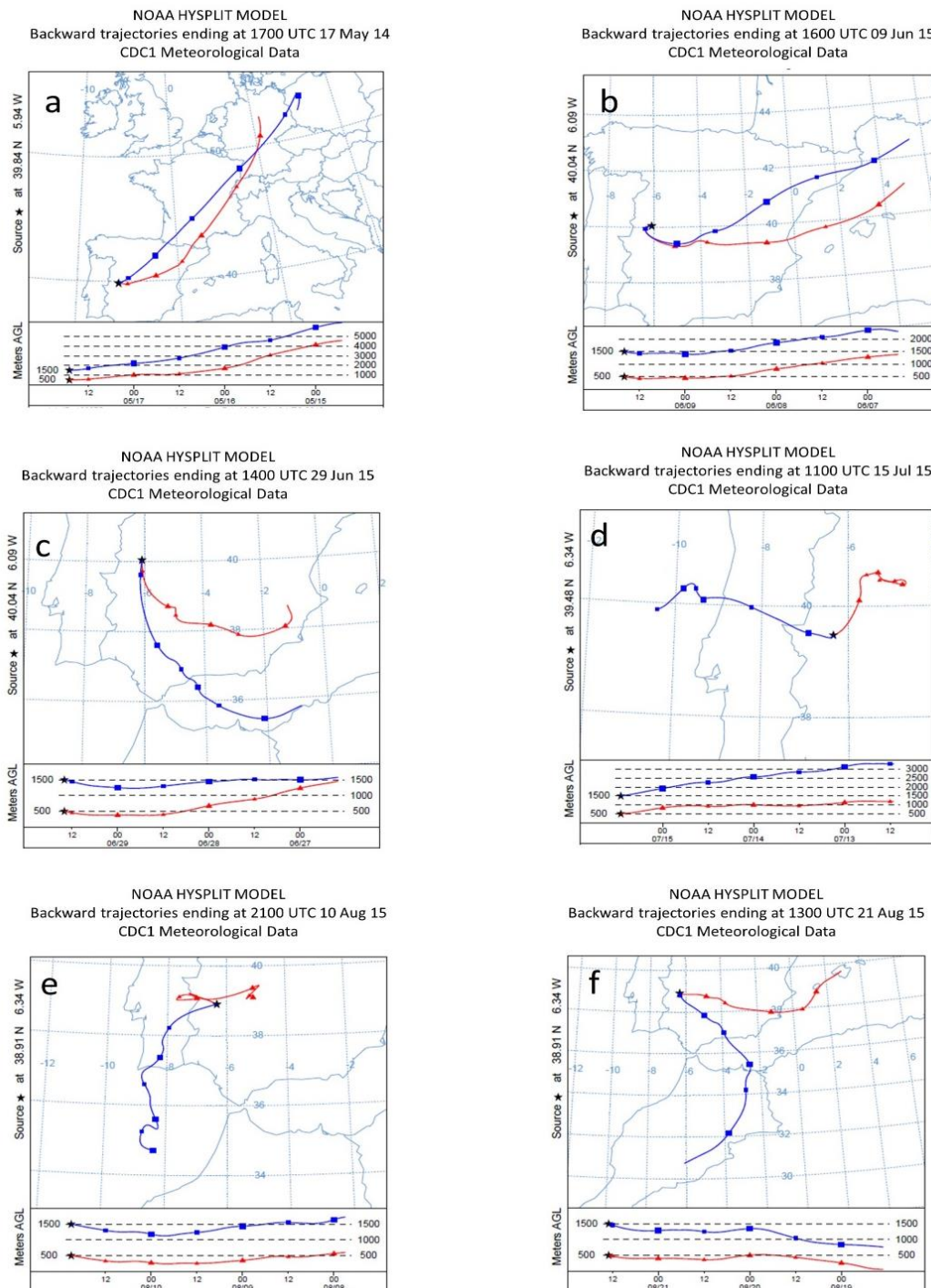


Figure 6. Back-trajectories obtained at 500 and 1500 m.a.s.l. for each type of transport route. **a** Europe; **b,f** Mediterranean; **c-e** Peninsular.

4. Conclusions

In this work, the relationship between episodes of high ozone levels, synoptic patterns and back-trajectories of air masses in Extremadura (southwestern Spain) has been analysed for the first time, with the main objective of studying the behaviour of ozone in this region and thus facilitate their prediction. Six ozone episodes have been identified from 2014 to 2015 and have been assigned to three synoptic patterns (Font-Tullot classification) and three transport routes that prevail on the Iberian Peninsula during the identified episodes. During episode 1, there is a cut-off Low (COL) at altitude and a relatively low-pressure centre on the surface; this synoptic situation is defined as "Anticyclone of the Azores and mainland thermal depression". The European transport route is associated to this episode. During episodes 2 and 5, a strong European anticyclone and a deep Atlantic depression, both on the surface and at altitude, is observed; this synoptic pattern is defined as "Central European anticyclone". The Mediterranean (episode 2) and Peninsular (episode 5) routes are assigned to this synoptic pattern. Finally, during episodes 3, 4 and 6, high pressures at altitude were observed due to the northward displacement of the African anticyclone that covers the Iberian Peninsula and, on the surface, it is characterised by the westward outflow of the Azores anticyclone; this synoptic pattern is defined as "High Pressure over the Atlantic and Europe". The Peninsular (episodes 3 and 4) and Mediterranean (episode 6) routes are identified in these episodes. Several phenomena favour the generation and accumulation of ozone under these synoptic scenarios: atmospheric stagnation, low wind speed and heat waves with high temperatures and clear skies. The Peninsular transport route is the most frequent, indicating that the greatest contribution to ozone episodes comes from the Iberian Peninsula itself.

In addition, the daily behaviour of ozone and its precursors during episode 3 (common to all monitoring stations) has been analysed, showing ozone patterns typical of suburban and rural environments, although modulated by the influence of their precursors. The cross-correlation functions demonstrated the strong relationship between O_3 -BTX and O_3 -NO₂, with delays between 0 and 3 h are applied between the time series of precursors and that of ozone.

Author's Contributions

Maria Cerrato-Alvarez and Eduardo Pinilla-Gil formulated the overarching research goals and aims; Maria Cerrato-Alvarez, Marcelino Núñez-Corchero, Conrado Miró-Rodríguez and Eduardo Pinilla-Gil applied statistical, mathematical, computational, or other formal techniques to analyse or synthesize study data; Maria Cerrato-Alvarez prepared the manuscript with contributions from all co-authors.

Funding information

We acknowledge Junta de Extremadura, Spain (project PRI IB16114) and the air quality surveillance network of Extremadura (REPICA, project 1855999FS022), both partially financed by European Union Funds for Regional Development (FEDER).

Compliance with ethical standards

Conflict of interest. The authors declare that they have no conflict of interest.

References

Adame JA, Sole JG (2013) Surface ozone variations at a rural area in the northeast of the Iberian Peninsula. *Atmos Pollut Res* 4:130–141. doi:10.5094/APR.2013.013

Adame JA, Lozano A, Bolívar JP, et al (2008) Behavior, distribution and variability of surface ozone at an arid region in the south of Iberian Peninsula (Seville, Spain). *Chemosphere* 70:841-849. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.07.009

Alonso L, Gangoiti G, Navazo M, et al (2000) Transport of tropospheric ozone over the Bay of Biscay and the Eastern Cantabrian Coast of Spain. *J Appl Meteorol* 39(4):475-486. doi:10.1175/1520-0450(2000)039<0475:TOTOOT>2.0.CO;2

Asaf D, Peleg M, Alsawair J, et al (2011) Trans-boundary transport of ozone from the Eastern Mediterranean Coast. *Atmos Environ* 45:5595–5601. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.04.045

Bigi A, Harrison RM (2010) Analysis of the air pollution climate at a central urban background site. *Atmos Environ* 44:2004–2012. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.02.028

Bonasoni P, Colombo T, Lenaz R, et al (1996) Effect of Saharan dust transport on ozone and carbon dioxide concentration. *Impact of Desert Dust Across the Mediterranean* 11:313–322

Bonasoni P, Cristofanelli P, Calzolari F, et al (2004) Aerosol-ozone correlations during dust transport episodes. *Atmos Chem Phys* 4:1201-1215. doi:10.5194/acp-4-1201-2004

Box, G.E., Jenkins GM (1976) *Times Series Analysis. Forecasting and Control*

Carnero JAA, Bolívar JP, de la Morena BA (2010) Surface ozone measurements in the southwest of the Iberian Peninsula (Huelva, Spain). *Environ Sci Pollut Res* 17:355-368. doi:10.1007/s11356-008-0098-9

Cuadrat JM, Martín Vide J (2007) *La climatología española : pasado, presente y futuro*. Prensas Universitarias de Zaragoza

Domínguez-López D, Adame JA, Hernández-Ceballos MA, et al (2014) Spatial and temporal variation of surface ozone, NO and NO₂ at urban, suburban, rural and industrial sites in the southwest of the Iberian Peninsula. *Environ Monit Assess* 186:5337–5351. doi:10.1007/s10661-014-3783-9

Domínguez-López D, Vaca F, Hernández-Ceballos MA, Bolívar JP (2015) Identification and characterisation of regional ozone episodes in the southwest of the Iberian Peninsula. *Atmos Environ* 103:276–288. doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.12.050

Draxler RR, Hess GD (1998) An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition. *Aust Met Mag* 47:295-308

Dueñas C, Fernández MC, Cañete S, et al (2004) Analyses of ozone in urban and rural sites in Málaga (Spain). *Chemosphere* 56:631-639. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.04.013

Duncan BN, West JJ, Yoshida Y, et al (2008) The influence of European pollution on ozone in the Near East and northern Africa. *Atmos Chem Phys* 8:2267–2283. doi:10.5194/acp-8-2267-2008

Escudero M, Lozano A, Hierro J, et al (2016) Assessment of the variability of atmospheric pollution in National Parks of mainland Spain. *Atmos Environ* 132:332–344. doi:10.1016/j.atmosenv.2016.03.006

EU (2008) Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. *Official Journal of the European Communities* 152:1–43.

Fernández-Fernández MI, Gallego MC, García JA, Acero FJ (2011) A study of surface ozone variability over the Iberian Peninsula during the last fifty years. *Atmos Environ* 45:1946–1959. doi:10.1016/J.ATMOSENV.2011.01.027

Font-Tullot (1983) *Climatología de España y Portugal*, 1st edn

Gangoiti G, Alonso L, Navazo M, et al (2002) Regional transport of pollutants over the Bay of Biscay: Analysis of an ozone episode under a blocking anticyclone in west-central Europe. *Atmos Environ* 36:1349-1361. doi:10.1016/S1352-2310(01)00536-

Gangoiti G, Albizuri A, Alonso L, et al (2006) Sub-continental transport mechanisms and pathways during two ozone episodes in northern Spain. *Atmos Chem Phys* 6:1469-1484. doi:10.5194/acp-6-1469-2006

García MA, Sánchez ML, Pérez IA, de Torre B (2005) Ground level ozone concentrations at a rural location in northern Spain. *Sci Total Environ* 348:135–150. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.12.049

Gimeno L, Hernández E, Rúa A, et al (1999) Surface ozone in Spain. *Chemosphere* 38:3061-3074. doi:10.1016/S0045-6535(98)00513-X

Gorai AK, Tuluri F, Tchounwou PB, Ambinakudige S (2015) Influence of local meteorology and NO₂ conditions on ground-level ozone concentrations in the eastern part of Texas, USA. *Air Qual Atmos Health* 8:81–96. doi:10.1007/s11869-014-0276-5

Kim HK, Song CK, Han KM, et al (2018) Impact of biogenic emissions on early summer ozone and fine particulate matter exposure in the Seoul Metropolitan Area of Korea. *Air Qual Atmos Health* 11:1021–1035. doi:10.1007/s11869-018-0602-4

Marín RG, Schnabel S, Javier F, et al (2012) Evolución de las precipitaciones en el suroeste de la Península Ibérica (Extremadura). 277–288

Martín M, Plaza J, Andrés MD, et al (1991) Comparative study of seasonal air pollutant behavior in a Mediterranean coastal site: Castellón (Spain). *Atmos Environ Part A* 25:1523-1535. doi:10.1016/0960-1686(91)90012-V

Millán MM, Artíñano B, Alonso L, et al (1991) The effect of meso-scale flows on regional and long-range atmospheric transport in the western Mediterranean area. *Atmos Environ Part A* 25:949-963. doi:10.1016/0960-1686(91)90137-V

Monks PS, Archibald AT, Colette A, et al (2015) Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmos Chem Phys* 15:8889-8973. doi:10.5194/acp-15-8889-2015

Monteiro A, Gama C, Cândido M, et al (2016) Investigating ozone high levels and the role of sea breeze on its transport. *Atmos Pollut Res* 7:339–347. doi:10.1016/j.apr.2015.10.013

Monteiro A, Strunk A, Carvalho A, et al (2012) Investigating a high ozone episode in a rural mountain site. *Environ Pollut* 162:176–189. doi:10.1016/j.envpol.2011.11.008

N. Castell MM (2003) Estudio de los episodios de contaminación por ozono en la Comunidad Valenciana, 1st edn Valencia

Nacional IG (2019) Clima y Agua. España en Mapas: Una Síntesis Geográfica 91-114

Notario A, Díaz-de-Mera Y, Aranda A, et al (2012) Surface ozone comparison conducted in two rural areas in central-southern Spain. *Environ Sci and Pollut Res* 19:186–200. doi:10.1007/s11356-011-0551-z

Querol X, Alastuey A, Reche C, et al (2016) On the origin of the highest ozone episodes in Spain. *Sci Total Environ* 572:379–389. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.07.193

Querol X, Gangoiti G, Mantilla E, et al (2017) Phenomenology of high-ozone episodes in NE Spain. *Atmos Chem Phys* 17:2817–2838. doi:10.5194/acp-17-2817-2017

Report (2015) Episodios Naturales de Partículas. In: Report “Episodios Naturales de Partículas 2015”. CSIC, CIEMAT, Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Sub. Dirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial. <http://www.mapama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/evaluacion-datos/fuentes-naturales/anuales.aspx>

Saavedra S, Rodríguez A, Taboada JJ, et al (2012) Synoptic patterns and air mass transport during ozone episodes in northwestern Iberia. *Sci Total Environ* 441:97–110. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.09.014

Santurtún A, González-Hidalgo JC, Sanchez-Lorenzo A, Zarrabeitia MT (2015) Surface ozone concentration trends and its relationship with weather types in Spain (2001–2010). *Atmos Environ* 101:10–22. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.11.005

Yarnal B (1993) Synoptic climatology in environmental analysis, 1st edn. Belhaven Press, London

Artículo V

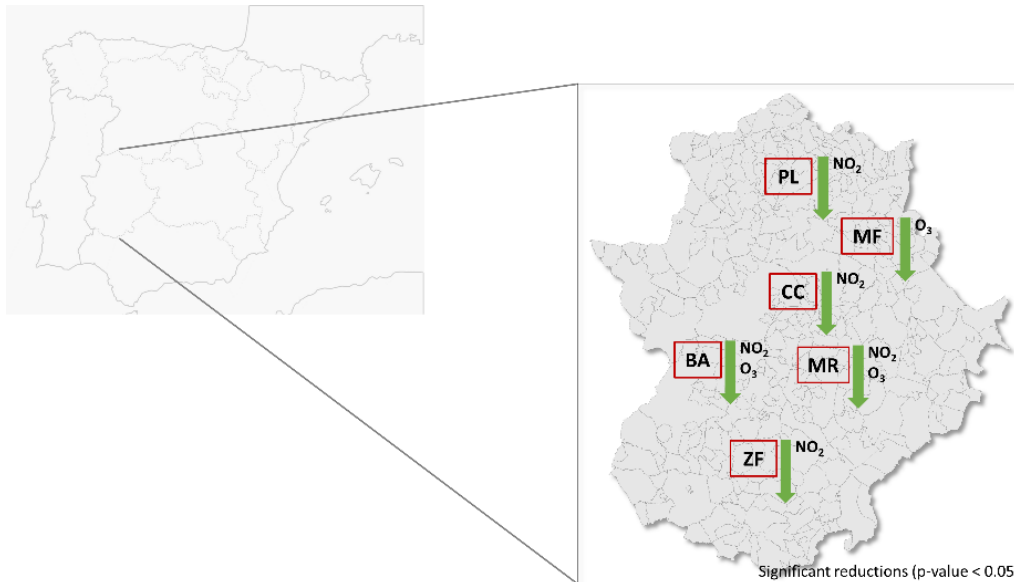
Effect of COVID-19 lockdown on air quality in urban and suburban areas of Extremadura, southwest Spain: A case study in usually low polluted areas

Maria Cerrato-Alvarez ^{a,*}, Conrado Miró-Rodríguez ^b, Eduardo Pinilla-Gil ^a

^a *Departamento de Química Analítica and IACYS, Universidad de Extremadura, Av. de Elvas, s/n, 06006 Badajoz, Spain*

^b *Departamento Física Aplicada, Universidad de Extremadura, Av. de la Universidad, s/n, 10071 Cáceres, Spain*

Corresponding author: epinilla@unex.es



Revista Internacional de Contaminación Ambiental 37 (2021) 237-247

Open Access (DOI: 10.20937/RICA.54145)

Abstract

Lockdown measures were established in Spain from 14th March 2020, to flatten the pandemic curve of coronavirus disease (COVID-19). The increasingly stringent implementation of these measures has made it possible to assess the effect of anthropogenic activities on the most relevant air pollutants present in ambient air. Whereas most published reports focus on highly polluted urban areas, the present work aims to quantify variations in the levels of NO₂, O₃ and BTX (benzene, toluene and xylene) due to the COVID-19 lockdown in usually low polluted urban and suburban areas within Extremadura (Spain). Compared to the reference period from 2010 to 2019, significant reductions in NO₂ levels occurred in the suburban stations of Badajoz, Cáceres, Mérida, Plasencia and Zafra (-50.4 %, -71.6 %, -55.2 %, -64.6 % and -51.8 %, respectively), likely due to the limitation of road traffic as the primary source of nitrogen oxides (NO_x). These percentages of reduction are similar to data reported in high polluted areas. Similarly, O₃ levels have decreased slightly by -9.9 % in Badajoz, -9.5 % in Merida and -18.2 % in the Monfragüe National Park. The reduction in O₃ levels may be due to a decrease in NO_x limiting atmospheric conditions and the influence of weather conditions (high cloudiness and rainy days) during the lockdown period. No defined trend was observed for VOCs (BTX), probably due to the very low levels of these contaminants, close to the detection limit both during the lockdown and the reference periods.

Keywords: *SARS-CoV-2; air pollutants; Spain; NO₂; O₃; BTX.*

1. Introduction

In December 2019, an infectious disease producing severe acute respiratory syndrome was reported in Wuhan, China. A novel coronavirus caused the disease, so WHO assigned the name COVID-19 to the upcoming health threat (Saadat et al. 2020). Later, this infectious disease has spread to other countries to become a pandemic event (Muhammad et al. 2020). By the end of February 2020, the first cases of COVID-19 were reported in Spain (Tobías et al. 2020). Since then to 12th November 2020, 1 41 7709 people have been infected in Spain (Hopkins 2020) and 40 105 people have died due to COVID-19 (Global Change Data Lab 2020), making Spain the third European country in deaths after Italy and France. Lockdown measures in Spain entered into force on 14th March 2020 (Ministerio de la Presidencia, Relaciones con las Cortes y Memoria Democrática 2020a). These measures included social estrangement, restricted mobility unless necessary to reach workplaces or other essential needs, reduction of working hours, closure of restaurants, shops and schools, interruption of public road and air transport, obligatory use of face masks, among others. From 30th March 2020, stricter restrictions were imposed, including the total closure of non-essential industrial activities (Ministerio de la Presidencia, Relaciones con las Cortes y Memoria Democrática 2020b). Confinement due to COVID-19 has harmed the social life and economic activity but also resulted in significantly reduce pollution levels in urban air (Muhammad et al. 2020). Lockdown measures was relaxed from 29th June 2020.

Recent work has reported improvements in air quality, mainly due to reduced transport activities. Substantial NO and NO₂ reductions, compared to the reference period 2017 to 2019, have been recorded at traffic stations in Nice (-88.1 and 68.9 %), Rome (-70.5 and 55.1 %) and Valencia (-75.5 and -70.6 %). There were also slight decreases in particulate levels (PM₁₀ and PM_{2.5}) in Nice (-7.6 and 8.0 %) and Rome (-3.0 and -1.5 %), and a more substantial decrease in Valencia (-51.3 and -29.3 %) (Sicard et al. 2020). Tobías et al. (2020) observed significant reductions of NO₂ (-51 %), PM₁₀ (-28 %) BC (black carbon) (-45 %), compared to the month before confinement, at a traffic station in Barcelona. Nakada and Urban (2020) reported drastic reductions in NO (up to -77.3 %), NO_x (up to -54.3 %) CO (up to -64.8 %) during the lockdown, relative to the monthly average of five previous years, in the urban area Sao Paulo. Muhammad et al.

(2020) collected NO₂ data from satellite monitoring instruments (SATELLITE AURA and Sentinel-5P) and observed decreases of up to -30 % in countries such as Spain, Italy, France, China and the USA. Decreases the levels of certain pollutants in these studies (NO, NO₂, PM, BC, CO) are coincident with increases in O₃ levels. These results are related to the decrease of nitrogen oxide emissions that reduces the consumption of O₃ from the reaction: $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ (Tobías et al. 2020).

Most published studies on the effect of confinement on air quality levels relate to urban and industrial areas in large cities, where limit values for the protection of human health are frequently exceeded. Most of them compare the confinement period with the equivalent period of 2019, and even some compare with the immediate pre-lockdown period of 2020. In this work, our goal is to complete and expand the information available by assessing air quality during the period of confinement in suburban areas of small towns and rural areas of the Extremadura, Spain, where air pollution levels are usually low. Specifically, our goal was to quantify the effect of confinement due to COVID-19 at NO₂, O₃ and benzene, toluene, xylene (BTX) levels, comparing the lockdown period with the equivalent period of the previous ten years (2010-2019), to minimise the influence of seasonal variability of the concentrations of the pollutants studied.

2. Materials and methods

2.1. Study area and data collection

Extremadura is located in the southwest of the Iberian Peninsula, bordering Portugal, with an area of 41 634 Km², approximately 8 % of the total area of Spain. It is divided into two provinces: Badajoz y Cáceres, and has 1 067 710 inhabitants, making it one of the least populated areas. About 30 % of the inhabitants are concentrated in the cities of Badajoz, Cáceres and Mérida, so Extremadura can be considered predominantly rural.

The primary sector has a significant weight in the economy of Extremadura, being one of the largest producers of tobacco. Most of the industries present are linked to agriculture. Due to its climatic conditions, renewable energy is notable, with photovoltaic energy being the most important. Therefore, the economy of this region

depends largely on its natural resources (Sánchez-Martín et al. 2019). A large part of the population in this region is employed in the service sector (approximately 60 %), which is concentrated in Badajoz, Cáceres, Mérida and Plasencia. The main transport network in this region is by road, as it lacks a rail network and quality airport.

The air quality in the low industrialised and scarcely populated Extremadura is usually good, except by frequent ozone episodes in the summer season, mainly related to climatic conditions (high temperatures and intense solar radiation) (Cerrato-Alvarez et al. 2020). African dust outbreaks are also frequent in Extremadura, contributing significantly to increased levels of particulate matter (Querol et al. 2019).

This study includes five cities within the Extremadura region (Figure 1): Badajoz (BA, 38° 53' 12" N and 6° 58' 15" W, 1,444 Km², 150 702 inhabitants), Cáceres (CC, 39° 29' 01" N and 6° 20' 37" W, 1,754 Km², 96 126 inhabitants), Mérida (MR, 38° 54' 23" N and 6° 20' 18" W, 867.2 Km², 59 335 inhabitants), Plasencia (PL, 40° 02' 37" N and 6° 05' 09" W, 217.9 Km², 39 913 inhabitants) and Zafra (ZF, 38° 25' 41" N and 6° 23' 50" W, 62.6 Km², 16 797 inhabitants). Also, we studied the National Park of Monfragüe (MF, 39° 50' 37" N and 5° 56' 30" W, 1,950 Km², unpopulated rural area) as a natural background environment. It should be noted that in the environments studied there are no pollution sources due to industrial activities.

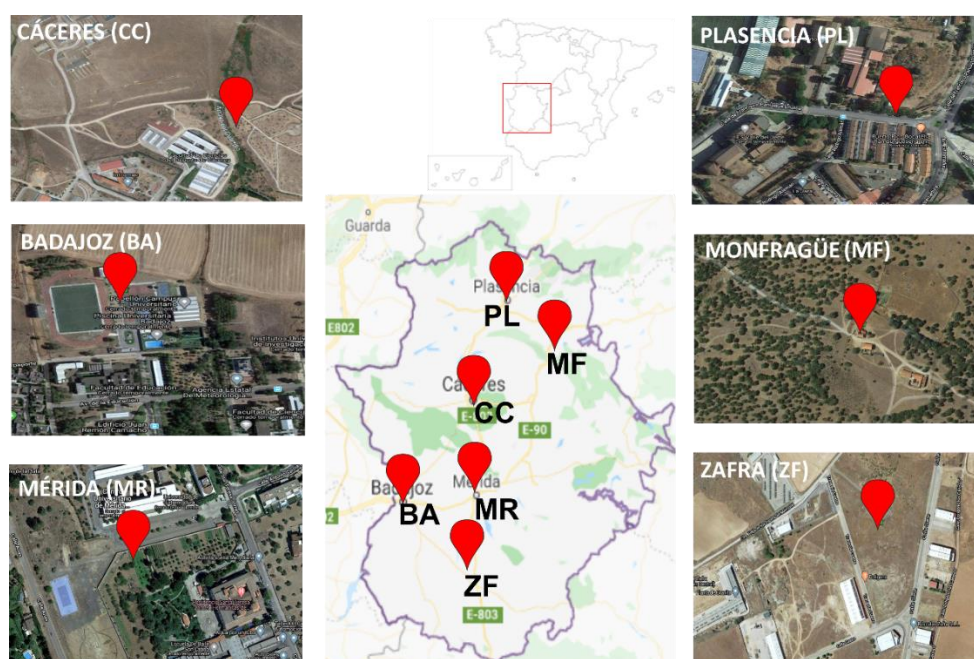


Figure 1. Location of air quality monitoring stations in Extremadura. BA: Badajoz; CC: Cáceres; MR: Mérida; PL: Plasencia; ZF: Zafra; MF: Monfragüe National Park.

The pollutant levels were measured at monitoring units located in suburban areas (BA, CC, MR, PL and ZF) and a rural area (MF), belonging to the Air Quality Monitoring Network of Extremadura, using methods and equipment that are routinely calibrated and maintained following the standard protocols established by the European Union's air quality monitoring networks for NO₂ (European Committee for Standardization 2012a), for O₃ (European Committee for Standardization 2012b) and for benzene (European Committee for Standardization 2015). The units measure NO₂ by chemiluminescence analysers Model 49i-B3ZAA (Thermo), O₃ by UV photometric analysers Model 42i-BZMTPAA (Thermo) and BTX by gas chromatography on a Model GC955 (SYNSPEC), Model 8610-C (SRI) and Model GC5000 (AMA). The total concentration of BTX was obtained as total carbon by adding the concentrations of benzene, toluene and xylene expressed as carbon. Concentrations of pollutant levels are measured under standard temperature and pressure conditions (293 K, 1 atm). The Spanish Agency of Meteorology (AEMET) provided meteorological data (temperature, relative humidity, solar radiation, wind speed and wet precipitation) measured at the same locations or close to the air quality monitoring units.

2.2. *Definition of periods for statistical analysis*

Our statistical analysis considers daily average meteorological data and pollutant levels during four defined periods. The lockdown data (period 1, LDD) were collected from 15th March to 15th April 2020. The immediate pre-lockdown data (period 2, PLD) was set from 14th February to 14th March 2020. A long-term lockdown reference period data (period 3, LRD) was set from 15th March to 15th April for the years 2010 to 2019. A long-term pre-lockdown reference period data (period 4, PRD) was set from 14th February to 14th March for the years 2010 to 2019. The days without data were removed from the analysis. We used the Mann-Whitney nonparametric test to evaluate statistically significant differences because most of the data sets showed a non-normal distribution (Shapiro Wilk test, p-value < 0.05).

3. Results and discussion

3.1. Meteorological parameters

We first inspected the existence of statistical differences among meteorological parameters measured during the 2020 lockdown period (LDD) and the 2010-2019 lockdown reference period (LRD), since these meteorological parameters have a considerable influence on the generation, evolution and distribution of the air pollutants under study. Specifically, temperature and relative humidity play an important role in the formation of tropospheric ozone, and solar radiation levels strongly influence both parameters. As shown in Table S1, temperature levels during LDD are not statistically different from the data registered during LRD (p -value > 0.05 , Mann-Whitney test). Solar radiation levels were significantly lower during LDD compared to LRD in BA (-30.8 %, $p = 0.02$) and CC (-32.0 %, $p = 0.01$), data from the rest of locations were not available. In contrast, relative humidity levels were significantly higher during LDD ($p < 0.0001$ in BA, CC, MF, PL and ZF; $p = 0.002$ in MR), with increments of +11.3 %, +17.8 %, +9.2 %, +12.3 %, 22.4 % and +12.1 % in BA, CC, MR, MF, PL and ZF, respectively. Wind speed was significantly lower during LDD compared to LRD ($p < 0.05$) in BA and MR (-24.4 % and -20.0 %, respectively). In addition to the period of confinement, more specifically during the closure of the confinement, days with heavy rainfall have been recorded in the study area (maximum of 37.8 mm in BA), resulting in significant increases (p -value = 0.03 and p -value = 0.02) compared to the average of previous years in PL and ZF (+46.8 % and +104.3 %, respectively).

3.2. Nitrogen dioxide (NO_2)

Figure 2 presents the comparison of NO_2 levels during the 2010-2019 lockdown reference period (LRD) and 2020 lockdown period (LDD). Absolute and percentage variations are presented in Table 1. NO_2 shows a significant ($p < 0.0001$) decrease during the lockdown in the locations studied, namely BA (-50.4 %), CC (-71.6 %), MR (-55.2 %), MF (-69.6 %), PL (-64.6 %) and ZF (-51.8 %). These reductions could be more pronounced if we consider that similar wind speeds between LRD and LDD occurred. As shown in the previous section, significantly lower wind speeds are recorded in BA and MR during LDD. According Richmond-Bryant et al. (2018), there is a negative correlation between wind

speed and NO₂ concentration ($r = -0.53$) with an influence of 27.7 %, so the reductions in BA and MR could be approximately -70 %.

Table 1. Daily average values and standard deviation of chemical pollutants levels during the long-term lockdown reference period (LRD, 15th March to 15th April 2010-2019) vs daily average values during the 2020 lockdown period (LDD, 15th March to 15th April 2020) in Badajoz (BA), Cáceres (CC), Mérida (MR), Monfragüe (MF), Plasencia (PL) and Zafra (ZF).

Location / air pollutant	LRD	LDD	LDD-LRD	
			Absolute	%
BA				
NO ₂ (µg m ⁻³)	8.1 ± 3.6	4.0 ± 1.6	-4.1	-50.4
O ₃ (µg m ⁻³)	59.6 ± 10.9	53.7 ± 10.2	-5.9	-9.9
BTX (µg m ⁻³)	0.9 ± 0.3	0.2 ± 0.1	-0.6	-75.4
CC				
NO ₂ (µg m ⁻³)	7.6 ± 2.9	2.1 ± 0.8	-5.4	-71.6
O ₃ (µg m ⁻³)	65.3 ± 11.1	60.6 ± 11.5	-4.8	-7.3
BTX (µg m ⁻³)	1.1 ± 0.5	0.3 ± 0.1	-0.8	-75.0
MR				
NO ₂ (µg m ⁻³)	7.3 ± 2.6	3.3 ± 1.3	-4.0	-55.2
O ₃ (µg m ⁻³)	64.0 ± 10.0	58.0 ± 10.0	-6.1	-9.5
BTX (µg m ⁻³)	1.1 ± 0.8	0.9 ± 0.3	-0.1	-12.5
MF				
NO ₂ (µg m ⁻³)	5.1 ± 1.5	1.5 ± 0.7	-3.5	-69.6
O ₃ (µg m ⁻³)	72.5 ± 10.9	59.3 ± 11.7	-13.2	-18.2
BTX (µg m ⁻³)	0.7 ± 0.3	0.7 ± 0.1	-0.0	-4.4
PL				
NO ₂ (µg m ⁻³)	7.4 ± 3.5	2.6 ± 1.0	-4.8	-64.6
O ₃ (µg m ⁻³)	79.4 ± 11.6	64.1 ± 10.0	-15.2	-19.2
ZF				
NO ₂ (µg m ⁻³)	5.0 ± 1.9	2.4 ± 1.0	-2.6	-51.8
O ₃ (µg m ⁻³)	83.7 ± 9.1	68.0 ± 8.1	-15.7	-18.8
BTX (µg m ⁻³)	0.9 ± 0.4	0.9 ± 0.2	-0.0	-0.2

Similar reductions of NO₂ levels have been observed in large cities in Europe, such as Barcelona (-47.0 %) (Tobías et al. 2020), Valencia (-69.0 %) and Rome (-45.6 %) (Sicard et al. 2020), where NO₂ levels are usually higher than those recorded in the relatively small cities of Extremadura studied in this work (e.g. 5.9 µg m⁻³ is the daily average concentration of NO₂ during the period 2010-2019 in BA).

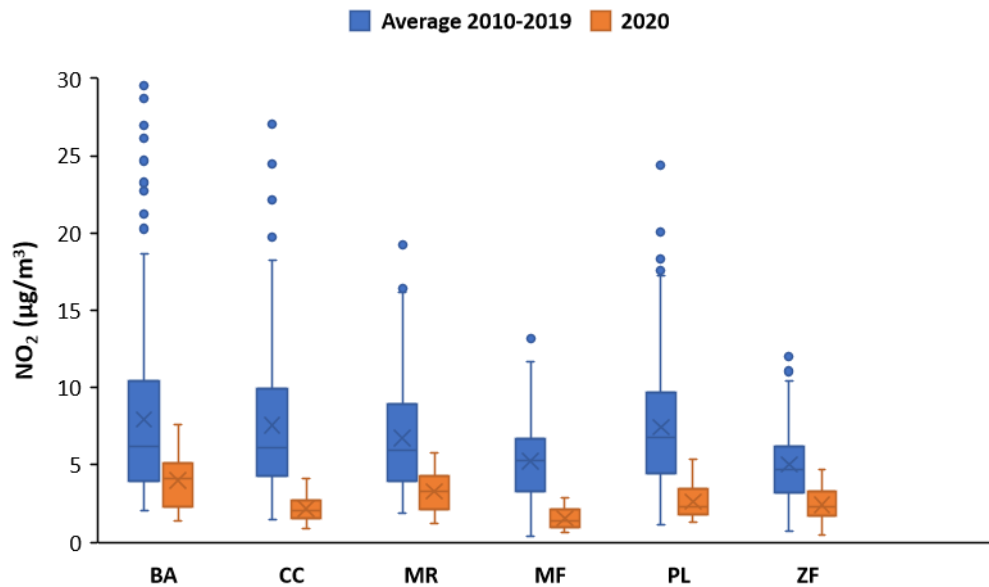


Figure 2. Distribution of daily averages of NO₂ during LDD (15th March to 15th April 2020) and LRD (15th March to 15th April 2010-2019).

Figure 3 provides a closer look to the evolution of daily means of NO₂ levels measured at the air quality monitoring units of Extremadura during the immediate 2020 pre-lockdown period (PLD) and during the 2020 lockdown period (LDD), orange line, together with the daily averages and variability ranges of the 2010-2019 long-term pre-lockdown and lockdown reference period (PRD and LRD), blue line. It is remarkable the decrease of NO₂ levels from 14th March 2020, starting day of the lockdown in BA, CC, MR, PL and ZF, deviating from the 2010-2019 LRD time series. Notably, in the case of the Monfragüe National Park, MF (Figure 3D), NO₂ levels are lower during the PLD+LDD period (14th February - 15th April 2020) compared to the reference period (PRD+LRD), but no change is observed due to lockdown (from PLD to LDD). So, the difference observed between LDD and LRD (Figure 2) could be due to an overall historical evolution of NO₂ levels in the MF area. Therefore, the lockdown did not affect NO₂ levels in MF, as expected in a remote natural environment far from anthropogenic emission derived from traffic. Neither during the reference period nor lockdown, there have been exceedances of the hourly limit value (200 µg m⁻³, hourly average) for the protection of human health (European Commission 2008) at any of the air quality surveillance units, as is usual in the study area.

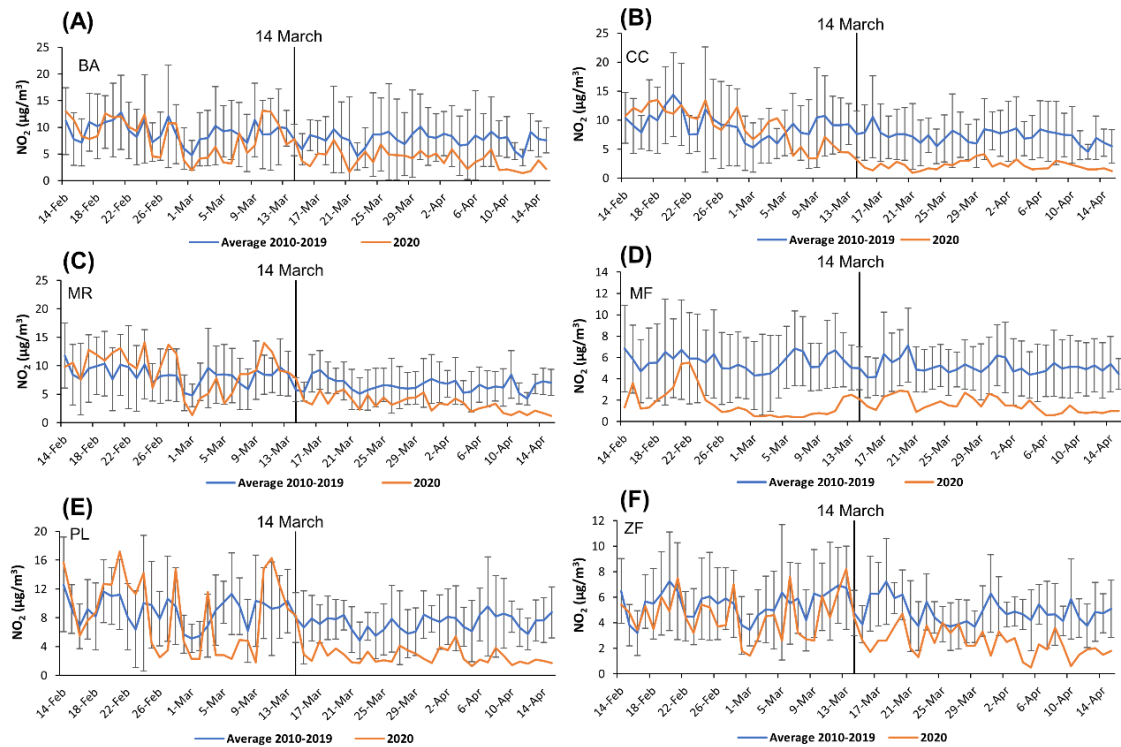


Figure 3. Evolution of average daily concentrations of NO_2 during PLD (14th February to 14th March 2020) and LDD (15th March to 15th April 2020), with PRD (14th February to 14th March 2010-2019) and LRD (15th March to 15th April 2010-2019).

The reduction in NO_2 levels in ambient air observed in the monitoring units of BA, CC, MR, PL and ZF are probably due to the decrease in road traffic during the confinement period, since internal combustion engines, especially diesel and to a lesser extent gasoline, are the most relevant source of nitrogen oxides in urban ambient air (Nakada and Urban 2020 and Tobías et al. 2020). We did not observe the decrease in the National Park of Monfragüe, where the unit is in an environment where traffic is always absent.

3.3. Ozone (O_3)

Figure 4 presents the evolution of O_3 levels during the 2010-2019 lockdown reference period (LRD) and 2020 lockdown period (LDD). Table 1 shows the absolute and percentage variations. Concentrations of O_3 experienced a more significant decrease ($p < 0.0001$) in small towns like PL (-19.2 %), ZF (-18.8 %) and also at MF National Park (- 18.2 %). The decrease is less pronounced ($p < 0.01$) at larger cities such as BA (-9.9 %) and MR (-9.5 %) (Table 1). Figure 5 presents the evolution of daily means of O_3 levels

measured at the air quality monitoring units of Extremadura during the immediate 2020 pre-lockdown period (PLD) and during the 2020 lockdown period (LDD), together with the daily averages of the 2010-2019 long-term pre-lockdown and lockdown reference period (PRD and LRD). We observed slight decreases in the concentration of O_3 during the lockdown period in BA, CC, MR and MF, while the decreases in PL and ZF lower levels of O_3 are observed throughout the period (14th February - 15th April 2020) compared to the daily averages for the period 2010-2019 (Figure 5E and F). Also, Figure 5 shows a more pronounced from 6th April to 14th April 2020 decrease of O_3 in all locations, probably due to a significant change in weather conditions (cloudy and rainy days).

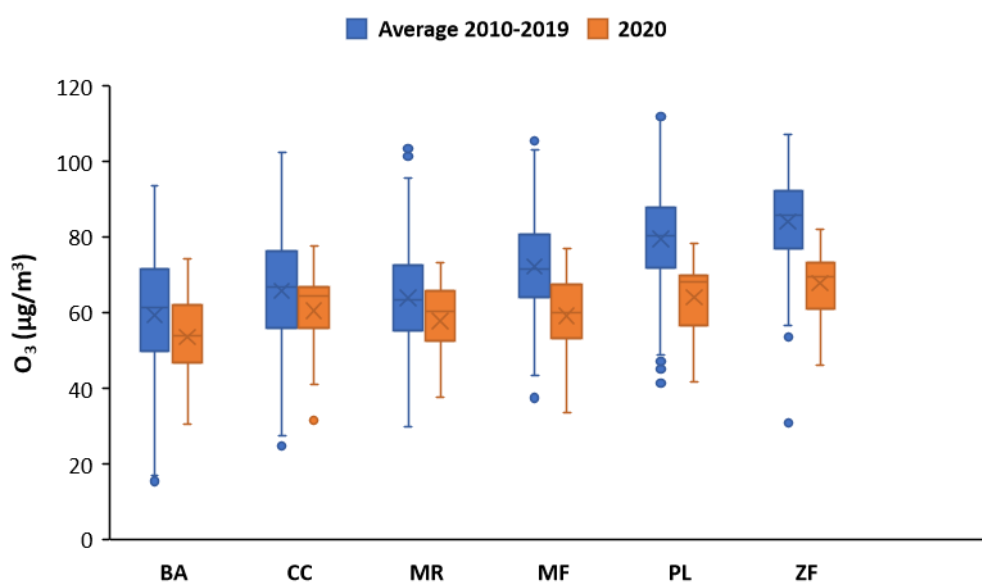


Figure 4. Distribution of daily averages of O_3 during LDD (15th March to 15th April 2020) and LRD (15th March to 15th April 2010-2019).

O_3 is a secondary pollutant whose atmospheric chemistry is complex and highly variable depending on the physical and chemical characteristics of the environment. It is particularly affected by temperature and relative proportions between precursors, especially nitrogen oxides (NO_x) and volatile organic compounds (VOCs). Other studies have reported increases in ozone concentrations during the COVID-19 lockdown period (Nakada and Urban 2020, Sharma et al. 2020, Sicard et al. 2020 and Tobías et al. 2020). All these works have used data from air quality surveillance stations located in urban and industrial environments of major cities such as Barcelona, Nice, Turin, Rome, Gaya, Sao Paulo. These highly polluted urban areas present a low VOC- NO_x ratio due to high

concentrations of NO_x. Therefore, under VOC limited conditions, reduction in VOC concentrations reduces the formation of O₃, while a reduction in NO_x concentrations increases the formation of O₃ (Beekmann and Vautard 2010 and Anav et al. 2019). However, in low polluted suburban and rural areas such as those studied in the present work, O₃ generation is mainly limited by the concentration of NO_x available in the environment, so a reduction in the concentration of NO_x has promoted a decrease of O₃ levels, while a reduction in VOC levels has no impact on O₃ concentrations (Monks et al. 2015, Colman 2017 and Anav et al. 2019). This phenomenon is probably the reason for the decreased levels of O₃ observed in the study region during the lockdown. Besides, another important factor is the change in weather conditions during the last week of lockdown (precipitation, high relative humidity and low solar radiation), because this weather scenario is less favourable for the photochemical formation of tropospheric ozone (He et al. 2017).

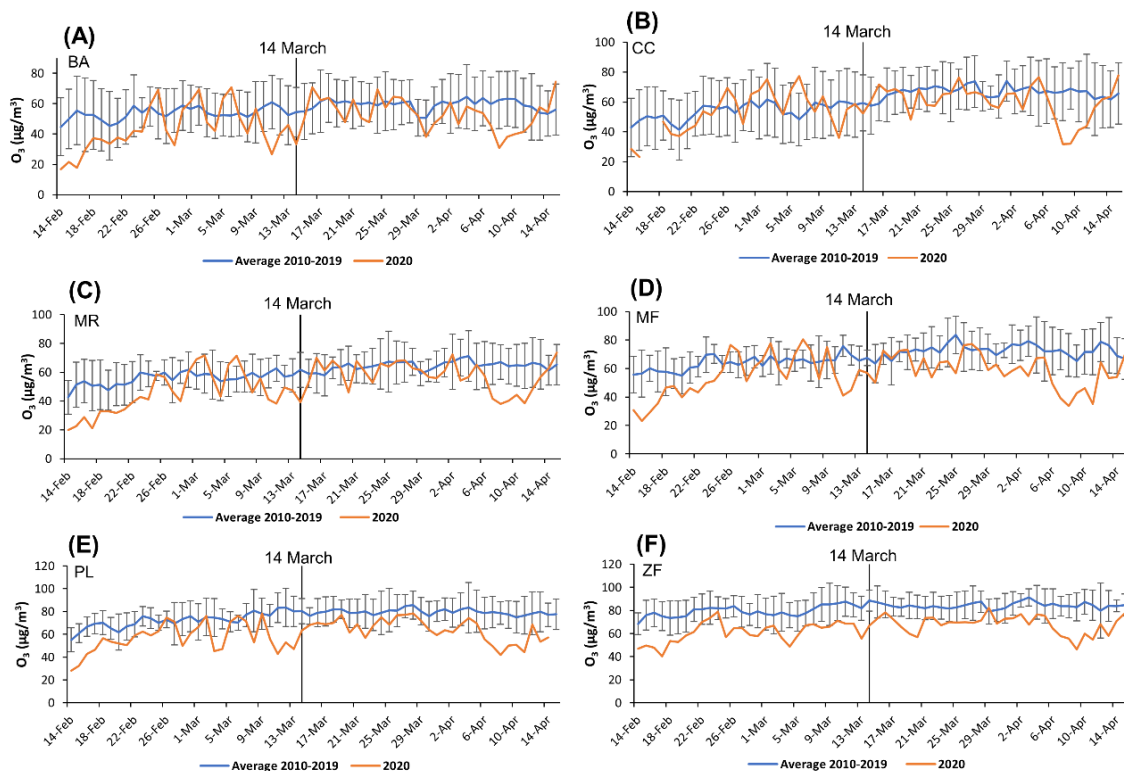


Figure 5. Evolution of average daily concentrations of O₃ during PLD (14th February to 14th March 2020) and LDD (15th March to 15th April 2020), with PRD (14th February to 14th March 2010-2019) and LRD (15th March to 15th April 2010-2019).

3.4. Benzene, toluene and xylene (BTX)

Figure 6 shows the comparison of BTX concentrations during the 2010-2019 lockdown reference period (LRD) and 2020 lockdown period (LDD). Table 1 shows the absolute and percentage changes. In BA and CC, BTX levels are significantly lower (-75.4 and -75.0 %, respectively) respect to the data for previous years (2010-2019) ($p < 0.0001$). Since VOCs, including benzene, are mainly produced by road traffic and other incomplete combustion processes (Collivignarelli et al. 2020).

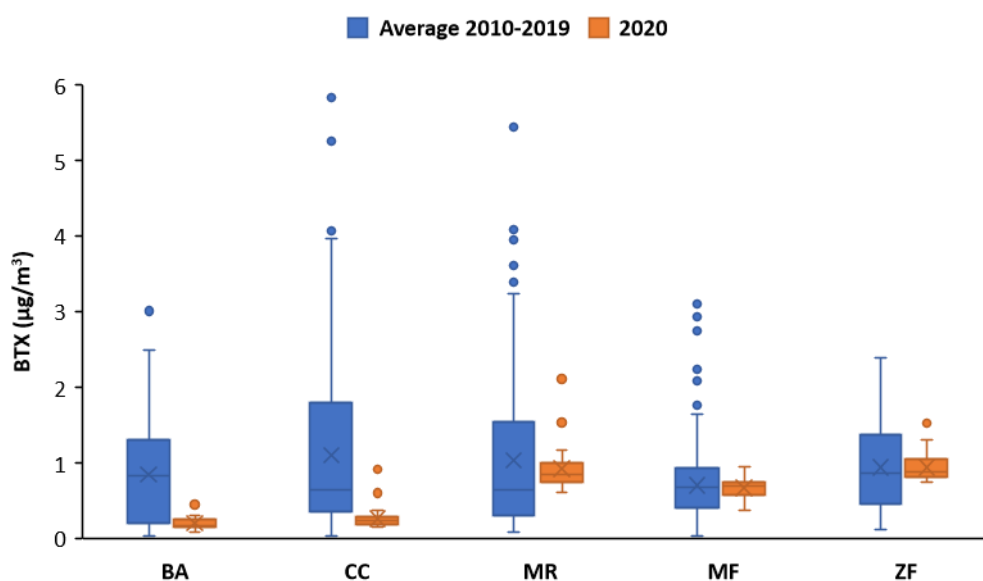


Figure 6. Distribution of daily averages of BTX during LDD (15th March to 15th April 2020) and LRD (15th March to 15th April 2010-2019). BTX data from the PL monitoring station was not available.

Figure 7 shows the evolution of the daily means of BTX concentrations measured at the air quality monitoring units of Extremadura during the immediate 2020 pre-lockdown period (PLD) and during 2020 lockdown period (LDD), together with the daily means and variability ranges of the 2010-2019 long-term pre-lockdown and lockdown reference period (PRD and LRD). In BA and CC, lockdown did not affect to BTX levels, due to lower values measured throughout the period (14th February - 15th April 2020) compared to the reference period 2010-2019 (Figure 7A and B). In the locations studied in this work, BTX concentrations are usually very variable and low (minimum $0.04 \mu\text{g m}^{-3}$ and maximum $4.8 \mu\text{g m}^{-3}$, detection limit $0.03 \mu\text{g m}^{-3}$), close to the detection

limit, making it difficult to interpret the trends. Therefore, it is difficult to evaluate the specific impact of confinement on BTX concentrations in the study region.

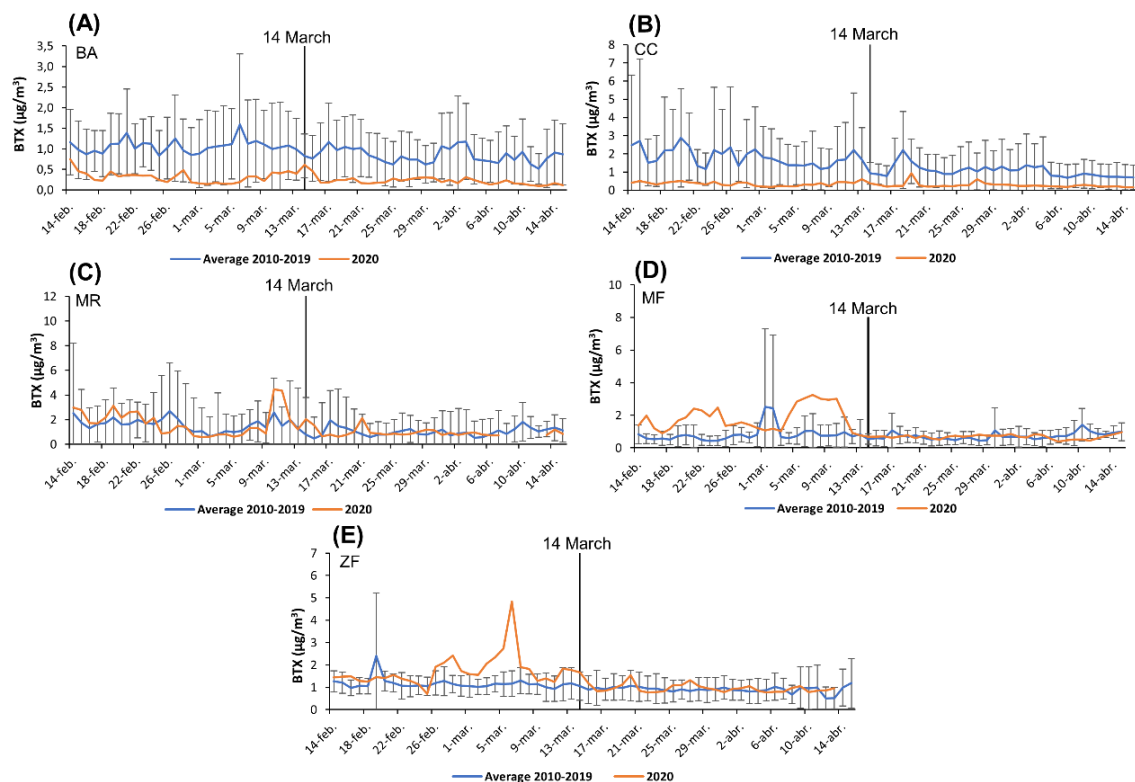


Figure 7. Evolution of average daily concentrations of BTX during PLD (14th February to 14th March 2020) and LDD (15th March to 15th April 2020), with PRD (14th February to 14th March 2010-2019) and LRD (15th March to 15th April 2010-2019). BTX data from the PL monitoring station was not available.

4. Conclusions

The impact of the lockdown measures derived from the alarm state by COVID-19 has positively influenced the air quality of Extremadura. During the first month of lockdown (15th March to 15th April 2020) a very significant decrease in NO₂ levels has been observed respect to the same period 2010-2019, reaching an average decrease of ≈60 % if the BA CC, MR, PL and ZF data are combined. The most likely reason behind this phenomenon is the reduction of traffic levels in Extremadura, the primary source of nitrogen oxides. We measured less pronounced decreases of O₃ (≈13 %) in BA, MR and MF, probably related to the reduction of NO₂ concentrations in NO_x limited environments and the change in weather variables during the lockdown. However, ozone is significantly affected by the variability of a diverse set of anthropogenic and

natural sources, by associated atmospheric chemistry, as well as by long-distance transport. Therefore, it would be necessary to study it more thoroughly, considering all these variables to establish more relevant conclusions. BTX levels during confinement have high variability and very low values, showing no clear trend before and after the lockdown. The effects of lockdown on air quality are an excellent opportunity to study the contribution of the different sources of emission of primary pollutants and to evaluate the behaviour of secondary pollutants in the atmosphere of cities, and contributing to test public policies to improve air quality.

Acknowledgements

We acknowledge the air quality surveillance network of Extremadura (REPICA, project 1855999FD022), Spain, partially financed by European Union Funds for Regional Development (FEDER).

References

Anav A., De Marco A., Friedlingstein P., Savi F., Sicard P., Sitch S., Vitale M. and Paoletti E. (2019). Growing season extension affects ozone uptake by European forests. *Sci. Total Environ.* 669, 1043-1052. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.03.020

Beekmann M. and Vautard R. (2010). A modelling study of photochemical regimes over Europe: Robustness and variability. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 10067-10084. doi:10.5194/acp-10-10067-2010

Cerrato-Alvarez M., Núñez-Corchero M., Miró-Rodríguez C. and Pinilla-Gil E. (2020). Synoptic circulation patterns and local sources associated to high concentrations of tropospheric ozone in rural and suburban areas in southwestern Spain. *Air Qual. Atmos. Hlth.* 13, 97-108. doi:10.1007/s11869-019-00774-w

Collivignarelli M.C., Abbà A., Bertanza G., Pedrazzani R., Ricciardi P. and Carnevale Miino M. (2020). Lockdown for CoViD-2019 in Milan: What are the effects on air quality? *Sci. Total Environ.* 732, 139280. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.139280

Colman E.G. (2017). Contaminación atmosférica: cinética y mecanismos de la fotodegradación de compuestos orgánicos biogénicos. Tesis de Doctorado. Departamento de Fisicoquímica, Universidad Nacional de Córdoba. Córdoba, Argentina, 190 pp.

European Commission (2008). Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council on ambient air quality and cleaner air for Europe. *Official Journal of the European Union.* 21 of May 2008.

European Committee for Standardization (2012a). Ambient air. Standard method for the measurement of the concentration of nitrogen dioxide and nitrogen monoxide by chemiluminescence. *European Standard.* 22 of August 2012.

European Committee for Standardization (2012b). Ambient air. Standard method for the measurement of the concentration of ozone by ultraviolet photometry. *European Standard.* 22 of August 2012.

European Committee for Standardization (2015). Ambient air. Standard method for the measurement of benzene concentrations - Part 3: Automated pumped

sampling with in situ gas chromatography. European Standard. 18 of November 2015.

Global Change Data Lab (2020). Coronavirus Disease (COVID-19) - Statistics and Research. Oxford Martin School, The University of Oxford,. URL <https://ourworldindata.org/coronavirus/> 12/11/2020.

He J., Gong S., Yu Y., Yu L., Wu L., Mao H., Song C., Zhao S., Liu H., Li X. and Li R. (2017). Air pollution characteristics and their relation to meteorological conditions during 2014-2015 in major Chinese cities. *Environ. Pollut.* 223, 484-496. doi:10.1016/j.envpol.2017.01.050

Hopkins J. (2020). John Hopkins University of Medicine. Coronavirus Research Center. URL <https://coronavirus.jhu.edu/map.html> 12/11/2020.

Monks P.S., Archibald A.T., Colette A., Cooper O., Coyle M., Derwent R., Fowler D., Granier C., Law K.S., Mills G.E., Stevenson D.S., Tarasova O., Thouret V., Von Schneidemesser E., Sommariva R., Wild O. and Williams M.L. (2015). Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 8889-8973. doi:10.5194/acp-15-8889-2015

Ministerio de la Presidencia, Relaciones con las Cortes y Memoria Democrática (2020a). Real Decreto 463/2020, de 14 de marzo, por el que se declara el estado de alarma para la gestión de la situación de crisis sanitaria ocasionada por el COVID-19. Boletín Oficial del Estado. 14 de Marzo de 2020.

Ministerio de la Presidencia, Relaciones con las Cortes y Memoria Democrática (2020b). Real Decreto-ley 10/2020, de 29 de marzo, por el que se regula un permiso retribuido recuperable para las personas trabajadoras por cuenta ajena que no presten servicios esenciales. Boletín Oficial del Estado. 29 de Marzo de 2020.

Monks P.S., Archibald A.T., Colette A., Cooper O., Coyle M., Derwent R., Fowler D., Granier C., Law K.S., Mills G.E., Stevenson D.S., Tarasova O., Thouret V., Von Schneidemesser E., Sommariva R., Wild O. and Williams M.L. (2015). Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 8889-8973. doi:10.5194/acp-15-8889-2015

Muhammad S., Long X. and Salman M. (2020). COVID-19 pandemic and environmental pollution: A blessing in disguise?. *Sci. Total Environ.* 728, 138820.

doi:10.1016/j.scitotenv.2020.138820

Nakada L.Y.K. and Urban R.C. (2020). COVID-19 pandemic: Impacts on the air quality during the partial lockdown in São Paulo state, Brazil. *Sci. Total Environ.* 730, 139087. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.139087

Querol X., Pérez N., Reche C., Ealo M., Ripoll A., Tur J., Pandolfi M., Pey J., Salvador P., Moreno T. and Alastuey A. (2019). African dust and air quality over Spain: Is it only dust that matters? *Sci. Total Environ.* 686, 737-752. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.05.349

Richmond-Bryant J., Snyder M.G., Owen R.C. and Kimbrough S. (2018). Factors associated with NO₂ and NO_X concentration gradients near a highway. *Atmos. Environ.* 174, 214-226. doi:10.1016/j.atmosenv.2017.11.026

Saadat S., Rawtani D. and Hussain C.M. (2020). Environmental perspective of COVID-19. *Sci. Total Environ.* 728, 138870. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.138870

Sánchez-Martín J.M., Blas-Morato R. and Rengifo-Gallego J.I. (2019). The dehesas of Extremadura, Spain: A potential for socio-economic development based on agritourism activities. *Forests* 10 (8), 620. doi:10.3390/f10080620

Sharma S., Zhang M., Anshika, Gao J., Zhang H. and Kota S.H. (2020). Effect of restricted emissions during COVID-19 on air quality in India. *Sci. Total Environ.* 728, 138878. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.138878

Sicard P., De Marco A., Agathokleous E., Feng Z., Xu X., Paoletti E. and Rodriguez J.J.D., Calatayud V. (2020). Amplified ozone pollution in cities during the COVID-19 lockdown. *Sci. Total Environ.* 735, 139542. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.139542

Tobías A., Carnerero C., Reche C., Massagué J., Via M., Minguillón M.C., Alastuey A. and Querol X. (2020). Changes in air quality during the lockdown in Barcelona (Spain) one month into the SARS-CoV-2 epidemic. *Sci. Total Environ.* 726, 138540. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.138540

Supplementary Material

Table S1. Daily average values and standard deviation of meteorological parameters during LRD (15th March to 15th April 2010-2019) vs daily average values during LDD (15th March to 15th April 2020) in Badajoz (BA), Cáceres (CC), Mérida (MR), Monfragüe (MF), Plasencia (PL) and Zafra (ZF).

Location / meteorological parameters	LRD	LDD	LDD-LRD	
			Absolute	%
BA				
Temperature (°C)	13.9 ± 2.7	13.9 ± 2.4	0.0	+0.2
Solar radiation (W m ⁻²)	212.3 ± 133.6	146.8 ± 114.7	-65.5	-30.8
Relative humidity (%)	70.1 ± 10.1	78.0 ± 8.9	7.9	+11.3
Wind speed (m s ⁻¹)	2.6 ± 1.0	2.0 ± 1.0	-0.6	-24.4
Rainfall (mm)	1.4 ± 3.2	4.8 ± 7.9	3.4	+240.2
CC				
Temperature (°C)	13.3 ± 3.1	12.8 ± 2.5	-0.5	-3.8
Solar radiation (W m ⁻²)	230.8 ± 135.4	157.0 ± 116.2	-73.8	-32.0
Relative humidity (%)	64.6 ± 12.4	76.1 ± 10.2	11.5	+17.8
Wind speed (m s ⁻¹)	3.0 ± 1.1	2.8 ± 1.2	-0.2	-5.3
Rainfall (mm)	1.8 ± 3.1	4.5 ± 6.9	2.7	+156.3
MR				
Temperature (°C)	14.1 ± 2.9	14.1 ± 2.6	0.0	+0.2
Solar radiation (W m ⁻²)	-	-	-	-
Relative humidity (%)	67.9 ± 11.9	74.1 ± 11.1	6.2	+9.2
Wind speed (m s ⁻¹)	2.5 ± 1.0	2.0 ± 1.0	-0.5	-20.0
Rainfall (mm)	1.2 ± 2.4	3.5 ± 6.7	2.3	+202.9
MF				
Temperature (°C)	13.2 ± 3.3	12.6 ± 0.7	-0.6	-4.4
Solar radiation (W m ⁻²)	-	-	-	-
Relative humidity (%)	64.3 ± 15.6	72.2 ± 11.5	7.9	+12.3
Wind speed (m s ⁻¹)	3.2 ± 1.4	3.5 ± 1.9	0.3	+8.7
Rainfall (mm)	2.3 ± 4.3	3.6 ± 6.0	1.3	+55.0
PL				
Temperature (°C)	13.0 ± 2.9	13.4 ± 2.4	0.4	+3.3
Solar radiation (W m ⁻²)	-	-	-	-
Relative humidity (%)	57.2 ± 13.5	70.0 ± 10.4	12.8	+22.4
Wind speed (m s ⁻¹)	1.8 ± 0.7	1.5 ± 0.7	-0.3	-17.7
Rainfall (mm)	2.2 ± 4.2	3.2 ± 6.4	1.0	+46.8
ZF				
Temperature (°C)	12.8 ± 2.9	12.7 ± 2.4	-0.1	-0.4
Solar radiation (W m ⁻²)	-	-	-	-
Relative humidity (%)	68.0 ± 10.7	76.2 ± 6.4	8.2	+12.1
Wind speed (m s ⁻¹)	2.7 ± 1.0	2.3 ± 1.2	-0.4	-14.2
Rainfall (mm)	1.6 ± 3.2	3.2 ± 6.6	1.6	+104.3

4.2 Resumen y discusión de los resultados

4.2.1 *Desarrollo de un método pasivo con posterior detección voltamperométrica basado en electrodos serigrafiados modificados con ITS para la determinación de ozono troposférico*

El primer estudio llevado a cabo en esta Tesis (**Artículo N.º I**) se ha centrado en el desarrollo de un novedoso concepto analítico que consiste en el uso combinado de electrodos serigrafiados comerciales modificados químicamente como muestreadores pasivos y detectores voltamperométricos para la monitorización de los niveles de ozono troposférico. Para ello, se utilizaron electrodos serigrafiados de carbono comerciales (SPCEs) que fueron modificados mediante la deposición superficial sobre el electrodo de trabajo de una cantidad conocida de indigotrisulfonato (ITS).

➤ **Optimización y calibración del método voltamperométrico**

En primer lugar, se estudió la respuesta voltamperométrica del ITS sobre los SPCEs mediante voltamperometría cíclica, en medio 0,1 M HClO₄, aplicando un barrido de potencial entre -0,5 y 1,0 V. El ITS mostró dos procesos de oxidación (con potenciales de pico de -0,17 y 0,51 V), atribuidos a la oxidación del leucoíndigo/índigo seguida por la oxidación del índigo/dehidroíndigo (Figura 2, **Artículo N.º I**). De los dos procesos, se seleccionó como óptimo el primer pico anódico. Antes de cada medición por SWV se aplicó un tiempo de acondicionamiento de 45 s a un potencial de -0,5 V (este paso fue necesario para provocar la reducción de índigo a leucoíndigo en la interfaz electrodo/disolución). A continuación, se optimizaron los parámetros instrumentales (frecuencia, amplitud e incremento de potencial) que afectan a la SWV, seleccionando los siguientes valores óptimos: 10 Hz, 70 mV y 2 mV, respectivamente.

Seguidamente, se realizó una curva de calibrado analizando patrones de concentraciones crecientes de ITS desde 0,7 a 46,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$, obteniéndose un buen coeficiente de determinación ($R^2 = 0,998$) y una linealidad del 99 % (Figura 3, **Artículo N.º I**). El límite de detección fue calculado según la definición de la IUPAC obteniéndose un valor de 0,71 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Este límite de detección fue similar al obtenido en otros trabajos centrados en la determinación de índigo carmín en diversas matrices ambientales y alimentarias. Teniendo en cuenta el procedimiento de conversión de ITS

reaccionado a concentración de ozono (Sección 2.3, **Artículo N.º I**), y la sensibilidad analítica de la curva de calibración ($0,67 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ITS), se calculó el límite de detección del método de muestreo pasivo combinado con detección voltamperométrica en términos de concentración de ozono en el aire, obteniéndose un valor de $1,6 \mu\text{g m}^{-3}$, suficiente para medir los niveles habituales de ozono en el aire ambiente.

También se estudió la repetibilidad y la reproducibilidad, encontrándose unos valores del 6 y 7 % (expresado como desviación estándar relativa), respectivamente.

➤ **Validación y aplicación de electrodos serigrafiados de carbono como muestreadores pasivos y detectores voltamperométricos para la determinación de ozono troposférico**

Una vez optimizado, el método se aplicó a la determinación de los niveles de ozono en el aire ambiente en el campus universitario de Badajoz durante el período de un mes (desde octubre a noviembre de 2017). Para llevar a cabo la aplicación en muestras reales, en primer lugar, se modificó el SPCE depositando $50 \mu\text{L}$ de una disolución de $0,23 \mu\text{mol L}^{-1}$ de ITS sobre el electrodo de trabajo, que, tras un proceso de secado, se insertó en el cuerpo difusivo cilíndrico del muestreador pasivo (Figura 1, **Artículo N.º I**). Para cada medida se utilizaron cuatro muestreadores pasivos. Uno se guardó como blanco durante el período de muestreo dentro de un recipiente cerrado y el resto (un conjunto de tres muestreadores) fueron expuestos al aire ambiente durante 5 h (Figura S1, **Artículo N.º I**), permitiendo la reacción con el ozono.

Tras el tiempo de muestreo, se cuantificó el ITS restante depositado en la superficie del electrodo mediante SWV. La conversión de ITS a concentración de ozono se llevó a cabo a partir de la Ley de Fick de la difusión, descrita en la Sección 2.3 (**Artículo N.º I**), que relaciona la concentración de ozono con la cantidad de ozono reaccionado (calculada a partir de los moles de ITS consumidos), el tiempo de muestreo y el coeficiente de captación. Este último parámetro fue estimado experimentalmente (Ecuación 5, **Artículo N.º I**) para el muestreador diseñado en este trabajo, utilizando la concentración de ozono medida por el analizador estándar de absorción UV de referencia. El valor medio del coeficiente de captación fue de $3,54 \times 10^{-6} \text{ N m}^3 \text{ min}^{-1}$ (Tabla 1, **Artículo N.º I**).

Finalmente, se evaluó la correlación entre las concentraciones de ozono obtenidas por el método propuesto y por el analizador de absorción UV de referencia (Sección 2.2.2., **Artículo N.º I**) mediante medidas en paralelo durante 7 días diferentes. Se obtuvo una correlación significativa de 0,896 con un nivel de confianza del 95 %, con una pendiente y una ordenada en el origen que no difieren estadísticamente de los valores esperados (Figura 5, **Artículo N.º I**). Además, se estimó la incertidumbre del método desarrollado aplicando la norma ISO 13.752 (Calidad del aire - Evaluación de la incertidumbre de un método de medición en condiciones de campo utilizando un segundo método como referencia), utilizando el método de absorción UV como referencia. El valor de incertidumbre estimado fue entre el 25,6 y 26,2 % en el rango de niveles de ozono medidos durante la campaña experimental (Figura 6, **Artículo N.º I**). Este valor es algo elevado, pero se encuentra dentro de un rango aceptable teniendo en cuenta la simplicidad del método, basado en electrodos comerciales desechables y de bajo coste. Con los resultados obtenidos se pudo concluir que esta nueva estrategia analítica ofrece un nuevo campo de aplicación para la detección voltamperométrica, basada en dispositivos serigrafiados modificados químicamente para la monitorización descentralizada y de bajo coste de contaminantes gaseosos.

4.2.2 *Desarrollo de un método colorimétrico para la determinación de ozono troposférico basado en el análisis de imágenes digitales capturadas a discos de muestreo impregnados con ITS mediante la cámara de un smartphone*

El segundo estudio (**Artículo N.º II**) se basó en el análisis de imágenes digitales de discos de muestreo pasivo impregnados con ITS para la monitorización descentralizada de los niveles de ozono en el aire ambiente. Para ello, se utilizó como señal analítica la degradación del color azul del ITS, que al reaccionar con el ozono da lugar a la formación de productos incoloros.

Las imágenes fueron capturadas con la cámara de un smartphone fijando los siguientes parámetros ópticos: ISO: 100; velocidad de obturación: 1/50 s y flash apagado. Además, se tomaron en el interior de una caja cerrada y portátil, que permitió obtener mediciones reproducibles, gracias al aislamiento de la luz ambiental y a la luminosidad interna controlado por LEDs (Figura 1, **Artículo N.º II**). El procesamiento de

las imágenes se llevó a cabo utilizando los softwares, CorelDRAW y Matlab (procedimiento descrito en la Sección 2.4, **Artículo N.º II**).

➤ **Análisis de la imagen digital y calibración de la metodología colorimétrica**

En primer lugar, se exploró la respuesta de la cámara del smartphone a diferentes cantidades de ITS (0 – 21,9 μg) depositadas en discos de muestreo de papel. Para monitorizar la degradación del color del ITS se utilizó el espacio de color RGB. Se comenzó estudiando directamente la relación entre las intensidades individuales R, G y B y la masa de ITS, observándose una respuesta no lineal y una mayor sensibilidad en el caso del canal R (Figura S1A, **Artículo N.º II**), esto era de esperar debido a que es el color complementario del color azul reflejado del ITS. Para simplificar el análisis es común utilizar un único parámetro colorimétrico que combine los canales RGB, siendo la conversión a escala de grises la más utilizada en la bibliografía. Por ello, se calculó el algoritmo de luminosidad (I) (Ecuación 1, **Artículo N.º II**) y se correlacionó con la masa de ITS. Los resultados obtenidos mostraron también un comportamiento no lineal (Figura S1B, **Artículo N.º II**).

Para la calibración del método, se aplicaron dos algoritmos matemáticos para descontar los valores en blanco del medio físico donde se desarrolla la reacción química de cambio de color. Uno de los algoritmos empleados fue la absorbancia efectiva, EA, (Ecuaciones 2 y 3, **Artículo N.º II**), expresión similar la ecuación utilizada por Lambert-Beer en el cálculo de la absorbancia. El otro algoritmo utilizado fue la distancia euclidiana, ED, (Ecuación 4, **Artículo N.º II**).

Seguidamente, se realizaron las curvas de calibrado para masas crecientes de ITS desde 2,19 a 21,9 μg utilizando como señales analíticas EA_R (absorbancia efectiva para el canal R), EA_I (absorbancia efectiva para I) y ED (Figura 4, **Artículo N.º II**). En general, se obtuvieron buenos coeficientes de correlación ($R^2 = 0,992$; 0,986 y 0,993, respectivamente) y linealidades del 98, 97 y 98 %, respectivamente. Los límites de detección en términos de concentración de ozono en el aire ambiente fueron 3,3; 4,4 y 3,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ para las señales EA_R, EA_I y ED, respectivamente. Estos límites de detección son aceptables para medir los niveles habituales de ozono troposférico en ambiente exteriores.

➤ **Validación y aplicación del método pasivo con detección colorimétrica para la determinación de ozono troposférico**

Después de la calibración, el método propuesto se aplicó para la determinación de ozono troposférico en una zona suburbana de la ciudad de Badajoz (38° 53' 12" N; 6° 58' 15" O) durante los meses de mayo a julio de 2018. Para ello, se impregnaron discos de celulosa con 30 µL de una disolución de 730 mg L⁻¹ de ITS (equivalente a 21,9 µg de ITS) (Figura 2a, **Artículo N.º II**). Después de secarse a temperatura ambiente, se insertaron en el muestreador pasivo comercial Owaga (Figura 2b, **Artículo N.º II**). Para cada medida de ozono se utilizaron cuatro muestreadores pasivos, uno se guardó como blanco en un recipiente cerrado y el resto se colocaron en el interior de una cabina meteorológica, y se expusieron al aire ambiente durante un período de 24 h (Figura 2c, **Artículo N.º II**).

Tras el muestreo, se llevó a cabo la captura de las imágenes de los discos muestreados y el disco utilizado como blanco. Seguidamente, se extrajo el ITS contenido en los discos y se midió mediante espectrofotometría, método utilizado como referencia (procedimiento descrito en la Sección 2.5, **Artículo N.º II**). La cuantificación de la concentración de ozono se llevó a partir de la Ley de Fick de la difusión, descrita en la Sección 2.6, **Artículo N.º II**. Esta ley relaciona la masa de ozono que reacciona, el tiempo de muestreo y el coeficiente de captación (proporcionado por el fabricante de los dispositivos Owaga de muestreo pasivo).

Finalmente, se validó la metodología desarrollada contrastando los niveles de ozono obtenidos con el método propuesto frente a los niveles de ozono medidos por el método espectrofotométrico de referencia. En general, se obtuvieron correlaciones de Pearson aceptables ($p < 10^{-4}$, 95 %) con $R = 0,77$ utilizando EA_R, $R = 0,65$ utilizando EA_I y $R = 0,88$ utilizando ED como parámetros analíticos (Figura S2, **Artículo N.º II**). Para la validación estadística se empleó la prueba t pareada, que indicó que no hay diferencias significativas entre ambos métodos ($p > 0,05$, 95 %) utilizando como señales analíticas EA_R y EA_I. Además, se evaluaron la precisión (RSD = 1,4 – 9,4 % para EA_R; RSD = 3,6 – 11,7 % para EA_I y RSD = 3,1 – 12,5 % para ED) y la exactitud (RE = - 14,0 – 5,7 % para EA_R; RE = -17,1 – 13,4 % para EA_I y RE = -16,2 – 0,1 % para ED) (Tabla 3, **Artículo N.º II**).

Teniendo en cuenta estos resultados se puede concluir que los mejores resultados se obtuvieron utilizando como parámetro analítico EA_R .

4.2.3 *Desarrollo de una metodología colorimétrica para la determinación on-site de los niveles de dióxido de nitrógeno mediante el análisis de las imágenes digitales capturadas con la cámara de un smartphone a discos de muestreo impregnados con TEA*

En el tercer trabajo (**Artículo N.º III**) se desarrolló un método colorimétrico basado en la utilización de la cámara de un smartphone para la monitorización de los niveles de dióxido de nitrógeno en el aire ambiente. La determinación de dióxido de nitrógeno se llevó a cabo monitorizando la reacción de Griess-Saltzman (mezcla de ácido sulfanílico (SAN) y N-(1-naftil)-etilendiamina (NED)) en discos expuestos al aire ambiente, donde el dióxido de nitrógeno fue recogido mediante muestreo activo (bomba portátil) (Figura 1 y 2, **Artículo N.º III**) en discos impregnados con trietanolamina (TEA).

Las imágenes digitales fueron capturadas con la cámara de un smartphone seleccionando los siguientes parámetros ópticos optimizados: ISO: 100; balance de blancos: 5000 K; velocidad de obturación 1/2300 s y flash apagado. Para adquirir las imágenes digitales, se diseñó una caja cerrada de pequeño tamaño con iluminación controlada por tiras LEDs (6500 K de temperatura de color), de esta forma se consiguió obtener mediciones reproducibles (Figura 3, **Artículo N.º III**).

Con el objetivo de automatizar el tratamiento de las imágenes digitales, se diseñó una aplicación Android para analizar las imágenes capturadas y cuantificar la concentración de dióxido de nitrógeno en el aire ambiente (funcionamiento de la aplicación descrito en la Sección 2.4, **Artículo N.º III**). En este estudio, al igual que en **Artículo N.º II**, se utilizó el espacio de color RGB, pero en este caso se empleó el canal G, ya que era el canal de intensidad más sensible a los cambios de color (color complementario del color violeta reflejado del complejo azoico). La señal analítica se calculó a partir del canal G utilizando el algoritmo de la absorbancia efectiva (EA_G) (Ecuación 4, **Artículo N.º III**).

➤ **Optimización y calibración de la metodología propuesta**

En primer lugar, se optimizó el tiempo de muestreo en el rango entre 10 y 120 min utilizando un patrón de gas NO₂ de 76,4 µg m⁻³ (calibrador de gas descrito en la Sección 2.2.2., **Artículo N.º III**) y un caudal de 300 mL min⁻¹ (Figura 6A, **Artículo N.º III**). Se seleccionó como óptimo un tiempo de muestreo de 60 min. Seguidamente, se optimizó el caudal de muestreo en el rango de 100 a 500 mL min⁻¹ utilizando un patrón gas de NO₂ de 76,4 µg m⁻³ y un tiempo de muestreo de 60 min (Figura 6B, **Artículo N.º III**). Se seleccionó como óptimo un caudal de 400 mL min⁻¹.

Una vez optimizado los parámetros, se llevó a cabo la construcción de la curva de calibrado utilizando los parámetros optimizados y analizando concentraciones crecientes de gas NO₂ desde 19,1 a 191,1 µg m⁻³ (Figura 7, **Artículo N.º III**). Se obtuvo un buen coeficiente de correlación con un R² de 0,996 y una linealidad de 98 %. También se calculó el límite de detección alcanzándose un valor de 4,8 µg m⁻³, adecuado para medir los niveles de dióxido de nitrógeno en zonas urbanas. Además, este límite de detección es mejor que los obtenidos en otros trabajos similares (Tabla 2, **Artículo N.º III**).

La reproducibilidad también fue evaluada utilizando un conjunto de 5 discos para el análisis de un patrón gas de NO₂ de 76,4 µg m⁻³, lográndose un valor de RSD del 9 %.

➤ **Validación y aplicación del método activo con detección colorimétrica para la determinación de dióxido de nitrógeno**

El procedimiento experimental consistió en depositar una alícuota de 50 µL de una disolución de TEA al 11 % (v/v) sobre un disco (Figura 5A, **Artículo N.º III**). A continuación, se insertó el disco en el sistema de muestreo y se expuso durante 1 h al aire ambiente (Figura 5B, **Artículo N.º III**). Tras el muestreo, se depositó 25 µL de la disolución de SAN al 1 % sobre el disco y se dejó secar durante 10 min (Figura 5C, **Artículo N.º III**). Seguidamente, se depositó 25 µL de la disolución de NED al 0,1 % y se dejó secar hasta completar la reacción (20 min) (Figura 5D, **Artículo N.º III**). Finalmente, se capturó las imágenes a los discos muestreados (Figura 5E, **Artículo N.º III**).

El método propuesto se aplicó para el análisis on-site de las concentraciones horarias de NO₂ en una zona de tráfico de la ciudad de Badajoz (38° 52' 15" N; 6° 58' 44" O). La campaña se llevó a cabo durante cinco días del mes de octubre de 2020, realizándose un total de 20 mediciones horarias (período de muestreo de 08:00 a 17:00). Para la validación, se compararon las concentraciones medidas por la metodología desarrollada con las obtenidas mediante un analizador de quimioluminiscencia de NO₂, instalado en la unidad de vigilancia utilizada como referencia (equipo descrito Sección 2.2.4., **Artículo N.º III**). Para ello, se realizó un análisis de regresión ortogonal, obteniéndose una pendiente cercana a la unidad (1,04; intervalo de confianza entre 0,97 y 1,11, 95 %) y una ordenada en el origen de 1,30 (intervalo de confianza entre -0,52 y 3,12, 95 %) (Figura 8, **Artículo N.º III**). La validación se evaluó estadísticamente mediante las pruebas de hipótesis para comprobar si la pendiente es igual a la unidad y si las medias de los dos conjuntos de datos son iguales. De estas pruebas se obtuvo que la pendiente no era significativamente diferente de la unidad, mientras que las medias de ambos métodos sí resultaron ser significativamente diferentes, lo que indicó la existencia de un cierto grado de error sistemático. También se estimó el valor de la incertidumbre expandida (respecto al valor límite), calculada según Guía Europea para la demostración de la equivalencia de métodos de vigilancia del aire ambiente, estimándose un valor del 15 % (procedimiento descrito en la Sección 2.5., **Artículo N.º III**). Este resultado fue aceptable teniendo en cuenta la Directiva 2008/50/CE que define un valor máximo de incertidumbre expandida (al valor límite) del 15 %.

Con estos dos trabajos (**Artículo N.º II** y **Artículo N.º III**) se ha demostrado la gran potencialidad que ofrecen los smartphones como herramienta analítica portátil para la medida de contaminantes gaseosos.

4.2.4 *Caracterización de los episodios de alta concentración de ozono troposférico en zonas suburbanas y rurales de Extremadura*

En este estudio (**Artículo N.º IV**) se ha identificado los episodios de alta concentración de ozono y se ha caracterizado las condiciones atmosféricas que conducen a la formación de estos episodios. Para ello, se ha utilizado los datos de O₃ y precursores (NO, NO₂ y BTX) medidos durante los años 2014 y 2015 en cinco unidades de vigilancia de la calidad del aire ubicadas en áreas suburbanas de las ciudades de

Badajoz, Cáceres, Mérida, Plasencia y Zafra, y en una unidad rural ubicada en el Parque Nacional de Monfragüe.

➤ **Identificación de los episodios de alta concentración de ozono**

Durante el período de estudio fueron identificados seis episodios de ozono, registrándose todos ellos durante las estaciones de primavera y verano (Tabla 2, **Artículo N.º IV**). Estos episodios fueron identificados teniendo en cuenta la siguiente metodología: en primer lugar, se identificaron los episodios locales considerando las medias diarias de ozono y el valor del percentil 95 para cada unidad de vigilancia de la calidad del aire. Los días con niveles diarios de ozono por encima del valor del percentil 95 se consideraron episodios locales. En segundo lugar, se clasificó como episodio regional aquellos episodios locales que persistieron más de dos días consecutivos y que afectaron al menos a tres unidades de vigilancia situadas en ambas provincias de Extremadura.

Durante estos episodios, las medias diarias de ozono más bajas se registraron en las estaciones suburbanas de Badajoz, Cáceres y Mérida. Por el contrario, se detectaron concentraciones más altas en las estaciones suburbanas de Plasencia y Zafra, y en la estación rural de Monfragüe. Este comportamiento fue atribuido a la relación entre el ozono y sus precursores. En ambientes urbanos los niveles de NO suelen ser lo suficientemente altos para provocar la destrucción de O₃, mientras que en entornos rurales los niveles de NO son muy bajos y, además, hay una importante contribución de COVBs que puede aumentar las concentraciones de O₃.

Además, se analizaron los niveles horarios de ozono durante los seis episodios (Figura 2, **Artículo N.º IV**), registrándose los valores horarios más altos en Cáceres (173 µg m⁻³) durante el episodio 4 y en Plasencia y Monfragüe (167 y 159 µg m⁻³, respectivamente) durante el episodio 3. En ningún caso se llegó a superar el umbral de información a la población (180 µg m⁻³, media horaria).

➤ **Comportamiento diario de los niveles de ozono y precursores durante los días de episodio**

También se estudió la evolución diaria de los niveles horarios de ozono y precursores (NO, NO₂ y BTX) utilizando el episodio 3 como modelo (Figura 3, **Artículo N.º IV**). En todas las unidades se observaron valores máximos de NO₂ a primera hora de

la mañana (hora punta de tráfico) coincidiendo con los niveles mínimos de O₃. Estos niveles mínimos fueron más pronunciados en áreas urbanas más grandes, como Badajoz, Cáceres y Mérida, mientras que estos mínimos fueron menos acusados en áreas urbanas más pequeñas, como Plasencia y Zafra, y en la zona rural de Monfragüe. Con el aumento de las temperaturas y la radiación solar a lo largo del día se produjo un incremento de las concentraciones de O₃, alcanzándose valores superiores a los 100 µg m⁻³ en las unidades de Badajoz, Cáceres y Mérida (entre las 11:00 y las 20:00 UTC), mientras que en Plasencia, Zafra y Monfragüe este intervalo de tiempo fue mayor, desde las 10:00 hasta las 22:00 UTC. Al atardecer las concentraciones de O₃ disminuyeron, probablemente debido a la combinación del aumento del tráfico al final de la tarde y al descenso de las temperaturas y la radiación solar.

➤ **Estructura temporal de las series de datos**

Mediante técnicas estadísticas de series temporales se analizaron la evolución con el tiempo de los datos de ozono y precursores. En concreto, se utilizó la función de correlación cruzada para describir con detalle el comportamiento diario de los mismos y el desplazamiento temporal entre series comparadas. Los resultados indican que este desplazamiento horario oscila entre 0 h, ausencia de desplazamiento, para las series comparadas de datos de O₃ y NO₂ y 3 horas para las series de O₃ y BTX (Tabla 3, **Artículo N.º IV**).

➤ **Patrones sinópticos**

A continuación, se evaluó la influencia atmosférica para cada episodio regional utilizando la clasificación de patrones sinópticos desarrollada para la Península Ibérica por Font-Tullos. Según esta clasificación fueron identificados tres patrones sinópticos: anticiclón de las Azores y depresión térmica continental (episodio 1), anticiclón centroeuropeo (episodios 2 y 5) y alta presión sobre el Atlántico y Europa (episodios 3, 4 y 6) (Tabla 4, **Artículo N.º IV**). Durante estos escenarios sinópticos, varios fenómenos favorecieron la generación y acumulación de ozono, como es el estancamiento atmosférico debido a la baja velocidad del viento en la superficie, y las olas de calor con altas temperaturas y cielos despejados.

➤ **Retrotrayectorias**

Para evaluar la contribución del transporte de ozono a larga distancia se han utilizado las retrotrayectorias de las masas de aire calculadas durante 72 h antes al pico de ozono del episodio a una altura de 500 y 1500 m.s.n.m., según el modelo HYSPLIT (procedimiento descrito en la Sección 2.6, **Artículo N.º IV**). Las principales rutas de transporte identificadas (500 m.s.n.m.) fueron: Europea (episodio 1), Mediterránea (episodios 2 y 6) y Peninsular (episodios 3, 4 y 5) (Tabla 4, **Artículo N.º IV**). Estos resultados indicaron que la mayor contribución de ozono de esta región proviene de la Península Ibérica y no hay un proceso significativo de transporte de fondo.

Los resultados obtenidos en este trabajo permitieron concluir que los episodios de ozono registrados en Extremadura podrían ser principalmente consecuencia de la combinación de la producción fotoquímica in situ con procesos de recirculación atmosférica local, lo que puede relacionarse con condiciones de estancamiento que favorecen la acumulación de ozono a lo largo de los días previos y durante los días de episodios.

4.2.5 *Estudios de los niveles de ozono y precursores durante el confinamiento debido a la COVID-19 en Extremadura*

En este trabajo (**Artículo N.º V**) se ha estudiado como ha afectado el impacto del confinamiento debido a la COVID-19 en la calidad del aire de Extremadura. Para ello, se ha utilizado los promedios diarios de los niveles de NO₂, O₃ y BTX medidos en las seis unidades de vigilancia de la calidad del aire de Extremadura durante cuatro períodos definidos: período de pre-confinamiento (período 1, PDD) desde el 14 de febrero al 14 de marzo de 2020; período de confinamiento (período 2, LDD) desde el 15 de marzo al 15 de abril de 2020; período de pre-confinamiento de referencia a largo plazo (período 3, PRD) desde el 14 de febrero al 14 de marzo para los años 2010 – 2019 y período de confinamiento de referencia a largo plazo (período 4, LRD) desde el 15 de marzo al 15 de abril para los años 2010 – 2019.

➤ **Parámetros meteorológicos**

En primer lugar, se evaluó la existencia de diferencias estadísticas entre los parámetros meteorológicos (temperatura, humedad relativa, radiación solar, velocidad del viento y precipitaciones) medidos durante LDD y LRD (Tabla S1, **Artículo N.º V**). Los

niveles de temperatura durante LDD no fueron estadísticamente diferentes de los registrados durante LRD ($p > 0,05$). Los datos de radiación solar y velocidad del viento fueron significativamente menores durante LDD en Badajoz y Cáceres ($p < 0,05$). Por el contrario, los niveles de humedad relativa fueron significativamente mayores durante LDD en todas las unidades ($p < 0,002$), excepto en Mérida. Además, durante el cierre del período LDD se registraron fuertes lluvias, lo que supuso aumentos significativos en Plasencia y Zafra ($p < 0,03$) en comparación con la media de años anteriores.

➤ **Contaminantes atmosféricos: NO₂, O₃ y BTX**

A continuación, se compararon las concentraciones de NO₂ durante LDD y LRD, obteniéndose reducciones significativas ($p < 0,0001$) durante LDD en todas las unidades ($\approx -60\%$) (Tabla 1, **Artículo N.º V**). Estas reducciones fueron similares a las observadas en grandes ciudades de Europa, donde habitualmente los niveles de NO₂ son bastante superiores a los medidos en Extremadura. Seguidamente, se estudió con más detalle la evolución de las medias diarias de las concentraciones de NO₂ medidos durante el 2020 (períodos PLD y LDD), junto con las medias diarias de los años 2010 – 2019 (períodos PRD y LRD) (Figura 3, **Artículo N.º V**). En este estudio se mostró un notable descenso de los niveles de NO₂ a partir del 14 de marzo de 2020 (LDD) en Badajoz, Cáceres, Mérida, Plasencia y Zafra, desviándose de la serie temporal 2010 – 2019 (LRD). En particular, en la estación de Monfragüe, los niveles de NO₂ fueron más bajos durante todo el período PLD+LDD en comparación con el período de referencia (PRD+LRD), y no se observó ningún cambio debido al confinamiento (de PLD a LDD). Por lo tanto, el confinamiento no afectó a los valores de NO₂ en Monfragüe, como era de esperar al tratarse de un entorno natural alejado de las emisiones antropogénicas derivadas del tráfico. Las reducciones obtenidas en las demás unidades probablemente fueron debida a la disminución del tráfico rodado durante el confinamiento, ya que los motores de combustión interna son la principal fuente de NO₂ al aire ambiente urbano.

También se estudiaron las concentraciones de O₃ durante el LDD en comparación con LRD, encontrándose reducciones significativas ($p < 0,0001$) en las unidades de Plasencia, Zafra y Monfragüe ($\approx -19\%$), mientras que estas disminuciones fueron menos pronunciadas en Badajoz y Cáceres ($\approx -10\%$, $p < 0,01$) (Tabla 1, **Artículo N.º V**). Seguidamente, se estudió la evolución de las medias diarias de O₃ durante

PDD+LDD y durante PRD+LRD (Figura 5, **Artículo N.º V**), obteniéndose ligeros descensos en las concentraciones de O_3 durante el período de confinamiento en Badajoz, Cáceres, Mérida y Monfragüe. Sin embargo, en Plasencia y Zafra se observaron niveles de O_3 más bajos durante todo el período (PDD+LDD). Estos resultados no coinciden con los encontrados en la bibliografía, ya que en la mayoría de los trabajos se registraron incrementos de los niveles de O_3 durante el período de confinamiento. Esto podría ser debido a que estos trabajos han estudiado los datos de O_3 en entornos urbanos e industriales de grandes ciudades, donde existe una baja relación COVs-NOx debido a las altas concentraciones de NOx. Por lo tanto, se tratan de entornos con condiciones limitadas por los COVs, donde disminuciones de los niveles de NOx aumentan la formación de O_3 . Sin embargo, en el presente trabajo se han estudiado zonas suburbanas y rurales, por lo que la generación de O_3 podría estar limitada por las concentraciones de NOx, y una reducción de NOx promueve una disminución también de O_3 . Otro factor importante podría ser el cambio en las condiciones meteorológicas (días lluviosos, alta humedad y baja radiación solar) durante la última semana del confinamiento, ya que este escenario sería menos favorable para la formación de ozono.

Finalmente, se aplicaron los mismos estudios anteriores para los niveles de BTX, y no se observó ninguna tendencia definida (Figura 7, **Artículo N.º V**), probablemente debido a los niveles muy bajos de estos contaminantes, cercanos al límite de detección, tanto durante el confinamiento como durante los períodos de referencia.

Este tipo de estudios ha permitido estudiar con datos experimentales la contribución de las diferentes fuentes de emisión antropogénica de contaminantes primarios, para poder evaluar el comportamiento de los contaminantes secundarios en atmósferas urbanas, y así poder diseñar políticas efectivas para mejorar la calidad del aire.

5 CONCLUSIONES

De los estudios de investigación desarrollados en esta Tesis se obtienen las siguientes conclusiones:

1. Se ha diseñado un novedoso captador pasivo para el muestreo de ozono basado en electrodos serigrafiados de carbono comerciales modificados químicamente con ITS. Se ha obtenido un valor del coeficiente de captación adecuado ($3,54 \times 10^{-6} \text{ N m}^3 \text{ min}^{-1}$) para tiempos de muestreo relativamente cortos (5 h), en comparación con los descritos en la bibliografía.
2. Se ha desarrollado un método electroquímico para la determinación de ITS mediante SWV empleando electrodos serigrafiados de carbono comerciales. La optimización de las variables químicas e instrumentales ha resultado en un método analítico con las siguientes variables: medio HClO_4 0,1 M; tiempo y potencial de acondicionamiento: 45 s a -0,5 V; frecuencia 10 Hz; amplitud 70 mV e incremento de potencial 2 mV.
3. La metodología descrita en la conclusión 2 se ha aplicado con éxito para la determinación de ozono troposférico en una zona suburbana de la ciudad de Badajoz. La validez del método se ha verificado contrastando los resultados obtenidos en los análisis de las muestras reales con los proporcionados paralelamente por el analizador de absorción UV (método de referencia).
4. Se ha desarrollado un método colorimétrico pasivo para la monitorización de los niveles diarios de ozono en el aire basado en el análisis de las imágenes digitales capturadas con la cámara de un smartphone a filtros impregnados con ITS. Se ha utilizado como señal analítica la degradación del color azul del ITS en función de su reacción con el ozono para formar productos incoloros.
5. Se ha explorado diferentes parámetros para su uso como señales analíticas (EA_R , EA_I y ED) calculados a partir de los parámetros RGB, de los cuáles se seleccionó como óptimo la absorbancia efectiva del canal R (EA_R). Se ha obtenido un buen valor del límite de detección ($3,3 \mu\text{g m}^{-3}$), suficiente para monitorizar el rango habitual de ozono troposférico en el aire ambiente.
6. Este método fue aplicado satisfactoriamente para la monitorización de los niveles diarios de ozono troposférico durante 5 días en la ciudad de Badajoz. El

contraste de los resultados obtenidos con los analizados por el método espectrofotométrico de referencia, demostró la idoneidad de este método para la monitorización descentralizada de ozono, sin necesidad de llevar a cabo un tratamiento químico tras el muestreo.

7. Se ha desarrollado un nuevo dispositivo de muestreo activo y análisis mediante colorimetría empleando instrumentación barata y miniaturizada, para la determinación de dióxido de nitrógeno en el aire ambiente. Se ha optimizado el tiempo y el caudal de muestreo, seleccionando como valores óptimos un tiempo de 60 min y un caudal de 400 mL min⁻¹. Este tipo de muestreo reduce considerablemente los tiempos de muestreo empleados en los métodos mencionados en las conclusiones 1 y 4. Además, se ha conseguido un valor del límite de detección (4,8 µg m⁻³) más bajo que los descritos en la bibliografía para trabajos similares.

8. Se ha diseñado e implementado una aplicación móvil para la cuantificación on-site de las concentraciones horarias de dióxido de nitrógeno, logrando obtener un método totalmente portátil y sencillo, sin necesidad de personal especializado para su uso.

9. Este sistema fue probado con éxito en condiciones de campo durante una campaña experimental de 5 días en la que se monitorizaron los niveles horarios de dióxido de nitrógeno en un punto conflictivo de tráfico en el centro de Badajoz. La validez fue demostrada por el contraste de los resultados obtenidos para las muestras reales con el equipo de quimioluminiscencia (analizador de referencia). Además, se estimó el valor de incertidumbre expandida teniendo en cuenta la Guía Europea para la demostración de la equivalencia de métodos de vigilancia del aire ambiente, logrando un valor adecuado (15 %) según la Directiva 2008/50/CE.

10. Se han identificado un total seis episodios con altos niveles de ozono en Extremadura entre los años 2014 y 2015. Estos episodios, han sido asignado a tres escenarios sinópticos (anticiclón de las Azores y depresión térmica continental, anticiclón Centroeuropeo, y alta presión sobre el Atlántico y Europa) y a tres rutas de transporte (Europea, Mediterránea y Peninsular) que prevalecen en la Península Ibérica durante los episodios identificados. Estos resultados han demostrado que los episodios identificados en esta región se deben principalmente a la producción

fotoquímica in-situ con procesos de estancamiento atmosférico, lo que favorece la formación y acumulación de ozono.

11. Se ha evaluado la calidad del aire en Extremadura durante el período de confinamiento debido a la COVID-19, encontrándose reducciones significativas en los niveles de NO_2 ($\approx 60\%$) en las unidades de Badajoz, Cáceres, Mérida, Plasencia y Zafra, y en los niveles de O_3 ($\approx 13\%$) en las unidades de Badajoz, Mérida y el Parque Nacional de Monfragüe. A pesar de que el área de estudio es una zona poco contaminada, se han observado descensos de NO_2 del orden de los cuantificados en otras regiones más contaminadas.

*Nuestra recompensa se encuentra
en el esfuerzo y no en el resultado.
Un esfuerzo total es una victoria completa.
Mahatma Gandhi*

