

Contributo del traffico marittimo alla concentrazione di particolato atmosferico

Estratto dei risultati del progetto
ECOMOBILITY a Venezia

Università Ca' Foscari Venezia &

Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima del
Consiglio Nazionale delle Ricerche (ISAC-CNR)

01/01/2018 - 30/09/2019

HANNO CONTRIBUITO A QUESTO LAVORO

Elena Gregoris	Università Ca' Foscari Venezia / Istituto di Scienze Polari del Consiglio Nazionale delle Ricerche (ISP-CNR)
Elisa Morabito	Università Ca' Foscari Venezia
Elena Barbaro	Istituto di Scienze Polari del Consiglio Nazionale delle Ricerche (ISP-CNR)
Matteo Feltracco	Università Ca' Foscari Venezia
Giuseppa Toscano	Università Ca' Foscari Venezia
Andrea Gambaro	Università Ca' Foscari Venezia
Eva Merico	Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima del Consiglio Nazionale delle Ricerche (ISAC-CNR)
Fabio M. Grasso	Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima del Consiglio Nazionale delle Ricerche (ISAC-CNR)
Daniela Cesari	Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima del Consiglio Nazionale delle Ricerche (ISAC-CNR)
Marianna Conte	Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima del Consiglio Nazionale delle Ricerche (ISAC-CNR)
Daniele Contini	Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima del Consiglio Nazionale delle Ricerche (ISAC-CNR)

SOMMARIO

2. Metodi utilizzati per l'elaborazione dei dati ad alta risoluzione.....	4
3. Metodi utilizzati per l'elaborazione dei dati chimici.....	5
4. Dati precedentemente disponibili a Venezia e Rijeka	6
5. Discussione dei risultati	7
5.1. Impatto da misure ad alta risoluzione	7
5.2. Impatto da misure chimiche di vanadio	11

1. Introduzione

I porti possono favorire lo sviluppo economico e sociale delle città portuali e delle aree costiere, tuttavia hanno un costo ambientale. L'attuale legislazione dell'Organizzazione Marittima Internazionale (IMO) è efficace principalmente sugli ossidi di azoto (modulati dai Tier I, II, III) e sugli ossidi di zolfo, meno sugli altri inquinanti associati al traffico marittimo. Lo studio dell'impatto del trasporto marittimo sull'inquinamento atmosferico sta diventando sempre più rilevante, dal momento che il trasporto via mare sta crescendo più rapidamente rispetto agli altri tipi di trasporto, i quali stanno riducendo il loro impatto, a causa di normative più restrittive.

La maggior parte degli studi disponibili caratterizza l'impatto del traffico marittimo sulla qualità dell'aria mediante modelli di trasporto chimico su larga scala spaziale, modelli di dispersione su scala spaziale locale, modelli a recettore basati sulla composizione chimica (principalmente per il particolato), approcci di analisi statistica basati su misurazioni della concentrazione ad alta risoluzione temporale (Viana et al., 2014; Marelle et al., 2016; Cesari et al., 2014; Merico et al., 2016; Gregoris et al., 2016). Studi specifici nelle città portuali dell'area Adriatico-Ionica che valutino l'impatto del trasporto marittimo su particelle di dimensioni diverse sono estremamente scarsi (Merico et al., 2016). Il progetto ECOMOBILITY cerca di colmare alcune di queste lacune applicando metodologie basate sia sulla caratterizzazione chimica del particolato che su misurazioni online ad alta risoluzione temporale, utilizzate già nel progetto POSEIDON (Pollution Monitoring of ship emissions: an Integrated approach for harbours in the Adriatic basin, programma Interreg MED 2007-2013) per caratterizzare l'impatto del traffico navale su materiale particolato di dimensioni diverse, incluse le nanoparticelle.

2. Metodi utilizzati per l'elaborazione dei dati ad alta risoluzione

I dati ad alta risoluzione temporale sono stati raccolti presso la stazione di monitoraggio dell'Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto (ARPAV) a Sacca Fisola, Venezia (45°25'40.14" N; 12°18'36.73" E) da settembre a novembre 2018, mediante:

- un contatore di particelle a condensazione (CPC Grimm 5.403) ad una risoluzione di 1 minuto, per misurare la concentrazione numerica totale delle particelle nell'intervallo di dimensione tra 0,01 - 0,25 µm;
- un contatore ottico di particelle (Grimm 11-A), in grado di misurare la distribuzione dimensionale del numero di particelle nell'intervallo di dimensioni 0,25-31 µm, in 31 canali dimensionali.

Ulteriori misurazioni meteorologiche sono state eseguite alla stessa risoluzione temporale. Il set di dati raccolti in ciascun sito consente di identificare i picchi di concentrazione associati ai pennacchi delle navi (Fig. 2.1). Ciò rende possibile indagare statisticamente l'influenza di questi picchi sulle concentrazioni misurate.

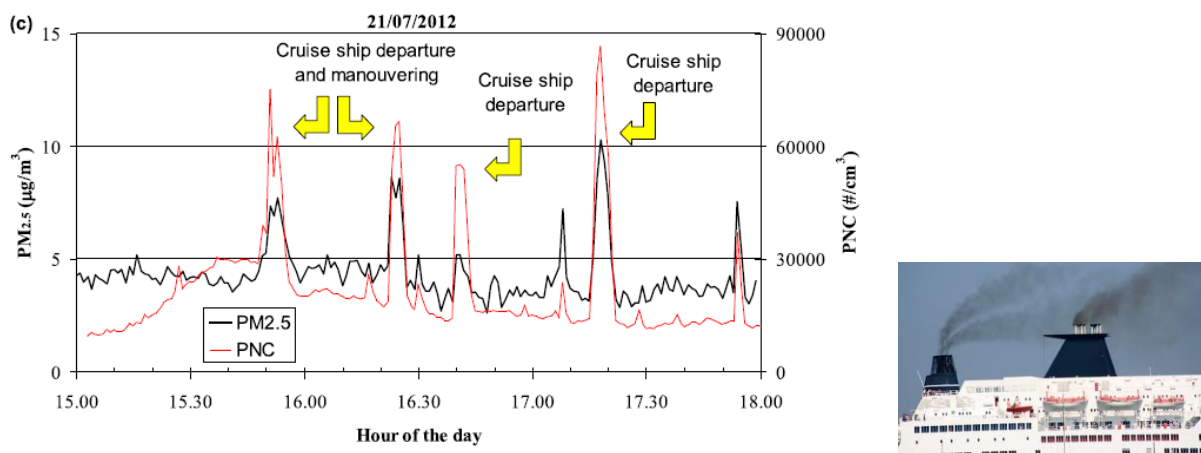


Figura 2.1. Concentrazione di $PM_{2.5}$ e concentrazione numerica di particelle (PNC) ad 1 minuto di risoluzione, con indicazione di arrivo e partenza delle navi. Contini et al. (2015).

I dati ottenuti sono stati elaborati su una media di 30 minuti e combinati con le informazioni relative al traffico navale e alla direzione del vento per valutare il contributo relativo (ϵ) alla concentrazione di particelle in ciascun intervallo dimensionale. Il calcolo di ϵ è stato effettuato utilizzando la formula inizialmente sviluppata in Contini et al. (2011):

$$\epsilon = \frac{(C_{DP} - C_{DSP})F_P}{C_D} = \frac{\Delta_P F_P}{C_D}$$

dove C_{DP} è la concentrazione media calcolata selezionando solo i periodi potenzialmente influenzati dalle emissioni delle navi (ovvero selezionando solo i dati durante i quali il sito è sottovento rispetto alle emissioni); C_{DSP} è la concentrazione media non significativamente influenzata dalle emissioni delle navi; C_D è la concentrazione media globale nello specifico settore selezionato (settore dove si trova il porto); F_P è la frazione dei casi influenzata dalle emissioni delle navi rispetto al totale.

3. Metodi utilizzati per l'elaborazione dei dati chimici

Il campionamento di aerosol è stato condotto presso lo stesso sito utilizzato per le misure ad alta risoluzione, da agosto a novembre 2018, utilizzando un impattore a cascata modello 110 MOUDI. Il campionatore consente di raccogliere su filtri il particolato, separato in 12 classi dimensionali diverse. Le classi dimensionali che si possono distinguere sono le seguenti: > 18 µm; 18-10 µm; 10-5.6 µm; 5.6-3.2 µm; 3.2-1.8 µm; 1.8-1.0 µm; 1.0-0.56 µm; 0.56-0.32 µm; 0.32-0.18 µm; 0.18-0.10 µm; 0.10-0.056 µm; < 0.056 µm. Sono stati raccolti campioni settimanali, che sono stati poi pesati ed analizzati chimicamente per valutare la composizione chimica del particolato, nelle diverse classi dimensionali.

La pesatura dei filtri di quarzo è avvenuta all'interno di una camera bianca, in condizioni di temperatura e umidità controllate, in triplicato, con una misura ogni 24 ore, dopo condizionamento di 48 ore.

Per la valutazione dell'impatto del traffico navale è stato selezionato il vanadio come tracciante delle emissioni da traffico navale, come già effettuato durante il progetto POSEIDON (Gregoris et al., 2016). I filtri sono stati analizzati per diverse categorie di composti (ioni, metalli e specie carboniose), al fine di caratterizzare in modo più completo possibile il particolato atmosferico in diverse classi dimensionali e ricavare informazioni sulle sorgenti di inquinamento nelle particelle grossolane, fini e soprattutto nelle nanoparticelle. In questo report si descrive solo la determinazione del vanadio, per la valutazione dell'impatto da traffico marittimo.

Per la determinazione del vanadio e di altri metalli i filtri sono stati mineralizzati in microonde con una miscela di acido nitrico, acido fluoridrico e perossido di idrogeno e successivamente analizzati mediante spettrometria di massa al plasma accoppiata induttivamente (ICP-MS, iCAP RQ, ThermoScientiphic).

Il contributo primario da traffico marittimo su particolato atmosferico è stato calcolato per ogni campione ed ogni classe dimensionale, secondo la formula introdotta in Zhao et al. (2013):

$$PM_{\text{ship}} = R \times V / F_{(V,HFO)} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

dove R è un valore applicato a livello internazionale per le località con emissioni di navi che bruciano olio combustibile pesante (HFO) e vale 8205.8 (Agrawal et al., 2009); V è la concentrazione ambientale in situ di vanadio (ng/m³); F_{V,HFO} è il tipico contenuto di V (ppm) negli HFO utilizzati dalle navi, che è stato stimato come 65 ± 25 ppm (Cesari et al., 2014). Il contributo primario ottenuto è stato poi convertito in percentuale dividendo per la concentrazione corrispondente di particolato atmosferico.

4. Dati precedentemente disponibili a Venezia e Rijeka

Le informazioni disponibili sull'impatto del traffico marittimo sono state raccolte durante il progetto POSEIDON e altre pubblicazioni disponibili nella letteratura scientifica. Dal grafico di Fig. 4.1, dove è riportato un paragone tra le emissioni relative da traffico marittimo e su strada nel 2010, si nota che le emissioni da traffico marittimo sono paragonabili a quello del traffico urbano per la maggior parte degli inquinanti e molto maggiori per SO₂.

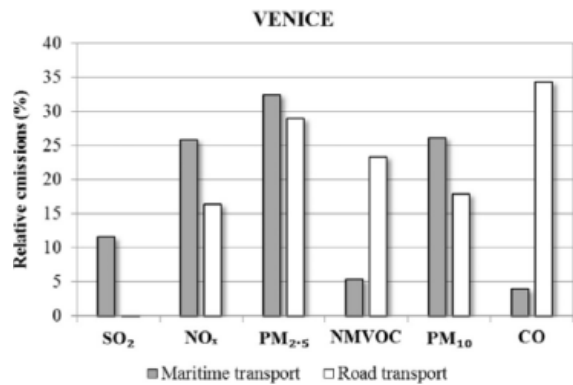


Figure 4.1. Paragone tra emissioni da traffico marittimo e urbano per specifici inquinanti, nell'anno 2010 (Merico et al. 2017). I dati sono presentati come percentuale rispetto alle emissioni totali per la città di Venezia.

I risultati del progetto POSEIDON, capitalizzato in ECOMOBILITY, e di altre pubblicazioni incentrate sull'impatto del trasporto marittimo sulla qualità dell'aria nella macroarea Adriatico-Ionica sono riassunti in Fig. 4.2. Questi risultati indicano che l'impatto sulla concentrazione del numero totale di particelle (PNC) è significativamente maggiore di quello sulle concentrazioni di massa (PM_{2.5} e PM₁₀) e che non vi sono informazioni dettagliate sull'impatto del traffico marittimo su particelle suddivise in altre classi dimensionali per quest'area.

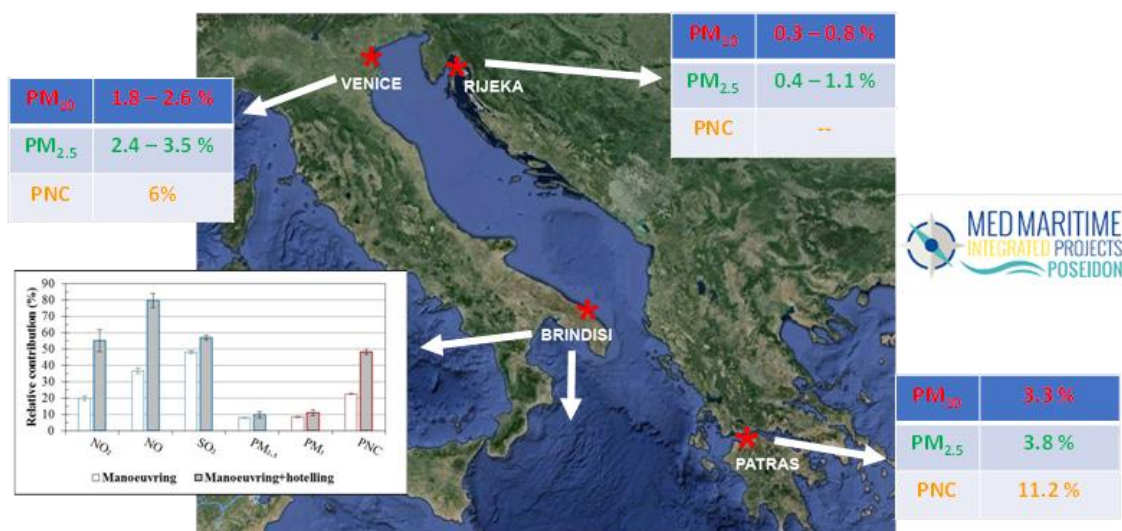


Figure 4.2. Impatto medio del traffico marittimo sulla concentrazione di particolato atmosferico (in numero ed in massa) in diverse città della macroarea Adriatico-Ionica.

5. Discussione dei risultati

Vengono di seguito discussi i risultati ottenuti attraverso i due metodi di quantificazione dell'impatto del traffico marittimo, già descritti nel capitolo 3:

1. da misure ad alta risoluzione di numero di particelle e massa di particolato atmosferico;
2. da analisi chimica di concentrazione atmosferica di vanadio in particolato di diverse dimensioni.

5.1. Impatto da misure ad alta risoluzione

La distribuzione dimensionale media in numero ed in massa ottenute combinando le misure di CPC e OPC sono mostrate in Fig. 5.1.

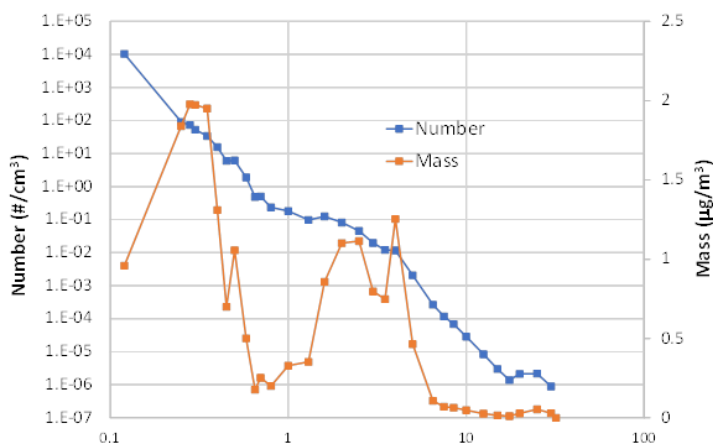


Figura 5.1. Distribuzione dimensionale media in numero ed in massa, misurata a Sacca Fisola, Venezia, nel periodo settembre-novembre 2019.

Per la discussione successiva sui risultati di concentrazione numerica, si identificano tre intervalli di dimensioni:

- nanoparticelle (con diametro $< 0.25 \mu\text{m}$);
- particelle fini (con diametro compreso tra $0.25 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m}$);
- particelle grossolane/coarse (con diametro $> 1 \mu\text{m}$).

La concentrazione in massa verrà analizzata nelle gamme di dimensioni standard:

- PM_{10} (particelle con diametro $< 10 \mu\text{m}$);
- $\text{PM}_{2.5}$ (particelle con diametro $< 2.5 \mu\text{m}$);
- PM_{1} (particelle con diametro $< 1 \mu\text{m}$).

I dati relativi al traffico navale fornito da Autorità Portuale di Venezia per il periodo della campagna includevano 240 navi. Gli orari di arrivo e partenza sono stati sincronizzati con le misurazioni della concentrazione utilizzando le informazioni ottenute dalla videocamera. Il traffico navale mostra uno schema giornaliero caratteristico, riportato in Fig. 5.2 (a sinistra). L'arrivo delle navi si concentra principalmente nelle prime ore del mattino e la partenza delle navi nel tardo pomeriggio.

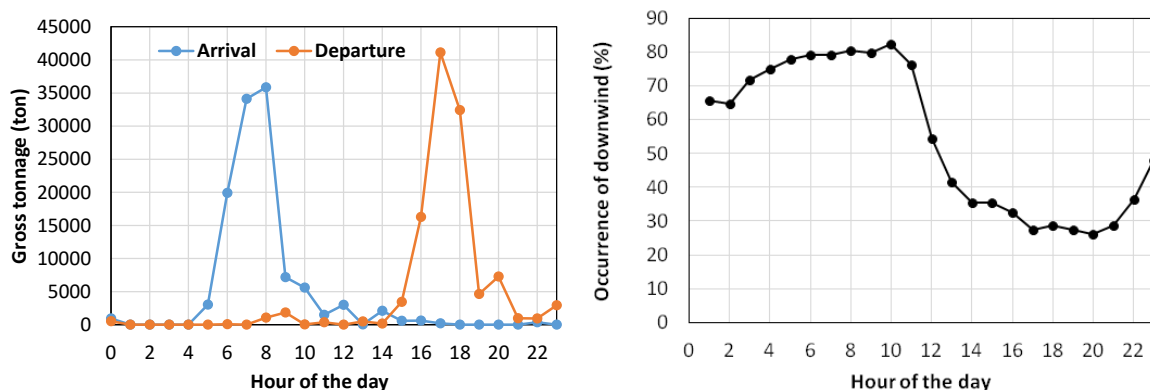


Figura 5.2. Andamento tipico del traffico navale (a sinistra) e della frazione di tempo durante la quale il sito di misura è sottovento rispetto alle emissioni del porto turistico di Venezia (a destra).

Anche la direzione del vento ha uno schema caratteristico nella zona di Venezia, con venti provenienti prevalentemente dalle Alpi (direzioni NNE-NE) principalmente durante la notte e venti provenienti dal Mare Adriatico (direzioni SSE-SE) durante il giorno. Questa circolazione può essere considerata tipica della laguna di Venezia ed è stata osservata anche in altri siti di misurazione nell'area, in particolare nelle stagioni primaverili ed estive (Contini et al., 2015). In Fig. 5.2 (a destra) viene riportata la frazione di tempo, espressa in percentuale, in cui il sito è sottovento rispetto alle emissioni delle navi. Tale percentuale è significativamente maggiore durante la notte e la mattina e diminuisce durante il pomeriggio. Il confronto tra i grafici di Fig. 5.2 suggerisce quindi che il sito di misurazione sia influenzato dal traffico navale principalmente durante le prime ore del giorno, ovvero che l'arrivo delle navi possa dare un contributo più elevato rispetto alla partenza delle stesse. Ciò è in accordo con quanto riscontrato in precedenti misure condotte nella vicina isola di Sacca San Biagio (Contini et al., 2015). In Fig. 5.3 viene riportata un'immagine del sito di misurazione, con l'indicazione del settore di vento corrispondente al porto turistico di Venezia.



Figura 5.3. Sito di misura a Sacca Fisola, Venezia, con indicazione dell'angolo utilizzato per l'elaborazione dati.

La stazza lorda settimanale ed il numero di navi durante il periodo di misura sono riportati in Fig. 5.4. Si osserva una diminuzione del numero totale di navi da settembre a novembre 2018, con una stazza lorda pressoché costante da settembre fino alla fine di ottobre.

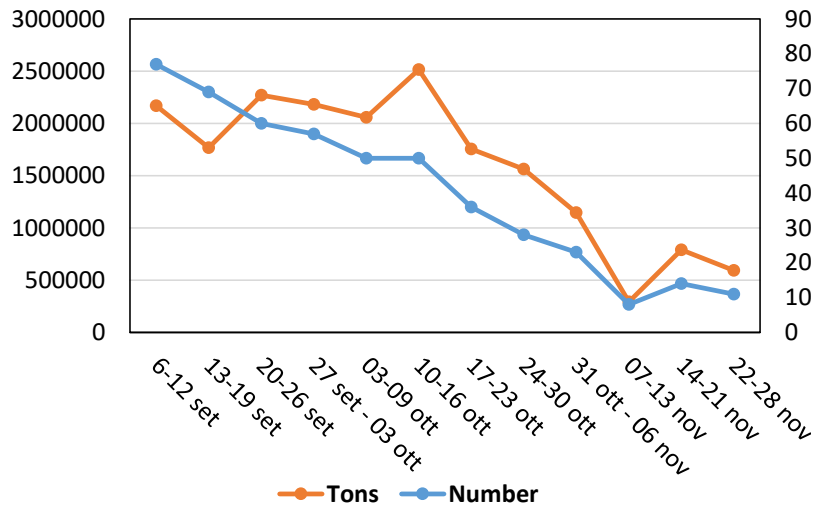


Figura 5.4. Andamento settimanale di numero e stazza lorda delle navi, al porto turistico di Venezia.

La concentrazione media di particelle per le diverse gamme di dimensioni analizzate - sia in massa che in numero - è riportata nella tabella 5.1 con la corrispondente deviazione standard.

Tabella 5.1. Media e deviazione standard della concentrazione numerica e in massa di particolato in diverso intervallo dimensionale, analizzato a Venezia.

	PM ₁ (µg/m ³)	PM _{2.5} (µg/m ³)	PM ₁₀ (µg/m ³)	Nanoparticelle (#/cm ³)	Particelle fini (#/cm ³)	Particelle grossolane (#/cm ³)
Media±deviazione standard	21.8±13.6	24.8±14.1	28.9±15.2	10166±6326	282.0±188.2	0.58±0.42

L'andamento diurno delle particelle fini potrebbe essere influenzato dall'andamento giornaliero dell'altezza del *boundary-layer* (strato limite), con concentrazioni notturne maggiori anche in assenza di traffico navale. Per questo motivo, le formule precedentemente descritte per stimare l'impatto del traffico navale sono state applicate su un sottoinsieme di dati, ricavato selezionando solo il periodo di tempo tra le ore 5 e le 23. Ciò limiterà l'influenza della dinamica dello strato limite sui risultati.

L'impatto relativo del traffico marittimo su particelle nei diversi intervalli dimensionali è mostrato in Fig. 5.5. L'incertezza (raffigurata attraverso dalle barre di errore) è stata valutata utilizzando la variabilità osservata nei calcoli effettuati con e senza calma del vento (velocità del vento <0.2 m/s) e con piccole (+/- 10°) variazioni nella definizione dei settori di direzione del vento influenzati dalle navi.

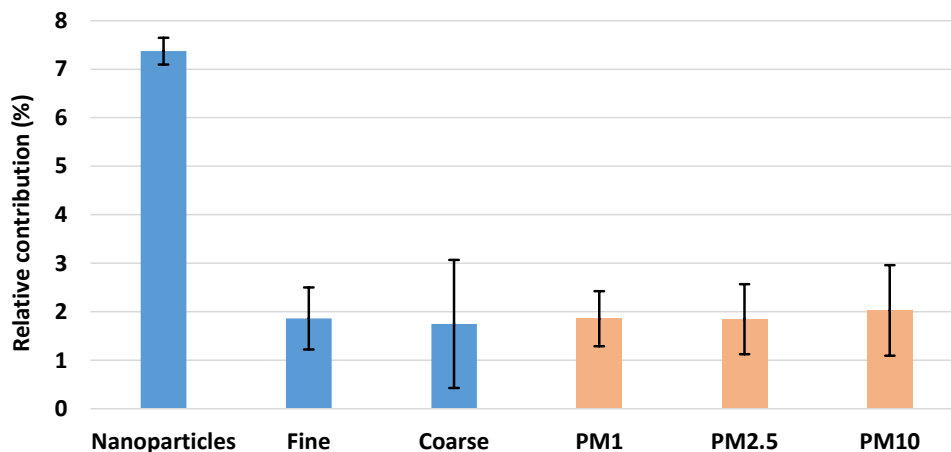


Figura 5.5. Contributo relativo del traffico marittimo sulla concentrazione numerica e in massa, nei diversi intervalli dimensionali.

L'impatto da traffico navale sulle nanoparticelle è significativamente maggiore rispetto a quello sulle particelle fini (ultrafine) e grossolane (coarse), come previsto da studi precedenti (Merico et al., 2016). I contributi alle concentrazioni in massa PM_{10} , $PM_{2.5}$ e PM_1 sono comparabili considerando le incertezze. Il contributo relativo alle nanoparticelle in numero è di circa il 7% e di circa il 2% per le altre frazioni dimensionali e le concentrazioni in massa.

I contributi alla concentrazione numerica di particelle (PNC) e al $PM_{2.5}$ stimati nel 2018 possono essere confrontati con quelli stimati nell'estate del 2012 nel sito di misurazione di Sacca San Biagio, utilizzando lo stesso approccio metodologico (Contini et al., 2015). In Fig. 5.6 si osserva un impatto simile per PNC nei due anni investigati e un impatto inferiore sul $PM_{2.5}$ nel 2018 rispetto al 2012. In ogni caso l'impatto su PNC è sempre significativamente maggiore rispetto a quello sul $PM_{2.5}$.

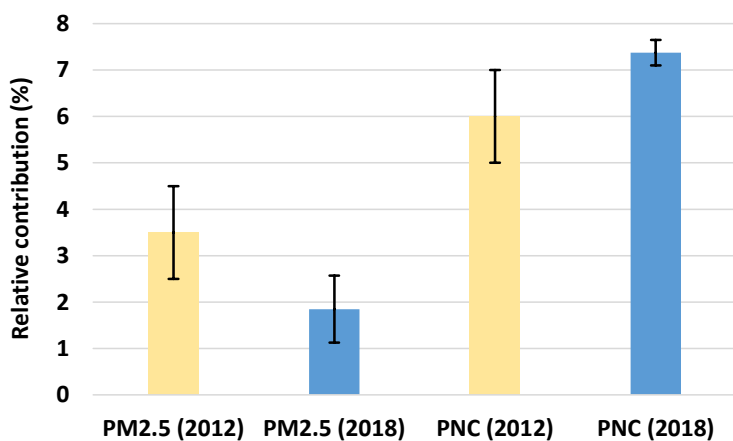


Figura 5.6. Contributo relativo del traffico navale alla concentrazione numerica di particelle e al $PM_{2.5}$ nel 2012 e nel 2018 a Venezia.

5.2. Impatto da misure chimiche di vanadio

I risultati in termini di concentrazione in massa di particolato atmosferico, sono riassunti nelle figure 5.7 e 5.8. Gli intervalli dimensionali discussi sono i singoli intervalli dimensionali raccolti dal campionatore (> 18 μm ; 18-10 μm ; 10-5.6 μm ; 5.6-3.2 μm ; 3.2-1.8 μm ; 1.8-1.0 μm ; 1.0-0.56 μm ; 0.56-0.32 μm ; 0.32-0.18 μm ; 0.18-0.10 μm ; 0.10-0.056 μm ; < 0.056 μm) o intervalli dimensionali più ampi e così definiti:

- nanoparticelle (con diametro < 0.1 μm);
- particelle fini (con diametro compreso tra 0.1 μm e 1 μm);
- particelle grossolane/coarse (con diametro > 1 μm).

O ancora le gamme di dimensioni standard:

- $\text{PM}_{0.1}$ (particelle con diametro < 0.1 μm), corrispondente alle nanoparticelle;
- PM_1 (particelle con diametro < 1 μm);
- PM_{10} (particelle con diametro < 10 μm).

In Fig. 5.7 viene riportata la distribuzione dimensionale dei campioni settimanali raccolti, suddivisa in nanoparticelle, particelle fini e particelle grossolane. Si osserva che il particolato raccolto è prevalentemente costituito da particelle grossolane (65%), in misura minore da particelle fini (33%), mentre una percentuale molto bassa (0.3%) è costituita da nanoparticelle.

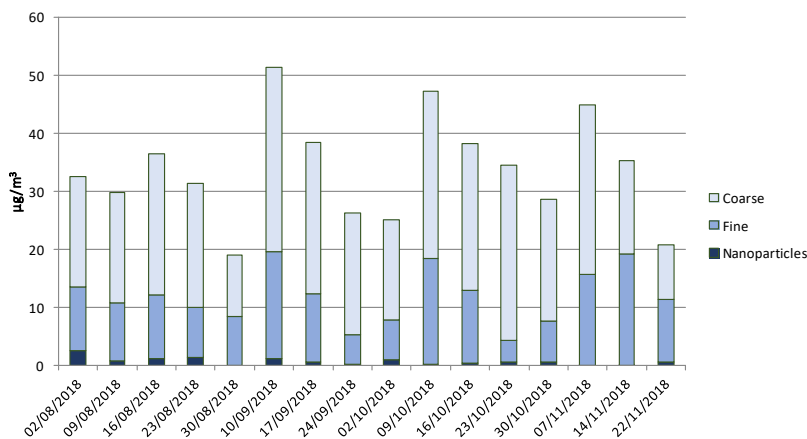


Figura 5.7. Distribuzione di particelle grossolane (coarse), fini (fine) e nanoparticelle (ultrafine) nei campioni settimanali di particolato atmosferico, raccolti a Sacca Fisola (Venezia).

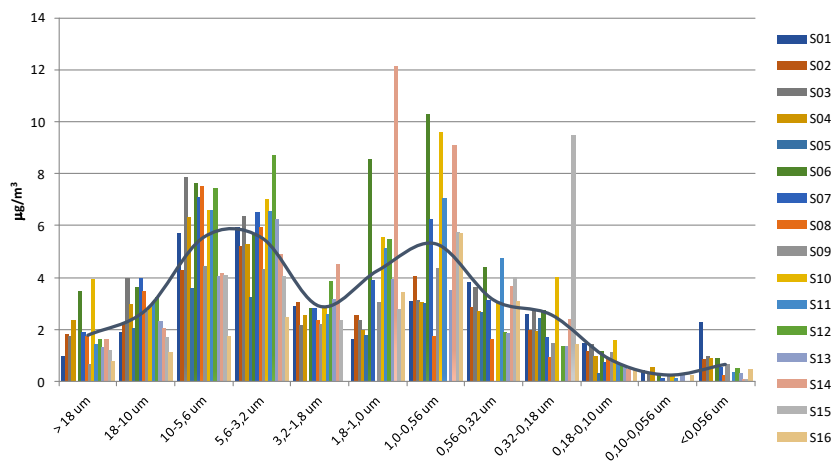


Figura 5.9. Distribuzione dimensionale del particolato atmosferico da agosto a novembre 2018, a Sacca Fisola, Venezia.

In Fig. 5.8 è riportata una distribuzione dimensionale più dettagliata, dalla quale si può osservare un picco di concentrazione di particolato nell'intervallo di dimensione 10-3.2 μm ed un secondo picco a 1.0-0.56 μm . Non si sono osservate differenze paragonando la distribuzione dimensionale del particolato atmosferico raccolto in estate ed in autunno.

La concentrazione atmosferica di vanadio è stata mediamente di 3.2 ng/m^3 con deviazione standard di 0.3 ng/m^3 e con 7% di valori sotto il limite di rilevabilità. La distribuzione dimensionale del vanadio, espresso come concentrazione in volume di aria campionata, è riportata in Fig. 10, dalla quale si può osservare come le maggiori concentrazioni di vanadio si siano misurate sulle particelle fini (1.0-0.1 μm).

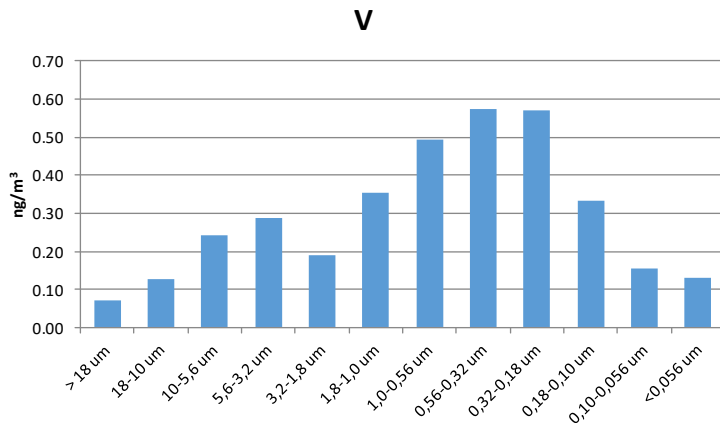


Figura 5.10. Distribuzione dimensionale media del vanadio su particolato atmosferico, da agosto a novembre 2018, a Sacca Fisola, Venezia.

Il contributo primario del traffico navale, calcolato con la metodologia riportata nel capitolo 3, tiene conto anche della variazione di concentrazione di particolato nelle varie classi dimensionali. Il contributo medio calcolato su tutti i campioni raccolti, da riferirsi quindi al particolato totale, è del 2.5%.

La distribuzione dimensionale media del contributo primario del traffico navale al particolato è mostrata in Fig. 5.11a, dove le barre di errore rappresentano l'intervallo interquartile. Il contributo medio è inferiore al 2% per particelle > 1 μm e aumenta rapidamente per particelle più piccole, raggiungendo una media del 15% per particelle tra 0.10 μm e 0.056 μm .

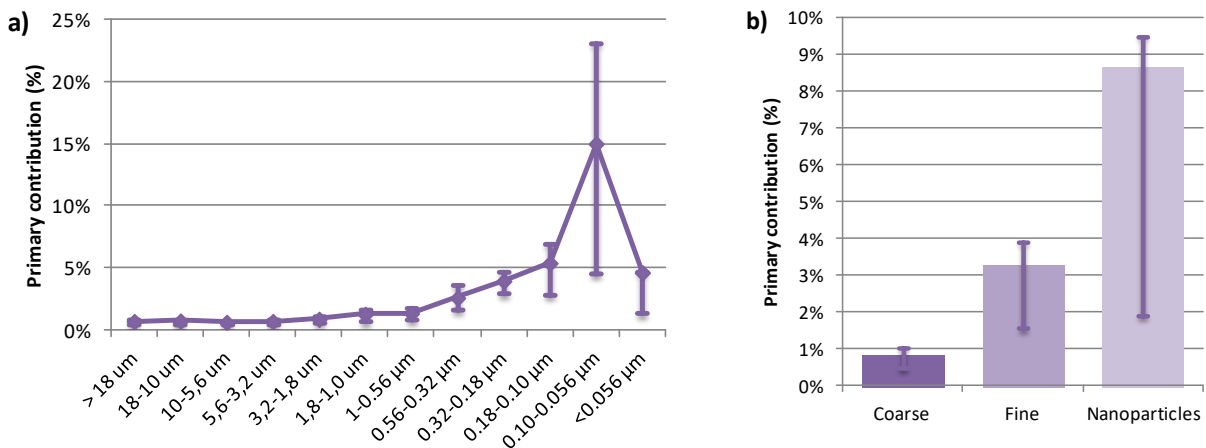


Figura 5.11. Contributo primario da traffico navale in diversi intervalli dimensionali.

In Fig. 5.11b sono mostrati i valori medi del contributo primario alle particelle grossolane/coarse, fini e alle nanoparticelle, con l'intervallo interquartile nelle barre di errore. In media il contributo del traffico

navale alle particelle grossolane è di circa l'1%, alle particelle fini di circa il 3% e alle nanoparticelle di circa il 9%, con una grande variabilità nelle misure ottenute. L'aumento osservato passando da particelle fini a nanoparticelle è in accordo con il contributo ottenuto dalle misurazioni ad alta risoluzione temporale (Fig. 5.5).

Il contributo stimato nel 2018 è stato confrontato con quello stimato nel periodo 2007-2013, nell'ambito del progetto POSEIDON, utilizzando lo stesso approccio metodologico (Gregoris et al., 2016) nel sito di Sacca Fisola (Fig. 5.12). Il contributo al PM_{10} calcolato nel 2018 è paragonabile a quello precedentemente osservato. Il calcolo del contributo a PM_1 e $PM_{0.1}$ è stato condotto per la prima volta in quest'area. L'aumento di contributo del traffico navale al diminuire della dimensione delle particelle è coerente con quanto precedentemente osservato in vari siti in Europa (Viana et al., 2014), anche se finora il confronto è stato condotto solo tra PM_{10} , $PM_{2.5}$ e PM_1 . Per quanto di nostra conoscenza, il contributo del traffico marittimo alle nanoparticelle/ $PM_{0.1}$ è stato condotto per la prima volta in questo lavoro in Europa, così come una valutazione così dettagliata del contributo del traffico marittimo al particolato atmosferico.

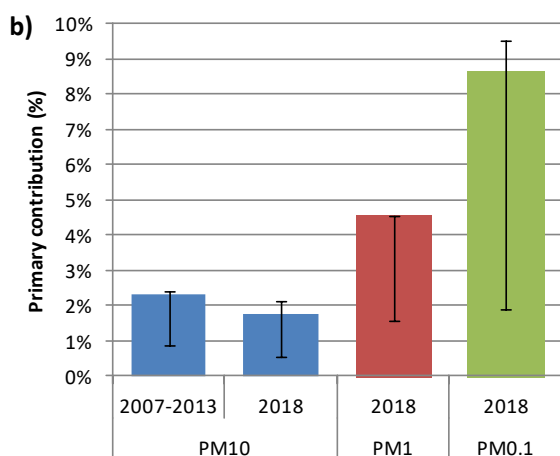


Figura 5.12. Paragone tra il contributo primario del traffico marittimo al particolato atmosferico, calcolato usando vanadio come tracciante, nel 2018 e negli anni precedenti.

6. Riferimenti bibliografici

- Agrawal H, Eden R, Zhang X, Fine PM, Katzenstein A, Miller JW, Ospital J, Teffera S, Cocker, DR, 2009. Primary particulate matter from ocean-going engine in the southern California air basin. *Environmental Science & Technology* 43, 5398-402.
- Cesari D, Genga A, Ielpo P, Siciliano M, Mascolo G, Grasso FM, Contini D, 2014. Source apportionment of $PM_{2.5}$ in the harbour-industrial area of Brindisi. *Science of Total Environment*, 497-498, 392-400.
- Gregoris E, Barbaro E, Morabito E, Toscano G, Donateo A, Cesari D, Contini D, Gambaro A, 2016. Impact of maritime traffic on polycyclic aromatic hydrocarbons, metals and particulate matter in Venice air. *Environmental Science and Pollution Research* (2016) 23, 6951-6959.
- Marelle L, Thomas JL, Raut JC, Law KS, Jalkanen JP, Johansson L, Roiger A, Schlager H, Kim J, Reiter A, Weinzierl B, 2016. Air quality and radiative impacts of Arctic shipping emissions in the summertime in northern Norway: From the local to the regional scale. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 2359-2379.
- Merico E, Donateo A, Gambaro A, Cesari D, Gregoris E, Barbaro E, Dinoi A, Giovanelli G, Masieri S, Contini D, 2016. Influence of in-port ships emissions to gaseous atmospheric pollutants and to particulate matter of different sizes in a Mediterranean harbour in Italy. *Atmospheric Environment* 139, 1-10.
- Viana M, Hammingh P, Colette A, Xavier Q, Degraeuwe B, deVliegerd I, 2014. Impact of maritime transport emissions on coastal air quality in Europe. *Atmospheric Environment* 90, 96-105.