

1.1 INTRODUZIONE

L'atmosfera è costituita per il 99,9% da azoto, ossigeno ed argon. Il rimanente 0,1% comprende componenti minoritari in concentrazione, tra i quali CO₂, metano, ozono, ossidi di zolfo (SO_x) e di azoto (NO_x), e migliaia di specie organiche in traccia, denominate composti organici volatili (*volatile organic compounds*, VOC). In tabella 1 si riporta la concentrazione media dei costituenti dell'atmosfera [1] e di alcuni componenti minoritari.

Tabella 1 Composizione percentuale in volume dell'aria secca.

	Composto	Concentrazione
<i>Composti principali</i>	<i>Azoto (N₂)</i>	<i>78,1%</i>
	<i>Ossigeno (O₂)</i>	<i>20,9%</i>
	<i>Argon (Ar)</i>	<i>0,9%</i>
<i>Composti In traccia</i>	<i>Anidride carbonica (CO₂)</i>	<i>360 ppm</i>
	<i>Metano (CH₄)</i>	<i>2 ppm</i>
	<i>Protossido di azoto (N₂O)</i>	<i>0,3 ppm</i>
	<i>Clorofluorocarburi (CFC)</i>	<i>3 ppm</i>
	<i>Ozono (O₃)</i>	<i>0,1 ppm</i>
	<i>Biossido di azoto (NO₂)</i>	<i>0,1 ppm</i>
	<i>Benzene (C₆H₆)</i>	<i>0,1 ppm</i>

Oltre alle sostanze derivanti da sorgenti naturali, in atmosfera possono essere presenti, sottoforma di gas o polveri, sostanze derivanti da sorgenti antropiche e causa dell'inquinamento atmosferico.

Per inquinamento atmosferico, quindi, intendiamo lo stato di qualità dell'aria conseguente all'immissione da parte dell'uomo, in maniera diretta o indiretta, di sostanze in concentrazioni tali da mettere in pericolo la salute umana, causare danni ai beni materiali e nuocere alle risorse viventi e al sistema ecologico.

La storia dell'inquinamento dell'aria può essere suddivisa in due periodi: prima e dopo la rivoluzione industriale.

Prima della rivoluzione industriale, l'inquinamento atmosferico era confinato principalmente negli ambienti interni ed era dovuto soprattutto ad attività artigianali o al riscaldamento domestico.

"De morbis artificum", trattato di medicina scritto nel 1700 da Bernardino Ramazzini, per la prima volta individua le fonti principali dell'inquinamento domestico rappresentate, in questo periodo storico, principalmente dalla combustione dello zolfo per illuminare il focolare (che generava alte

concentrazioni di SO₂) e dall'uso di lampade ad olio o di candele a base di grassi.

In ambienti lavorativi e in ambiente esterno, invece, erano causa di inquinamento le emissioni di solfati metallici di ferro o rame dalle fornaci, le attività artigianali per la preparazione del gesso e del cemento, l'attività dei ceramisti, che usavano pitture a base di piombo.

Poiché le attività artigianali erano concentrate soprattutto in periferia, l'inquinamento dell'aria in quest'epoca non era omogeneamente distribuito [2].

Dopo la rivoluzione industriale l'inquinamento atmosferico è diventato un problema molto più esteso e ha raggiunto dimensioni enormi, determinando un cambiamento sostanziale nella composizione dell'aria, a causa della presenza di inquinanti primari e secondari. Gli inquinanti primari, sia gassosi che in forma di particolato, sono immessi in atmosfera direttamente dalle sorgenti, quelli secondari, invece, si formano in atmosfera per reazione fra gli inquinanti primari o fra gli inquinanti primari e i costituenti dell'atmosfera stessa.

In tabella 2 si riporta un confronto tra le concentrazioni in parti per miliardo (ppb) delle specie nella troposfera pulita e in aria urbana [3,4,5].

Tabella 2 Concentrazione in ppb delle specie presenti in tracce nella troposfera pulita e in aree urbane.

Specie	Troposfera pulita	Aria inquinata
SO ₂	1-10	20-200
CO	120	1000-10000
NO	0,01-0,05	50-750
NO ₂	0,1-0,5	50-250
O ₃	20-80	100-500
HNO ₃	0,02-0,3	3-50
NH ₃	1	10-25
benzene	0,10	0,25-1,4
toluene	0,08	0,69-3,9
etilbenzene	0,01	0,09-0,63
p e m-xilene	0,02	0,24-1,9
o-xilene	0,01	0,09-0,72
benzaldeide		0,1-15,6

Le reazioni che portano alla formazione degli inquinanti secondari possono avvenire in fase gassosa (reazioni in fase omogenea) oppure possono coinvolgere sostanze presenti in due diversi stati fisici: gas e goccioline d'acqua o gas e particelle solide; in questo caso si parla di reazioni in fase eterogenea. Una volta presenti in atmosfera, gli inquinanti ricadono al suolo per deposizione secca o umida. La deposizione secca può avvenire per semplice sedimentazione di aerosol e particelle che ricadono sotto l'effetto della forza di

gravità, o per meccanismi di adsorbimento di gas reattivi sulla superficie di materiali, acqua, suolo o vegetazione.

La deposizione umida avviene, invece, per cattura degli inquinanti da parte di pioggia, nebbia, rugiada, neve o grandine.

Il principale problema generato dall'inquinamento atmosferico è il potenziale pericolo per la salute umana, ma una conseguenza da non sottovalutare, anche dal punto di vista economico, è il suo impatto sui beni materiali, ed in particolar modo sulle opere d'arte esposte sia in ambienti esterni che in ambienti confinati.

In Italia è custodita la maggior parte dell'intero patrimonio storico-artistico mondiale, che ha un valore intrinseco inestimabile e che per questo motivo deve essere protetto e conservato.

Il degrado naturale a cui sono soggetti i beni artistici è fortemente accelerato e reso più intenso dall'inquinamento ambientale, come è stato evidenziato da numerosi studi ed indagini scientifiche [6,7,8,9]. Il processo di deterioramento è progressivo e irreversibile e i tempi e le modalità d'impatto differiscono sia in funzione degli agenti contaminanti fisici, chimici o biologici coinvolti, che del tipo di materiale esposto a questi.

La rapidità e l'efficacia di questo processo dipende dal fatto che un oggetto, a differenza di un sistema biologico, non è dotato di meccanismi di smaltimento o di eliminazione delle sostanze inquinanti con le quali viene a contatto, che per tale ragione in breve tempo si accumulano.

Lo studio del processo di deterioramento di un manufatto è molto complesso, in primo luogo perchè ogni materiale è dotato di caratteristiche morfologiche, chimiche e fisiche totalmente dissimili dagli altri materiali. Per questo motivo ogni bene storico-artistico è unico e caratterizzato da una specifica vulnerabilità a lui soltanto attribuibile.

In secondo luogo, la complessità di questo studio è determinata dalla difficoltà nel separare gli effetti dei vari agenti di degrado, poiché nessun fattore agisce singolarmente. L'esposizione ad un fattore, può rendere il materiale maggiormente suscettibile alla successiva azione degli altri; l'effetto degradativo osservato sul bene esposto è, quindi, il frutto della sinergia di più fattori [10].

La degradazione delle opere d'arte a causa dell'inquinamento atmosferico non è un fenomeno che riguarda i soli beni esposti all'aperto, quali edifici storici e monumenti, ma riguarda anche le opere custodite in musei e collezioni, e, in generale in ambienti chiusi. In ambienti confinati, infatti, sono presenti inquinanti atmosferici che derivano sia dallo scambio di aria con l'esterno attraverso porte, finestre o sistemi di ventilazione, sia da ulteriori sorgenti di inquinanti poste all'interno degli edifici (indoor pollution), quali: risollevarimento delle polveri ad opera dei visitatori, erosione dei materiali di rivestimento e di quelli da costruzione, vernici ecc.

Le opere di restauro e consolidamento volte a limitare questo degrado non rivestono carattere risolutivo o definitivo e spesso devono essere ripetute a distanza di brevi periodi di tempo, inoltre inevitabilmente modificano l'originalità dell'opera stessa. Dunque, il danno causato dagli agenti inquinanti comporta una grande perdita culturale, difficilmente stimabile in termini

monetari e legata al valore artistico intrinseco del manufatto che risulta spesso alterato in modo irreversibile.

Alla luce di ciò gli obiettivi chiave da conseguire nella protezione e conservazione delle opere d'arte sono:

- il rallentamento del degrado e la conseguente diminuzione della perdita del materiale originale;
- la restituzione e la conservazione del contenuto estetico del monumento.

Attualmente il problema dell'inquinamento atmosferico è studiato soprattutto per i suoi effetti nocivi sulla salute umana e gli ecosistemi naturali; di conseguenza l'impatto sui materiali in genere, e sui beni artistici in particolare, rappresentano delle problematiche di secondaria importanza.

Per questo motivo, la legge italiana non stabilisce dei valori limite di concentrazione degli inquinanti da non superare per garantire la buona conservazione del patrimonio storico-artistico e, d'altra parte, data la varietà dei materiali e delle opere, è difficile individuare in maniera univoca tali valori. Va, però, sottolineato che la legge italiana (D.Lgs. n.112 del 1998, articolo 150) affronta il problema della qualità dell'aria all'interno dei musei e le implicazioni dell'ambiente esterno sulle opere conservate.

In genere, si presuppone che, una volta rispettati i valori limite per la tutela della salute umana, possa comunque essere garantita anche quella delle opere d'arte, che sono meno suscettibili all'inquinamento atmosferico di quanto non siano gli esseri umani.

Recentemente per gli inquinanti atmosferici indoor sono stati suggeriti quali valori accettabili quelli riscontrabili outdoor in un'atmosfera non inquinata. Una situazione di questo tipo è tuttavia difficilmente realizzabile poiché presupporrebbe che all'interno dei musei non vi siano ulteriori sorgenti di inquinamento.

Sembrerebbe più realistico, pertanto, proporre livelli di soglia che consentano di minimizzare il degrado in maniera tale che questo possa essere ritenuto accettabile su un intervallo di tempo piuttosto ampio, di circa cento anni [11].

In mancanza di tali valori limite di concentrazione, l'obiettivo di molti studi di monitoraggio ambientale è quello di correlare il danno subito dal patrimonio culturale alla concentrazione dei principali inquinanti atmosferici presenti sia in ambiente esterno che in musei e collezioni, al fine di individuare le migliori pratiche per una corretta salvaguardia dei beni culturali, anche alla luce delle diverse realtà geografiche e climatiche del nostro paese.

In questa ottica il lavoro di tesi, svolto presso il Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università di Pisa, ha lo scopo di determinare la concentrazione atmosferica degli inquinanti organici volatili all'interno del Camposanto Monumentale di Pisa.

Questo studio si inquadra in un progetto più ampio, commissionato dall'Opera della Primaziale Pisana, che ha come obiettivo lo studio della qualità dell'aria

all'interno del monumento, al fine di salvaguardare il patrimonio culturale qui custodito.

Questo progetto coinvolge oltre ai ricercatori dell'Università di Pisa e del CNR, per gli studi condotti sulle superfici pittoriche, anche i ricercatori dell'Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima (ISAC) del CNR di Bologna, per il monitoraggio della CO₂, dell'aerosol organico e dei parametri meteorologici.

Nell'ambito di queste ricerche il presente lavoro di tesi ha riguardato la caratterizzazione qualitativa e quantitativa dei componenti volatili presenti negli ambienti del Camposanto monumentale di Pisa.

Il lavoro sperimentale si è articolato nel modo seguente:

- scelta del metodo di campionamento dei composti organici volatili;
- messa a punto della procedura analitica basata su GC-MS e GC-FID;
- valutazione dei dati raccolti.