



APAT

Agenzia per la protezione
dell'ambiente e per i servizi tecnici

L'impatto dell'inquinamento atmosferico sui beni di interesse storico-artistico esposti all'aperto

Informazioni legali

L'Agenzia Nazionale per la protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici o le persone che agiscono per loro conto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo rapporto.

APAT - Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici

Via Vitaliano Brancati, 48 - 00144 Roma

Direzione

www.apat.it

Dipartimento Stato dell'Ambiente e Metrologia Ambientale

ISBN 88-448-0170-1

Grafica Copertina: Franco Iozzoli

Foto: Paolo Orlandi

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Coordinamento tipografico

APAT - Servizio Stampa ed Editoria

Ufficio Pubblicazioni

Impaginazione e stampa

I.G.E.R. srl - Viale C. T. Odiscalchi, 67/A - 00147 Roma

Finito di stampare nel mese di febbraio 2006

Autori:

Patrizia Bonanni (APAT)
Roberto Daffinà (APAT)
Raffaella Gaddi (APAT)
Valerio Silli (APAT)
Annamaria Giovagnoli (ICR)
Mario Cirillo (APAT)

Marco Bartolini (ICR): analisi biologiche
Francesca Becherini (CNR-ISAC Padova): misure microclimatiche
Adriana Bernardi (CNR-ISAC Padova): misure microclimatiche
Carlo Cacace (ICR): Appendice 2
Maria Pia Nugari (ICR): analisi biologiche

Si ringraziano i componenti del tavolo tecnico:

A. Accardo, F. De Santis, V. Fassina, E. Giani, M. Laurenzi Tabasso, M. Marabelli,
F. Persia, C. Sabbioni

errori ed omissioni sono di esclusiva responsabilità degli autori

INDICE

PRESENTAZIONE	9
PREMESSA	11
INTRODUZIONE	13
1. I MATERIALI LAPIDEI	13
1.1. I principali fattori di degrado dei materiali lapidei	13
1.1.1. Processi naturali	13
1.1.2. Processi antropici: l'inquinamento atmosferico	16
1.1.2.1. Le deposizioni	16
1.1.2.2. Gli inquinanti atmosferici	18
1.2. Fonti di emissioni delle sostanze inquinanti	23
1.3. Azione ed effetti degli inquinanti sulle opere d'arte	26
2. STUDIO SPERIMENTALE PER LA DETERMINAZIONE DEL DANNO SUBITO DALLE OPERE D'ARTE ESPOSTE ALL'APERTO	30
2.1. La sperimentazione e le indagini	31
2.2. Andamento della brillantezza	33
2.3. Composizione della componente organica ed inorganica	38
2.4. Misure microclimatiche	40
2.5. Analisi biologiche	43
2.6. Osservazioni	48
3. CONCLUSIONI: BUONE PRATICHE	50
APPENDICE 1	53
APPENDICE 2	63
BIBLIOGRAFIA	73

PRESENTAZIONE

L'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi tecnici (APAT) ha tra i suoi principali compiti istituzionali la raccolta, l'elaborazione e la diffusione dei dati e delle informazioni sullo stato e la dinamica dell'ambiente. Tale compito si è andato nel tempo intensificando anche alla luce delle tendenze a scala europea che danno sempre maggiore enfasi al diritto di accesso all'informazione ambientale.

Con lo scopo di studiare gli effetti degli inquinanti e dei fattori ambientali sui beni di interesse storico - artistico esposti all'aperto, da alcuni anni l'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici (APAT) e l'Istituto Centrale per il Restauro (ICR) hanno avviato una collaborazione il cui obiettivo specifico è stato quello di correlare il danno subito dal patrimonio culturale alla concentrazione dei principali inquinanti atmosferici.

Una delle maggiori difficoltà, nel campo della salvaguardia dei Beni Culturali, è stabilire dei "valori critici" intesi come valori massimi di inquinamento accettabile, con riferimento al danno causato ai materiali costituenti le opere d'arte.

Il rapporto "*Impatto dell'inquinamento atmosferico sui beni di interesse storico-artistico esposti all'aperto*", oltre ad essere la sintesi di questa pluriennale collaborazione vuole gettare le basi che consentano di mettere a punto strumenti normativi contenenti valori "soglia" dei parametri ambientali raccomandati, e le modalità per la loro misura applicabili al settore della conservazione dei manufatti artistici.

Giorgio Cesari
Direttore Generale APAT

PREMESSA

Il degrado naturale cui sono soggette le opere d'arte è fortemente accelerato dall'inquinamento ambientale. Una delle maggiori difficoltà, nel campo della salvaguardia dei Beni Culturali, è stabilire dei "valori critici" intesi come valori massimi di inquinamento accettabile, con riferimento al danno causato ai materiali costituenti le opere d'arte.

La pluriennale collaborazione tra l'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici (APAT) e l'Istituto Centrale per il Restauro (ICR) si inserisce nell'ambito dello studio degli effetti degli inquinanti e dei fattori ambientali sui beni di interesse storico - artistico esposti all'aperto. In particolare il settore Carichi Critici del Servizio Inquinamento Atmosferico e Ambiente Urbano ha avviato dal 2000 una collaborazione scientifica con l'ICR finalizzata sostanzialmente alla valutazione di soglie di tolleranza per i monumenti, ed in particolare per i manufatti lapidei, nei confronti delle principali sostanze inquinanti. Tale studio ben si colloca all'interno delle attività del settore che consistono, tra le altre, nella determinazione di tali soglie (carichi critici) per vari elementi recettori con il fine ultimo di pianificare le quote di riduzione di emissione di sostanze inquinanti. Il progetto di ricerca elaborato dall'APAT e dall'ICR è stato finalizzato a catalizzare l'attenzione sul problema ed a riunire le competenze nazionali sull'argomento, individuando contemporaneamente, sulla base delle conoscenze fino a questo momento disponibili, una metodologia mirata alla quantificazione del danno causato dall'inquinamento atmosferico sui beni culturali italiani.

A tale proposito è stato costituito un tavolo tecnico coordinato da APAT e ICR, che ha riunito alcuni tra i maggiori esperti del settore appartenenti a diverse istituzioni quali:

- Consiglio Nazionale delle Ricerche – Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima (**CNR ISAC**) di Bologna e Padova
- Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto sull'Inquinamento Atmosferico (**CNR IIA**) di Montelibretti - Roma
- Ente per le nuove Tecnologie, l'Energia e l'Ambiente (**ENEA**)
- Ministero per i Beni Artistici e Culturali (**MBAC**)
- Esperti esterni: M. Laurenzi Tabasso, M. Marabelli

È stato possibile valutare che l'erosione, l'annerimento, la contaminazione biologica e lo stress fisico risultano essere i principali responsabili del degrado delle superfici dei manufatti.

Per quanto riguarda l'erosione esistono specifiche funzioni di danno, cioè algoritmi matematici, che correlano il danno stesso alla concentrazione di inquinanti aerodispersi; per l'annerimento, lo stress fisico e la contaminazione biologica, invece, tali funzioni non sono ancora state esplicitate.

La loro definizione, è stata l'obiettivo finale dello studio in oggetto e dovrebbe contribuire inoltre alla realizzazione di mappe di sensibilità aventi come recettori sensibili i beni di interesse storico - artistico, in analogia con quanto realizzato già da APAT in ambito ONU-CE per gli ecosistemi forestali.

Antonio De Maio

Direttore del Dipartimento
Stato dell'Ambiente e Metrologia Ambientale

INTRODUZIONE

In Italia è custodita la maggior parte dell'intero patrimonio storico-artistico mondiale. Questo comporta una grande responsabilità sia verso il nostro paese che verso il resto del mondo.

Sono stati censiti sul territorio nazionale non meno di 57000 beni culturali di cui 5000 archeologici e 52000 architettonici (Carta del Rischio, 1996) [1], [2] e [3].

In questi ultimi decenni, il patrimonio storico-artistico ha, in generale, subito un degrado maggiore rispetto a quello cui si è assistito in passato, tanto da indurre a ritenere l'inquinamento atmosferico una delle più importanti concause di tale processo. Alla perdita generale di fruibilità dell'ambiente urbano, causato dall'inquinamento e dal rumore, si va anche sommando il progressivo deterioramento del patrimonio architettonico e dei luoghi pubblici.

Il degrado di un'opera d'arte inizia subito dopo la sua realizzazione e la velocità con cui procede dipende da fattori sia naturali che antropogenici.

Il processo di deterioramento è progressivo e irreversibile; i tempi e le modalità di impatto differiscono sia in funzione del tipo di materiale che degli agenti fisico-chimici e biologici coinvolti che possono essere di differente natura. L'effetto di ognuno di essi viene influenzato dalla presenza concomitante degli altri; quindi l'esposizione ad un fattore può rendere il materiale maggiormente suscettibile alla successiva azione degli altri agenti.

La legislazione italiana riguardante le problematiche relative all'inquinamento atmosferico è mirata alla sola tutela della salute umana e degli ecosistemi naturali e non tocca minimamente la salvaguardia del patrimonio storico-artistico; sola eccezione, in Italia, sono le opere d'arte esposte all'interno dei musei per le quali con il Decreto Legislativo n.112 del 1998 si affronta, con art. 150, il problema della qualità dell'aria all'interno e le implicazioni dell'ambiente esterno sulle opere conservate.

Per trovare riferimenti alla salvaguardia del patrimonio storico-artistico esposto ad inquinanti occorre appellarsi alla normativa europea; ed in particolare alle direttive del 1996 (la numero 62) e del 1999 (numero 30) e al V° programma quadro del quadriennio 1998-2002 che definisce una prima disciplina sull'argomento, identificando anche dei valori soglia per i diversi inquinanti.

Nel presente documento viene riportata, alla luce degli studi condotti nell'ambito della convenzione APAT – ICR, con la collaborazione del tavolo tecnico, una prima proposta di funzioni di danno per gli inquinanti ritenuti pericolosi per le opere d'arte.

1. I MATERIALI LAPIDEI

Con il termine di materiale lapideo vengono indicati i materiali estratti dalle formazioni rocciose della crosta terrestre e i materiali lapidei da costruzione ottenuti attraverso processi operati dall'uomo [4].

I *materiali lapidei naturali* sono i marmi, le pietre, i graniti e qualsiasi altra "roccia" che viene impiegata in architettura.

I *materiali lapidei artificiali* sono tutti quei materiali artificiali, quali stucchi, malte, intonaci, prodotti ceramici, che derivano dalla lavorazione e trasformazione di materie prime di origine naturale.

Forme di degrado

Tutti i materiali lapidei, una volta esposti agli agenti atmosferici, sono soggetti a fenomeni di alterazione.

Le principali forme di alterazione e degrado subite da un materiale lapideo sono state classificate e definite nelle Raccomandazione NORMAL pubblicate per iniziativa del Consiglio Nazionale delle Ricerche e dell'Istituto Centrale per il Restauro [5].

Quelle generalmente più frequenti sono:

alterazione cromatica; è la variazione naturale dei parametri che definiscono il colore generalmente estesa a tutto il litotipo interessato

macchia; pigmentazione localizzata della superficie correlata sia alla presenza di determinati componenti naturali del materiale sia alla presenza di materiale estraneo (acqua, prodotti di ossidazione di materiali metallici, sostanze organiche, vernici ecc.)

erosione; asportazione di materiale dalla superficie dovuta a processi di natura diversa

alveolizzazione; formazione di cavità di forma e dimensioni variabili, dette *alveoli*, spesso interconnesse e con distribuzione non uniforme

disgregazione; decoesione con caduta del materiale sotto forma di polvere o minutissimi frammenti

esfoliazione; formazione di una o più porzioni laminari, di spessore molto ridotto e subparallele tra loro, dette *sfoglie*

scagliatura; distacco di parti di forma irregolare e spessore consistente e non uniforme, dette *scaglie*, spesso in corrispondenza di soluzioni di continuità del materiale originario

distacco; soluzione di continuità tra strati superficiali del materiale (ad esempio un intonaco), sia tra loro che rispetto al substrato; comporta generalmente la caduta degli strati stessi

mananza; perdita di elementi tridimensionali (braccio di una statua, ansa di un'anfora, brano di una decorazione a rilievo, ecc.)

lacuna; assenza di parti con sviluppo prevalentemente bidimensionale (parte di un intonaco e di un dipinto, porzione di impasto o di rivestimento ceramico, tessere di mosaico, ecc.)

concrezione o incrostazione; accrescimento compatto generalmente di estensione limitata, sviluppato sia parallelamente sia perpendicolarmente alla superficie

deposito superficiale; accumulo di materiali estranei di varia natura, quali polveri, terriccio, guano, ecc.; ha spessore variabile, generalmente scarsa coerenza e scarsa aderenza al materiale sottostante

crosta; modificazione dello strato superficiale del materiale lapideo. Di spessore variabile, generalmente dura, distinguibile dalle parti sottostanti per le caratteristiche morfologiche e, spesso, per il colore, può distaccarsi anche spontaneamente dal substrato che, in genere, si presenta disgregato e/o polverulento

efflorescenza; formazione di sali, generalmente di colore biancastro e di aspetto cristallino o polverulento o filamentoso, sulla superficie

patina biologica; strato sottile, omogeneo, costituito quasi esclusivamente da microrganismi; variabile per consistenza, colore e adesione al substrato in relazione alle condizioni ambientali.

colonizzazione biologica; presenza di organismi vegetali sul substrato, riconosci-

bili microscopicamente (*alghe, funghi, licheni, muschi, piante superiori*)

deformazione: variazione della sagoma o della forma che interessa l'intero spessore del materiale

rigonfiamento: sollevamento superficiale localizzato del materiale di forma e consistenza variabili

fratturazione o fessurazione: soluzione di continuità nel materiale che implica lo spostamento reciproco delle parti.

1.1. I principali fattori di degrado dei materiali lapidei

Le principali cause di degrado possono avere due differenti origini: quella naturale come il gelo, la cristallizzazione salina, il microclima e quella antropica rappresentata principalmente dall'inquinamento atmosferico.

1.1.1. Processi Naturali

Il gelo

Nel caso dei manufatti esposti all'aperto, l'acqua (derivante ad esempio da piogge, infiltrazioni, risalite capillari, presenza di nebbie, interventi di pulitura con eccessive quantità di acqua) è causa di processi di alterazione legati ai fenomeni di gelo-disgelo.

Nel momento in cui l'acqua viene a contatto con materiali porosi, quali i materiali lapidei, è da questi risucchiata all'interno della struttura con una forza che è inversamente proporzionale al diametro dei pori.

Se la temperatura del materiale lapideo scende fino al punto di congelamento dell'acqua contenuta nella sua rete porosa (condizione di gelività), si potranno verificare danni causati dalla formazione di ghiaccio, la cui struttura cristallina ordinata comporta un incremento di volume, con conseguente sollecitazione meccanica trasversale alle pareti del poro; nei pori a diametro piccolo i danni sono più probabili e più accentuati che nei pori medio- grandi; inoltre quando le basse temperature permangono per tempi lunghi, il degrado si propaga anche verso gli strati più profondi del materiale.

La frequenza delle condizioni di gelività e la presenza di acqua allo stato liquido nella struttura porosa del materiale portano in breve tempo alla microfessurazione della matrice lapidea.

Cristallizzazione dei sali

L'acqua assorbita da un materiale poroso, non è mai pura, può contenere sostanze organiche e inorganiche provenienti dall'atmosfera, dal terreno o dal materiale stesso.

Quando l'evaporazione dell'acqua solvente (favorita dall'aumento di temperatura o dalla diminuzione di umidità relativa dell'aria) fa aumentare la concentrazione delle sostanze saline presenti, queste tenderanno a solidificare, generalmente sotto forma di cristalli.

Analogamente all'effetto prodotto dal ghiaccio, i cristalli che si formano all'interno dei pori, si accrescono esercitando una pressione di cristallizzazione sulle pareti dei capillari.

La *cristallizzazione salina*, si può manifestare sotto forma di *efflorescenza*, quan-

do si produce sulla superficie di evaporazione, e questa coincide con la reale superficie esterna del materiale o struttura da cui l'acqua evapora e *subflorescenza*, quando la superficie di evaporazione, e di conseguenza la zona di cristallizzazione, si situano all'interno del materiale.

Il microclima

L'insieme delle variazioni di temperatura dell'aria, dell'umidità relativa, della temperatura superficiale del materiale, della radiazione incidente e dell'intensità del vento definiscono il microclima del manufatto, ovvero quell'insieme di fattori e leggi che regolano il degrado di tipo fisico e chimico del materiale stesso.

La presenza di acqua allo stato liquido sulle superfici dei materiali porosi che, come già detto, dà origine a fenomeni di gelività e cristallizzazione salina, è generalmente dovuta a processi di condensazione del vapore acqueo.

Il fenomeno della **condensazione** si verifica quando il vapore d'acqua in condizioni di massima concentrazione possibile viene a contatto con una superficie più fredda, che abbia cioè una temperatura pari o inferiore alla Temperatura di Rugiada [6] [7].

L'acqua in fase liquida favorisce reazioni di tipo chimico che comportano non solo il degrado del materiale ma anche l'inglobamento delle particelle sospese negli strati di neoformazione.

Le alte umidità relative dell'aria soprattutto se permangono per tempi più lunghi favoriscono inoltre l'insorgere e la crescita di attività biologica sulle superfici lapidee, con conseguente danno per le superfici stesse.

1.1.2. Processi antropici: l'inquinamento atmosferico

I fattori termogravimetrici produrrebbero danni esclusivamente di natura meccanica, se si sviluppasse in un'atmosfera priva di sostanze inquinanti.

Essi rappresentano inoltre il mezzo attraverso il quale le sostanze aggressive contenute nell'atmosfera entrano in contatto e reagiscono chimicamente con i materiali.

1.1.2.1. Le deposizioni

Gli inquinanti atmosferici possono raggiungere le superfici sostanzialmente per *via umida* o per *via secca* [8].

Deposizione per via umida

La deposizione umida comprende l'incorporazione degli inquinanti nelle nubi, nella pioggia, nella neve e il suo successivo trasferimento al suolo con le precipitazioni.

Il processo di deposizione umida può essere visto come l'insieme di due fenomeni principali:

- **rain out**: rappresenta l'inglobamento delle sostanze entro le goccioline all'interno di una nube e successiva ricaduta sotto forma di precipitazione;
- **wash out**: rappresenta il dilavamento, al di sotto della nube, delle sostanze sospese in aria, da parte di pioggia, nebbia, brina.

In genere si possono distinguere differenti meccanismi di inglobamento che portano all'acidificazione della nube:

- a) rimozione di particelle e gas per nucleazione: la nube si forma per condensazione del vapore acqueo, in condizioni di saturazione o sovrasaturazione dell'ambiente, su particelle (nuclei);
- b) rimozione di gas e particelle per incorporazione: le gocce di acqua durante la loro vita in nube assorbono gli inquinanti;
- c) reazioni chimiche: sostanze di diversa natura nella fase liquida dispersa possono interagire per dare origine ad altri composti.

La capacità di rimozione delle sostanze inquinanti dall'atmosfera dipende dalle dimensioni delle gocce e dalla loro velocità ed è funzione della superficie specifica delle gocce stesse (quelle grosse assorbono al massimo concentrazioni di 10 ppm di inquinanti mentre quelle più fini assorbono più di 60 ppm).

L'acidità delle piogge, come verrà descritto successivamente, è causata soprattutto dall'anidride carbonica (CO₂), dagli ossidi di azoto NO_x (NO e NO₂) e di zolfo (SO_x) immessi nell'atmosfera in seguito a processi di combustione.

Deposizione secca

La deposizione per via secca avviene generalmente con un processo più lento ma più continuo di quello che caratterizza le deposizioni umide; è quell'insieme di fenomeni che comporta l'accumulo di particelle aerodisperse su superfici solide. Gli inquinanti si trovano sotto forma di gas o aerosols e si depositano sulla pietra per effetto della diffusione molecolare browniana, per fenomeni di turbolenza, per termoforesi, per effetto Stefan o per gravità.

Diffusione molecolare browniana e fenomeni di turbolenza:

Il movimento casuale ed irregolare di tipo browniano riguarda le particelle microscopiche (< 0.1mm) ed è provocato dal continuo bombardamento che esse subiscono da parte delle molecole del mezzo in cui si trovano. In seguito a questo movimento continuo e disordinato, le particelle si urtano tra di loro o colpiscono le superfici dalle quali possono essere catturate. La deposizione ed il trasporto di queste particelle per diffusione browniana è influenzata anche dalle turbolenze dell'aria e dalle condizioni di umidità e rugosità della superficie lapidea.

Termoforesi

La termoforesi interessa le particelle di dimensioni comprese tra 0.1 e 1mm e si manifesta quando tra la superficie e l'aria circostante esiste un gradiente termico e in particolare se la pietra è più fredda dell'aria. Questo fenomeno è dovuto al fatto che i movimenti browniani casuali e irregolari diventano direzionati verso la parte fredda poiché gli urti sono più energetici dalla parte dell'aria calda.

Flusso idrodinamico di Stefan

E' un processo associato al fenomeno della condensazione e riguarda sia le particelle di dimensioni inferiori al micron che quelle molto più grandi. Quando su una superficie lapidea si forma della condensa, ossia quando si sottrae del vapore acqueo all'aria circostante, si crea in prossimità della pietra, un flusso di aria umida che tende a far risalire la pressione parziale del vapore acqueo. Questo flusso idrodinamico viene definito flusso di Stefan e ha la particolarità di aumentare notevolmente la deposizione dei vari inquinanti atmosferici.

Gravità

Tale deposizione si verifica soprattutto in prossimità di superfici orizzontali e per particelle con dimensioni piuttosto grandi, ossia con raggio superiore ai 2 mm e rappresenta la sedimentazione di particelle più grandi e delle polveri sotto l'azione del loro stesso peso. L'efficacia di questo processo si manifesta in condizioni di aria calma, quando la velocità di sedimentazione è proporzionale al raggio della particella.

Meccanismi di adesione delle particelle

Le forze di adesione che si sviluppano tra inquinante e superficie lapidea possono essere di differente natura e dipendere dalle dimensioni e dalla forma delle particelle e dalle condizioni della superficie del manufatto, cioè dalla sua natura chimica, dalla rugosità e dal fatto che sia bagnata o meno.

I materiali caratterizzati da superfici rugose possono catturare piccole particelle all'interno delle cavità superficiali, mentre i materiali con superfici lisce catturano più facilmente particelle grandi.

Le forze di adesione possono essere quindi:

- *di natura elettrostatica*: le cariche elettrostatiche possono essere localizzate sia su particelle sospese che sulle superfici. Le forze elettriche si esercitano quando due corpi hanno cariche opposte o quando le particelle o la superficie sono cariche elettricamente e quindi in grado di indurre sull'altro delle cariche. L'attrazione di Coulomb fra un corpo carico e uno con carica indotta opposta è un meccanismo di cattura molto comune

- *forze di Van der Waals*: forze intermolecolari generate dall'interazione dipolare tra due molecole. Il momento dipolare permanente o istantaneo di una data molecola può provocare un nuovo dipolo su un'altra molecola e creare così una forza di attrazione tra le due

- *forze di adesione capillari*: sono quelle dovute alla presenza di un film liquido che ricopre la superficie dei manufatti. Quando una particella tocca una superficie bagnata, il film liquido aderisce a questa e le particelle vengono così catturate. Questo fenomeno (detto anche di "capillarità") è comune a tutti i materiali umidi, ossia ricoperti da un monostrato o da alcuni strati molecolari di acqua liquida.

Il fenomeno conseguente alla deposizione di particelle di origine naturale o antropogenica è detto "sporcamento". Le particelle depositate causano effetti ottici differenti in funzione delle loro dimensioni, natura e forma e quindi anche diversi livelli di sporcamento.

1.1.2.2. Gli inquinanti atmosferici

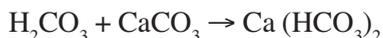
Tra le sostanze inquinanti, quelle considerate maggiormente aggressive per i materiali lapidei sono:

L'anidride carbonica (CO₂); è un componente naturale dell'atmosfera e non è generalmente considerata un inquinante nel senso stretto ma un gas climatizzante.

L'attività degradativa della CO₂ si manifesta quando, reagendo con l'acqua presente in atmosfera, dà origine ad una soluzione di acido carbonico (H₂CO₃) secondo la seguente reazione:



L'acido carbonico reagisce con il carbonato di calcio (CaCO_3), che è la componente fondamentale dei materiali lapidei a matrice carbonica

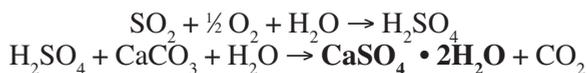


e la reazione porta alla formazione del bicarbonato di calcio ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) altamente solubile, con conseguente dissoluzione della matrice carbonatica costituita.

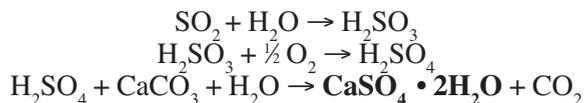
I composti dello zolfo; lo zolfo è un elemento relativamente abbondante e nell'atmosfera è presente principalmente come anidride solforosa (SO_2), acido solfidrico (H_2S) e solfati ($\text{SO}_4^{=}$) presenti negli aerosol.

Le principali sorgenti di emissione dello zolfo sono i processi di combustione che riguardano i combustibili solidi e liquidi fossili (carbone e petrolio) ed i processi di fusione di minerali non ferrosi, in cui il rame dà il maggior contributo seguito da piombo e zinco. In tutti questi processi lo zolfo, contenuto come impurezza o come solfuri, viene ossidato ad SO_2 . La presenza del biossido di zolfo nell'atmosfera è la causa principale dei processi di solfatazione che interessano principalmente le superfici dei materiali lapidei e bronzei e che porta alla degradazione ed alla parziale perdita del materiale superficiale dell'opera.

Le reazioni che caratterizzano il meccanismo della solfatazione nel caso dei manufatti lapidei, possono essere schematizzate nel seguente modo:



oppure



L'interazione tra acido solforico (H_2SO_4) e carbonato di calcio, come mostrato nelle reazioni riportate, porta alla formazione di solfato di calcio biidrato, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gesso) facilmente dilavabile dalle piogge.

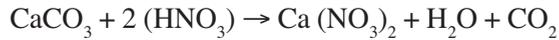
L'azione negativa del gesso sulla pietra lapidea è soprattutto determinata dal suo diffondersi, penetrare e cristallizzare all'interno dei pori del materiale, causandone la disgregazione. Il gesso depositato sulla superficie inoltre, provoca la formazione di dure croste gessose, che, inglobando particellati neri e pigmentati [9], producono non soltanto un effetto deturpante, ma sotto-superficiale.

Ossidi di azoto (NO_x); sono tutti i composti tra l'azoto e l'ossigeno nei vari stati di ossidazione; questi si formano nei processi di combustione ad alte temperature. In generale gli ossidi di azoto si ossidano nell'atmosfera ad acido nitrico (HNO_3) che esplica la sua azione corrosiva depositandosi sulle superfici dei materiali [10].

Il meccanismo più probabile per la formazione dell'acido nitrico è l'ossidazione del

biossido di azoto (NO_2) in triossido di azoto (NO_3) in presenza di ozono (O_3) (generato, a sua volta, per dissociazione fotolitica di NO_2 in presenza di O_2):

L'acido nitrico esercita un'azione corrosiva sui materiali calcarei e sui silicati aggrigibili a pH acidi, secondo la seguente reazione:



I nitrati che si formano possono avere un effetto disgregante sui materiali, legato a meccanismi di migrazione e cristallizzazione.

Il particolato atmosferico ricopre un ruolo fondamentale nei processi di degrado dei materiali lapidei, in particolare, rappresenta la principale causa dell'annerimento delle superfici esposte all'aperto.

Le Polveri Sospese Totali (PST) sono un insieme eterogeneo di particelle solide e liquide che restano in sospensione nell'aria a causa delle ridotte dimensioni, che variano da pochi nanometri a qualche micrometro. Tali particelle possono essere **primarie**, se vengono emesse come tali dalle sorgenti naturali ed antropiche e **secondarie**, se si originano da una serie di reazioni chimiche e fisiche in atmosfera. Del particolato atmosferico si distinguono diverse frazioni, in particolare il PM_{10} caratterizzato da particelle di diametro aerodinamico inferiore a $10\mu\text{m}$; il $\text{PM}_{2,5}$ con particelle di diametro aerodinamico inferiore a $2.5\mu\text{m}$; il PM_1 costituito da particelle di diametro aerodinamico inferiore a $1\mu\text{m}$.

Tra le specie che costituiscono il particolato si ricordano: gli *ioni inorganici*, provenienti da aerosol secondario fine e costituiti per esempio da NO_3^- (nitrato), NH_4^+ (ammonio) e SO_4^{2-} (solfato), la *componente cristallina*, la *componente carboniosa*, composta da carbonio organico ed elementare e gli *aerosol marini*.

Il particolato sospeso è costituito anche dalla *componente biologica* caratterizzata da particelle biologiche vitali e non vitali che depositandosi sul substrato lo arricchiscono di nutrienti e contaminanti.

Gli ioni inorganici

L'ossidazione di ossidi di azoto (NO_x) e di anidride solforosa (SO_2) è la principale fonte di particolato secondario perché porta alla formazione di specie condensabili (acido solforico e acido nitrico) che tendono a reagire con composti basici come l'ammoniaca (NH_3) producendo dei sali (come il nitrato e il solfato d'ammonio).

La componente cristallina

La componente cristallina è principalmente costituita da *carbonati* e *silicati*; le particelle generate da erosione o sospensione del terreno ne sono molto ricche.

La componente carboniosa

La componente carboniosa delle particelle è costituita da carbonio elementare (EC), e molecole organiche (OC). Questi composti sono presenti in grande quantità nelle polveri atmosferiche, specialmente in quelle di origine antropica. Il *carbonio elementare* (EC) si presenta in forma amorfa o come grafite: quest'ultima è la componente in grado di assorbire la radiazione solare che si trova più abbondantemente nel particolato.

Il *carbonio organico* (OC) deriva soprattutto dall'ossidazione di prodotti di combustione, quali i VOCs (Volatile Organic Compounds) e dalla loro successiva condensazione, dissoluzione in fase acquosa, adsorbimento (soprattutto su particelle di EC) o assorbimento.

Le particelle carboniose (Figura 1) sono particelle sferiche di dimensione variabile da meno di 1 a 10 μm , spesso con presenza di zolfo, vanadio e nichel, prodotte in maggioranza dai processi di combustione dei combustibili fossili. Esse sono contenute prevalentemente nella frazione fine del particolato atmosferico (PM_{10}) e sono presenti in concentrazioni elevate nelle aree urbane; sono state spesso ritrovate quali componenti delle **croste nere** che ricoprono i monumenti.



Figura 1: Particelle carboniose (per gentile concessione della dott.ssa C. Sabbioni ISAC- Bologna)

Aerosol marino

Gli insediamenti urbani sul mare o in vicinanza di una linea costiera possono risentire degli effetti dell'aerosol marino.

I principali elementi che costituiscono l'aerosol marino sono sodio (Na), cloro (Cl), calcio (Ca) e zolfo (S), mentre le forme cristalline più spesso riscontrate sono cloruro di sodio (NaCl), cloruro di potassio (KCl), e solfato di calcio (CaSO_4). La formazione di inquinanti atmosferici del tipo Na_2SO_4

(solfato di sodio) sembra essere dovuta proprio a reazioni tra cloruro di sodio (NaCl) di origine marina e acido solforico (H_2SO_4) di origine antropogenica.

La componente biologica

Le particelle biologiche vitali sono costituite da elementi unicellulari o da piccoli aggregati di cellule, da forme vegetative, stadi di resistenza o di riproduzione. Nell'aria le forme vegetative vitali sono in genere rare, perché poco resistenti alle radiazioni ultraviolette emesse dalla luce solare, alla disidratazione ed agli sbalzi termici; le forme di resistenza e di riproduzione sono invece frequenti e la loro concentrazione varia in funzione del contesto ambientale, delle condizioni meteorologiche, del periodo stagionale e del microclima [11], [12], [13].

Le particelle biologiche comprendono anche forme di diffusione non più vitali e frammenti di vegetali e di animali; il loro ruolo nel degrado delle superfici è riconducibile non solo allo 'sporcamento' ma anche ad un arricchimento di sostanze organiche che influenza quindi la diversità di biodeteriogeni in grado di svilupparsi su materiali lapidei, di natura inorganica.

La suscettibilità al degrado biologico di un manufatto dipende, quindi, oltre che dalle caratteristiche del substrato anche dallo stato di vitalità del particolato e dalle condizioni microambientali presenti nel sito. È noto infatti che le forme di diffusione di microrganismi e organismi, depositandosi sulle superfici dei materiali, possono svilupparsi e colonizzarle qualora vi siano condizioni idonee alla crescita [14].

La deposizione di particolato sulle superfici delle opere di interesse storico- artistico

non costituisce un semplice fenomeno di assorbimento sulla superficie, in quanto le polveri vengono spesso cementate in un processo fisico-chimico che include la deposizione di un velo d'acqua e reazioni chimiche fra il materiale e gli acidi contenuti in questa soluzione corrosiva, divenendo così parte integrante del materiale; tali reazioni oltre che avvenire in superficie possono anche interessare strati più profondi del materiale.

Le croste nere

Come già detto, le superfici di edifici situati in ambienti urbani in cui è presente un'atmosfera inquinata, sono destinate a ricoprirsi di depositi scuri (di colore grigio o nero) che possono assumere forme e spessori diversi. Tali depositi, che si presentano sotto forma di incrostazioni eterogenee vengono chiamate *croste nere* (Figure 2a, 2b).

Il componente principale delle croste nere è il gesso presente sotto forma di cristalli aghiformi con crescita perpendicolare alla superficie di alterazione [15]. Infatti, la trasformazione della calcite in gesso e la formazione di nuovi cristalli provocano tensioni all'interno della struttura causando decoesionamenti e distacchi di grossi frammenti di calcare.

Inglobati nel gesso sono comunque presenti particelle di varia natura come particolato atmosferico, polline, ossalati, sostanze bituminose e carboniose (responsabili della colorazione grigio-nerastra), frammenti di calcite di origine primaria o derivati da dissoluzione di carbonato di calcio (CaCO_3) e successiva riprecipitazione, cristalli di quarzo e felspati.

In alcuni casi dove alla crosta nera si sono sommati prodotti di deiezione di uccelli sono stati identificati dei fosfati di calcio e di potassio.

Le croste nere, in particolar modo se presenti su paramenti calcarei, possono rigonfiarsi o produrre esfoliazioni e scagliature; inoltre col tempo tendono ad ispessirsi, ad indurirsi sempre più ed a divenire meno porose accentuando così la diversità di comportamento meccanico e termico con la pietra sottostante.

Il ruolo del microclima nel meccanismo di genesi della crosta nera è rilevante: condizioni di elevata umidità relativa e di frequente gelività sono fattori che incrementano la frequenza di formazione di tali depositi compatti.

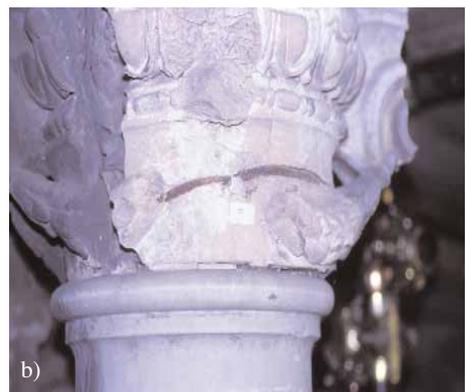


Figura 2: Palazzo Rivaldi a Roma: esempio di croste nere: a) Frontone del Ninfeo b) capitello parzialmente pulito

1.2. Fonti di emissioni delle sostanze inquinanti

Le sostanze che sono in grado di deteriorare un'opera possono provenire ed essere emesse da fonti diverse, in particolare [16]:

- **processi di combustione** in ambito industriale e domestico che generano inquinanti aeriformi quali ossido di carbonio (CO), biossido di zolfo (SO₂), idrocarburi, aldeidi, ceneri composte da cloruro di sodio e di magnesio (NaCl e MgCl₂), particelle carboniose, ecc.
- **traffico veicolare** (produzione di ossidi di carbonio, azoto e zolfo, particolato, polveri provenienti dall'usura di manti stradali, di pneumatici ed idrocarburi incombusti)
- **lavorazione dei manufatti** in processi industriali e combustioni dei rifiuti che immettono nell'atmosfera vapori di solventi organici, anidride solforica, acido cloridrico, ossidi di azoto, idrocarburi incombusti e particolato.

Analizzando gli andamenti degli ossidi di azoto (NO_x), degli ossidi di zolfo (SO_x), del particolato (PM₁₀), notiamo come si sia avuta una sensibile riduzione delle emissioni nel periodo che va dal 1990 al 2003, rispettivamente del 36, 72 e 29%.

Per quel che riguarda l'emissione di CO₂ si è registrato un incremento del 10%, a causa del consistente aumento del settore energetico e dei trasporti che compensa ampiamente l'abbattimento dovuto al cambiamento di uso del suolo e delle foreste. I settori che influenzano maggiormente le emissioni complessive dei quattro inquinanti analizzati sono i trasporti e la combustione nei settori energetici e nell'industria di trasformazione. Ogni inquinante ha le sue peculiarità ed i suoi pesi, non consentendo un discorso generico di sintesi.

In figura 3 vediamo a titolo di esempio rappresentata la situazione delle emissioni nazionali di NO_x nel 1990 e nel 2003 suddivisa per settori. Oltre la metà delle emissioni è dovuta al settore dei trasporti e la sua riduzione nel tempo ha consentito di abbattere le emissioni complessive. Il taglio di 284 Gg in questo settore ha rappresentato circa il 41% del calo delle emissioni complessive che in tredici anni è stato di 696 Gg. L'altro settore che ha inciso profondamente, per circa il 45% su questo calo è quello della combustione nel settore energetico.

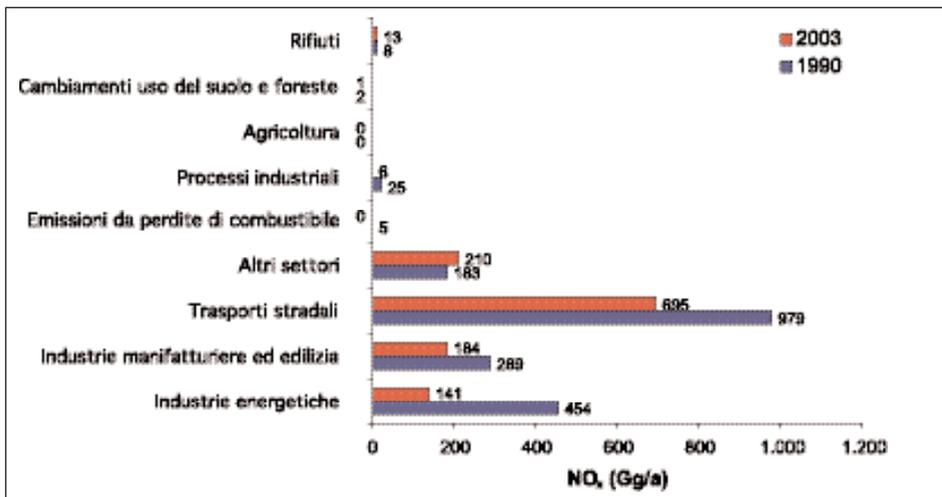


Figura 3: Distribuzione delle emissioni di NO_x in Italia nel 1990 e nel 2003 suddiviso per settore classificazione IPCC

Fonte: APAT

Dalla figura 4 si rileva che la riduzione di 1288 Gg di SO_2 complessive è da imputare quasi interamente, circa l'86%, ai settori energetico, dell'industria manifatturiera ed edile e al settore dei trasporti. Ogni singolo settore ha almeno dimezzato le sue emissioni nel periodo considerato. I tre settori menzionati in precedenza pesano per circa un 83% sulle emissioni complessive, e quindi una loro diminuzione incide in maniera consistente sulle emissioni complessive.

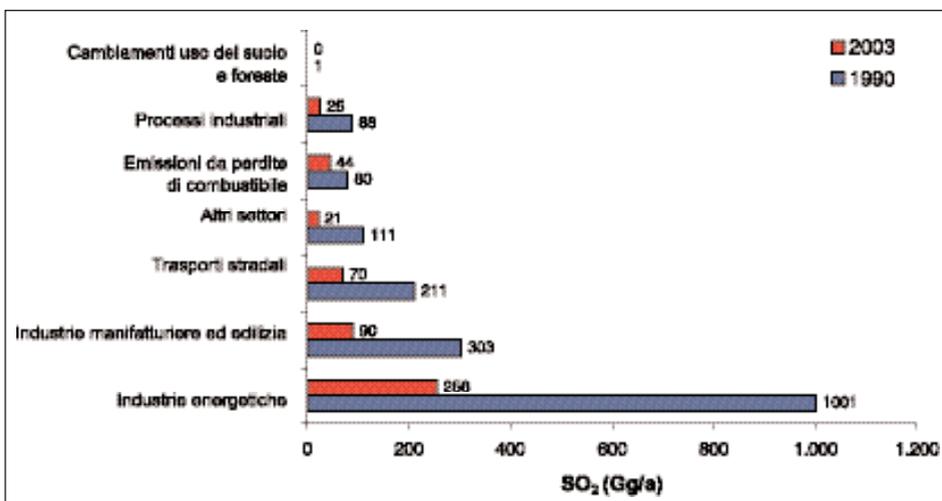


Figura 4: Distribuzione delle emissioni di SO_2 in Italia nel 1990 e nel 2003 suddiviso per settore classificazione IPCC

Fonte: APAT

In figura 5 viene esplicitato l'andamento del PM_{10} , nei due anni di riferimento. L'abbattimento delle emissioni complessive, circa 69 kt, ha trovato il contributo di tutti i settori ad eccezione di quello residenziale e terziario, per il riscaldamento degli ambienti, che ha visto aumentare le emissioni di un 33%. La metà dell'abbattimento complessivo è da attribuirsi al settore energetico, che in tredici anni ha ridotto di 37kt le sue emissioni, passando dai 44kt del 1990 ai 7,6 del 2003. Un'ottima performance è stata ottenuta anche dal settore dei trasporti che passa dalle 98kt del 1990 alle 84 del 2003. Questa sua riduzione è importante per il peso che copre questo inquinante sulle emissioni complessive. Occorre notare come circa 2/3 delle emissioni da trasporti sia da imputare al trasporto su strada e in maniera particolare ai veicoli che utilizzano un carburante diesel (circa 40Kt).

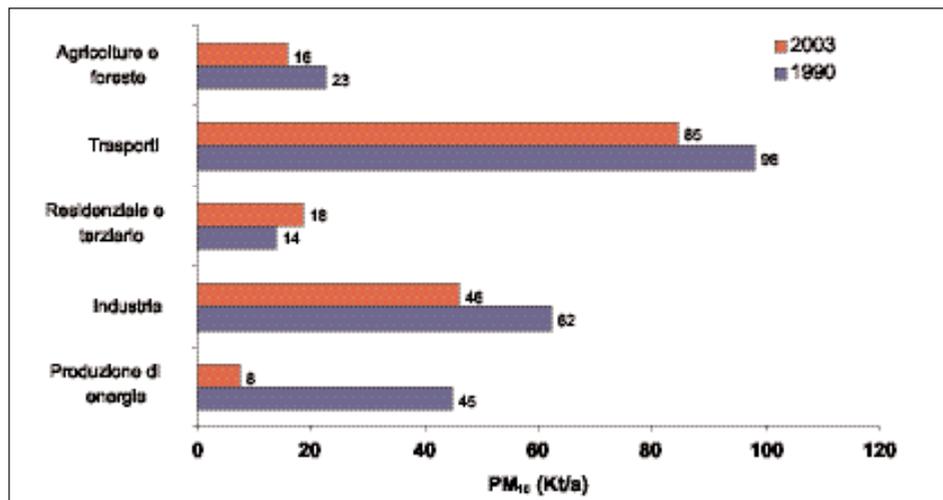


Figura 5: Distribuzione delle emissioni di PM_{10} in Italia nel 1990 e nel 2003 suddiviso per settore classificazione SNAP 97

Fonte: APAT

In figura 6 si vede come l'aumento delle emissioni complessive di anidride carbonica sia dovuto al forte aumento del settore dei trasporti e del settore energetico che hanno incrementato di circa 50Tg le loro emissioni nel periodo. Questi due settori sono responsabili di circa il 71% delle emissioni complessive di CO_2 e quindi una loro variazione si ripercuote in maniera consistente sul totale. Gli aumenti delle emissioni di questi due settori sono stati mitigati dall'aumento dell'abbattimento del settore dei cambiamenti del suolo e delle foreste con riduzioni che passano dai circa 60 Tg agli 81 Tg del 2003.

Le altre riduzioni settoriali sono state percentualmente elevate ma di basso peso assoluto.

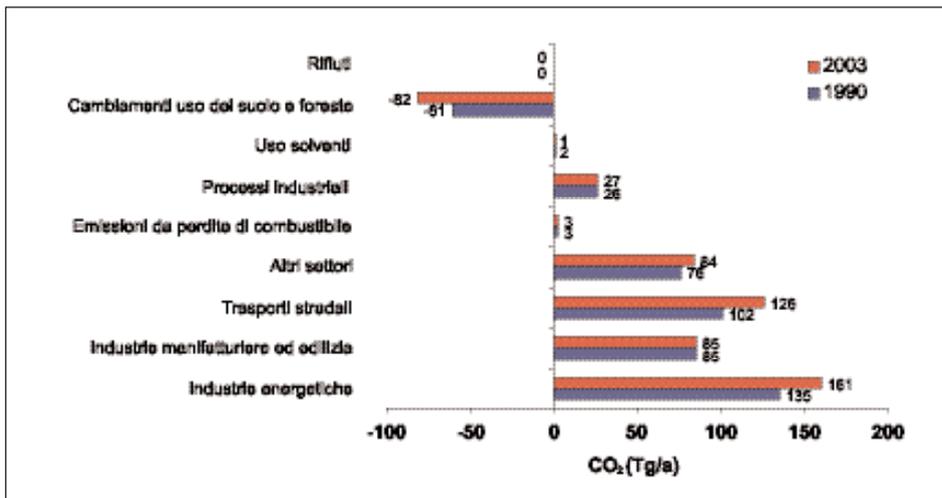


Figura 6: Distribuzione delle emissioni di CO₂ in Italia nel 1990 e nel 2003 suddiviso per settore classificazione IPCC
Fonte: APAT

1.3. Azione ed effetti degli inquinanti sulle opere d'arte

Un manufatto, a differenza di un sistema biologico che spesso è in grado di modificare l'habitat in suo favore o magari di spostarsi, non è dotato di meccanismi di smaltimento o di eliminazione delle sostanze inquinanti con le quali viene a contatto. Per tale ragione in un manufatto si assiste in breve tempo all'accumulo di tali sostanze.

Le alterazioni osservate dovute ai fattori ambientali (primo fra tutti la presenza di inquinanti) sono state descritte nella Carta del Rischio del Patrimonio Culturale (per i dettagli vedere APPENDICE 2).

Le principali forme di degrado del materiale lapideo sono:

- l'*erosione* cioè la perdita di materiale lapideo
- l'*annerimento* (o sporcamento) determinato dal deposito delle particelle carboniose sulla superficie del monumento
- lo *stress fisico* (determinato da fattori climatici e microclimatici)



Erosione

L'azione dei fattori ambientali quali pioggia, vento, sole ecc, unitamente agli inquinanti presenti nell'atmosfera sono i responsabili della perdita e dell'allontanamento di materiale lapideo dalla superficie del monumento; questo fenomeno viene definito come *erosione* (Figura 7).

Figura 7: Parete muraria esposta all'aperto: esempio di erosione

Indice di erosione

Così come è stato definito dalla Carta del Rischio la perdita di materiale di un'opera d'arte ($\mu\text{m}/\text{anno}$), nell'unità di tempo, si quantifica attraverso l'utilizzo della **formula di Lipfert** che l'autore assume valida per un pH della pioggia compreso tra 3 e 5 [17].

Successivamente, nell'ambito della convenzione di Ginevra sull'inquinamento transfrontaliero, sono state introdotte ulteriori funzioni di danno per definire l'erosione. Il lavoro del gruppo ICP Materials ha prodotto uno studio approfondito in tale senso su materiali di differente natura (per i dettagli vedere APPENDICE 1).

La formula di Lipfert, di seguito riportata, ha permesso una valutazione dell'influenza dei singoli fattori sull'effetto della perdita di materiale, calcareo; tra questi infatti quello maggiormente incidente è risultato essere le componenti acide disciolte nella pioggia, seguita dalla deposizione di zolfo.

$$P_m = 18,8 + 0,016H^+R + 0,18[V_{ds}(SO_2) + V_{dN}(HNO_3)]$$

dove i parametri hanno i seguenti significati:

P_m = perdita di materiale nell'unità di tempo ($\mu\text{m}/\text{anno}$)

R = quantità di pioggia (mm/anno)

H^+ = disponibilità di ioni idrogeno ($\text{nmol.}/\text{cm}^3$)

V_{ds} = velocità di deposizione di biossido di zolfo (cm/s)

(SO_2) = concentrazione del biossido di zolfo in aria ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

V_{dN} = velocità di deposizione di acido nitrico (cm/s)

(HNO_3) = concentrazione di acido nitrico in aria ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Per i comuni la cui distanza dal mare sia inferiore ai 5 Km va aggiunto il fattore *effetto costa*, che tiene conto della presenza dell'aerosol marino in tali siti.

L'indice di erosione (I_{erosione}), viene derivato dalla somma di tre differenti effetti:

- effetto del dilavamento (potere solubilizzante della pioggia)
- effetto dell'inquinamento (per inquinanti acidi)
- effetto costa (per aerosol marino)

Annerimento

Le particelle carboniose prodotte durante i processi di combustione depositandosi sulla superficie del manufatto, sono responsabili dello sporcamento del materiale lapideo osservato in special modo nelle aree urbane (Figura 8).



Figura 8: Annerimento (foto fornite dalla dott.ssa M.Laurenzi Tabasso, consulente ICR)

Indice di annerimento

Per la misura dell'annerimento ad oggi è disponibile un indicatore che tiene conto dell'effetto della deposizione del particolato sospeso.

Il modello utilizzato per la valutazione dell'indice di annerimento si basa su una stima delle emissioni di particolato a livello comunale mediante un modello a box. La concentrazione di PST di un'area è rappresentata dalla seguente relazione:

$$C_PST_i = \frac{E_PST_i \times X_i}{U_i \times H} \quad [1]$$

dove:

- C_PST_i è la concentrazione di particolato sospeso totale da determinare in µg/m³
- X_i è l'estensione orizzontale standardizzata per il comune *i* in metri, così calcolata:

$$X_i = \sqrt{SUP_HA_i \cdot 10.000} \quad SUP_HA_i \quad (\text{superficie municipale in ettari})$$

- E_PST_i particolato sospeso totale emesso per superficie municipale in ettari dalle sorgenti di sostanze inquinanti del comune *i*, in µg/m²/sec.
- U_i è il valore medio dell'intensità del vento per il comune *i*, calcolato mediando i valori mensili nell'arco di un anno, ed espresso in m/sec.;
- H è lo spessore medio dello strato di mescolamento, intorno a 550 m, in riferimento ad una scala di diffusione circoscritta, e ad un'area urbana.

Tale relazione presenta dei limiti: la concentrazione di PST stima tutta la concentrazione di particolato, non separando dalle altre particelle, le particelle carboniose, responsabili del fenomeno di annerimento.

Inoltre le concentrazioni di particolato calcolate dalla formula 1 sono ottenute in modo indiretto dalle emissioni delle diverse sorgenti territoriali; la concentrazio-

ne del particolato è ottenuta spalmando i dati di emissione sull' area comunale, pertanto non rappresenta il valore reale del particolato bensì una sua approssimazione. Con questo modello non è possibile la differenziazione di aree a maggiore rischio di annerimento né si può dare una valutazione delle effettive concentrazioni caratteristiche dell'area in cui si trova il singolo monumento.

Nel progetto Carta del Rischio questa difficoltà è stata parzialmente superata utilizzando una formulazione che, considerando i siti delle centraline come capisaldi di una rete di riferimento, ha derivato un valore specifico approssimato di riferimento, in relazione alla localizzazione di ogni Bene, consentendo la valutazione degli indici di pericolosità per ognuno di essi e, conseguentemente all'incrocio con i valori della loro Vulnerabilità, la valutazione del Rischio locale [vedere APPENDICE 2].

Si può comunque asserire che l'*indice di annerimento* è genericamente funzione della concentrazione del Particellato Sospeso Totale e della sua velocità di deposizione.

$$I_{\text{annerimento}} = f(\text{PST vel. Dep.})$$

Premesso che i due fenomeni correlati agli indicatori di erosione ed annerimento sono distinti ed indipendenti, ai fini dell' applicazione della metodologia statistica sviluppata per il Calcolo del Rischio, è stato necessario definire un unico indicatore di pericolosità ambientale, ottenuto considerando che nel processo di degrado l'annerimento e l'erosione contribuiscono con pesi differenti.

La pericolosità totale da danno chimico sarà quindi rappresentata da un indice complessivo:

$$I_{\text{TOT}} = K1 I_{\text{EROSIONE}} + K2 I_{\text{ANNERIMENTO}}$$

Lo stress fisico

Un attento studio dei processi di degrado non può trascurare, come già detto, i fattori associati alla porosità e alla struttura dei materiali, in grado di influire sulle interazioni termiche e igrometriche fra il materiale e l'ambiente circostante, con conseguenti danni fisici.

Di tali fattori si è cercato di tenere conto mediante il terzo indice, l'*indice di stress fisico*; attualmente non si dispone di un modello sistematicamente formulato e scientificamente testato, pertanto si è provveduto alla definizione di una base teorica sulla quale stabilire una sperimentazione che ne permetta la formulazione.

Indice di stress fisico

I parametri principali da considerare nel caso della valutazione di questo indice sono:

- 1) "tempo di inumidimento" valutabile come periodo annuo in cui l'umidità relativa è superiore all'80%
- 2) la frequenza di oscillazione della temperatura ambiente attorno a 0°C
- 3) gelività del materiale

Per quanto riguarda questo indice è stato possibile solo definire le grandezze misurabili, non essendo finora disponibili i dati statisticamente utili.

Ai tre parametri considerati, si ritiene di dover affiancare un nuovo indicatore, non presente nella Carta del Rischio, che tiene conto dell'effetto degli agenti "biodeteriogeni" sul monumento: **la contaminazione biologica**.

Le forme di diffusione e propagazione di batteri, funghi, alghe, licheni, briofite e piante possono depositarsi sui materiali e in determinate condizioni climatiche e microclimatiche, possono dare luogo alla loro colonizzazione.

I fattori che condizionano la possibile colonizzazione delle superfici e di conseguenza il danno alle opere sono numerosi e connessi alla natura e stato di conservazione delle superfici oltre che ai parametri ambientali chimici e fisici. E' quindi molto complesso stabilire una correlazione diretta tra la quantità di specie biologiche aerodisperse e il danno, si può mettere in relazione l'inquinamento da biodeteriogeni con la contaminazione delle superfici e valutare il potenziale rischio di degrado biologico sui materiali.

2. STUDIO SPERIMENTALE PER LA DETERMINAZIONE DEL DANNO SUBITO DALLE OPERE D'ARTE ESPOSTE ALL'APERTO

L'obiettivo della collaborazione tra l'APAT e l'ICR è stato quello di mettere a punto e di validare le funzioni di danno disponibili da utilizzare per il calcolo delle concentrazioni massime accettabili di polvere sospesa e formulare, se possibile, nuovi algoritmi relativamente alla contaminazione biologica e allo stress fisico.

A tale scopo sono state organizzate campagne di monitoraggio, in due siti scelti sul territorio italiano: a Milano presso la Pinacoteca di Brera¹ (Figura Brera 9,10,11,12), in una zona centrale della città ma a traffico limitato, e a Roma presso l'Istituto Superiore di Sanità² situato in una zona ad alto traffico autoveicolare (Figura Roma 13, 14). Le campagne di monitoraggio si sono basate sull'esposizione di provini di materiale lapideo di neoformazione, sui quali sono state eseguite, nell'arco di un anno, analisi di tipo chimico, fisico e biologico [17].

¹ Si ringrazia, per la collaborazione, il personale della Pinacoteca di Brera e in particolare la Dott.ssa V. Maderna

² Si ringraziano per la gentile collaborazione, il Dott. G. Viviano e il dott. M. Ferdinandi del "Laboratorio di Igiene Ambientale" presso l'Istituto Superiore di Sanità di Roma.

I SITI

Milano



Figura 9



Figura 10



Figura 11



Figura 12

Roma



Figura 13



Figura 14

2.1. La sperimentazione e le indagini

In ciascuno dei due siti, sono stati esposti campioni di marmo di Carrara (Figura 15), di dimensioni 5x5x2 cm e di forme differenti, sui quali sono state eseguite analisi chimiche, fisiche e biologiche per la caratterizzazione del degrado subito dai ma-

teriali esposti, in funzione del tempo. I provini sono stati posizionati su espositori con inclinazione di 45°, orientati a nord- nordovest.

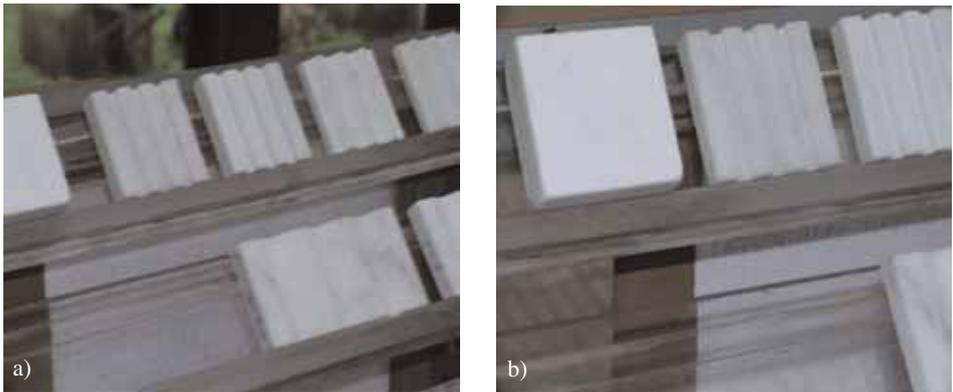


Figura 15: Campioni di marmo di Carrara esposti

La metodologia per la fase sperimentale ha previsto le seguenti indagini ed analisi:

- valutazione ottica-colorimetrica dell'andamento dello "sporcamento" superficiale
- misura di temperature superficiali
- misura di temperature e umidità relativa dell'aria
- analisi in cromatografia ionica (C.I.) per la determinazione dei sali solubili depositati e di reazione
- analisi di spettroscopia all'infrarosso per la caratterizzazione del particolato depositato (FTIR)
- misura della rugosità superficiale
- dosaggio dell'adenosintrifosfato (ATP)
- analisi colturali per la ricerca della microflora eterotrofa

Per la misura dell'andamento dello sporco in funzione del tempo è stata utilizzata lo *strumento per il calcolo dell'indice di annerimento* (Figura 16).



Figura 16: Strumentazione per il calcolo dell'indice di annerimento

La strumentazione è in grado di misurare automaticamente il progressivo decremento di brillantezza (Y, misura della percentuale di bianco) in funzione del tempo, delle superfici di campioni esposti alle deposizioni atmosferiche [18].

I campioni utilizzati per questo tipo di indagine sono rotondi e di diametro di 3 cm e dello stesso materiale dei campioni precedenti.

I risultati emersi dalle sperimentazioni effettuate con questa apparecchiatura indicano che la misura colorimetrica

della brillantezza di campioni esposti alla deposizione di Particolato Sospeso Totale (PST) dà luogo a decrementi pressoché lineari della brillantezza rispetto al tempo, per un periodo medio di alcuni mesi.

Alle misure della velocità di sporcamento sono state affiancate misure della temperatura in aria, dell'umidità relativa e della temperatura superficiale dei provini per valutare l'influenza dei fattori climatici e microclimatici sulla deposizione del particolato. Tali misure sono state effettuate mediante sensori posizionati sugli espositori (Figura 17).

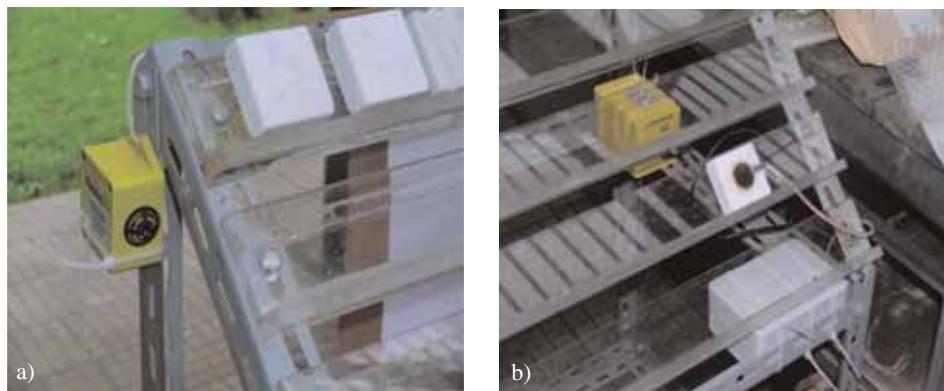


Figura 17: sensori a) per la misura della Temperatura e dell'umidità relativa dell'aria b) sensori per la misura della Temperatura superficiale del materiale

A tempi prefissati, sul particolato depositato, sono state effettuate analisi chimiche mediante cromatografia ionica (C.I.), per la determinazione dei sali solubili e analisi in spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR) per la determinazione anche della componente organica presente.

L'azione erosiva del particolato deposto per via secca è stata valutata attraverso misure di rugosità delle superfici dei provini esposti.

Per la descrizione dell'indice di contaminazione biologica sono state effettuate analisi che consistono nel prelievo di un campione superficiale di sedimento sul quale viene dosata la quantità di adenosintrifosfato (ATP), che permette la determinazione della quantità microbica vitale totale, e della microflora eterotrofa (batteri e funghi) presenti sulla superficie del provino.

2.2. Andamento della Brillanza

Le misure di Brillanza sono state eseguite due volte al giorno (alle 8 e alle 20).

Nelle figure 18 e 19 viene riportato l'andamento della brillantezza (calcolata facendo la media per le due misure giornaliere su 15 campioni esposti) rispettivamente nel sito di Milano da febbraio 2004 a febbraio 2005 e a Roma nel periodo che va da dicembre 2003 a febbraio 2005 .

Le tabelle 1 e 2 riportano i valori (ottenuti facendo la media sui 15 provini) della Brillanza iniziale e finale rispettivamente per Milano e Roma.

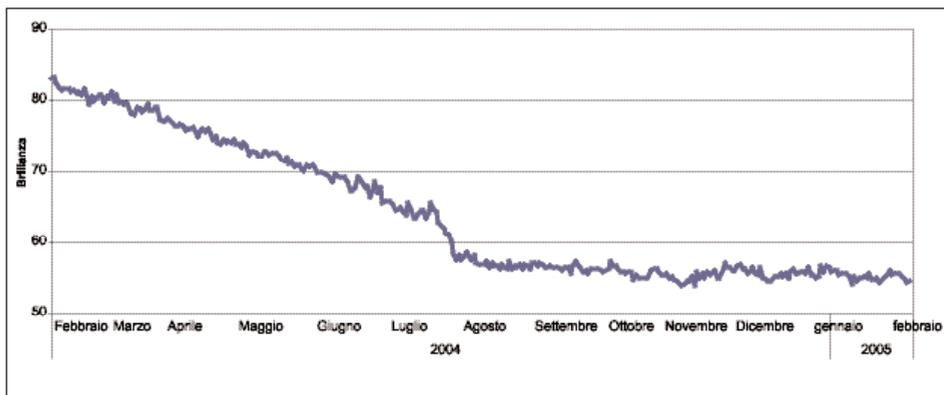


Figura 18: Brillanza media dei campioni nel sito di Brera a Milano nel periodo Febbraio 2004 – Febbraio 2005

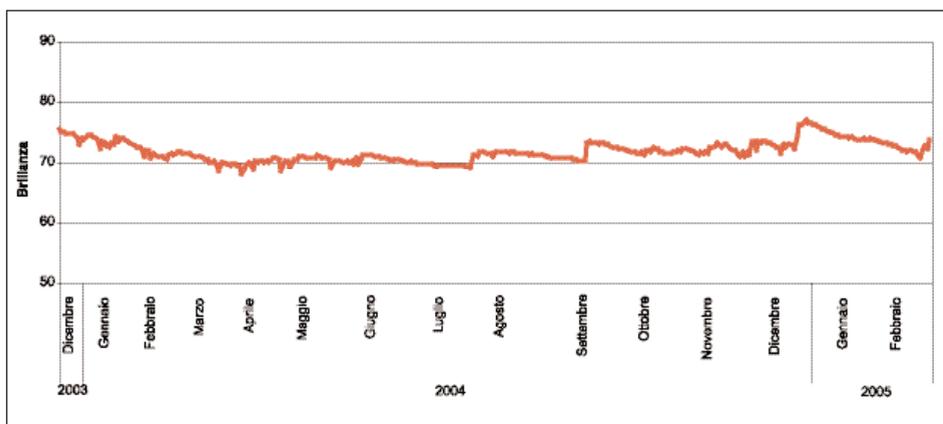


Figure 19: Brillanza media dei campioni nel sito dell'Istituto Superiore di Sanità a Roma nel periodo Dicembre 2003 – Febbraio 2005

	Milano	Roma
Y iniziale	82,7	75,1
Y finale	54,2	73,5
$\Delta Y \%$	34,5	2,1

Tabella 1: Diminuzione Percentuale media di Brillanza dei campioni a Milano e Roma

Dai dati rilevati si osserva che a Milano il decremento della brillantezza è lineare i primi 5 mesi mentre dopo agosto il valore della brillantezza si stabilizza; dopo 12 mesi si ha una diminuzione della brillantezza di circa il 34 %.

A Roma invece l'andamento non è risultato lineare e nell'arco di 14 mesi si è ve-

rificata una diminuzione di circa il 2%; questo fenomeno è probabilmente da attribuire, non tanto ad una minore deposizione del particolato, ma alla presenza di particolato di colore chiaro e all'instaurarsi di particolari condizioni microclimatiche locali che possono aver causato fenomeni di bagnamento delle superfici.

I dati di variazione di brillantezza registrati dallo strumento per il calcolo dell'indice di annerimento sono stati correlati con le concentrazioni di PM_{10} provenienti dalle centraline poste nelle adiacenze dei siti di studio.

In figura 20 e 21 sono visibili gli andamenti medi giornalieri dei periodi analizzati nei due siti. Sia per la centralina di Roma che per quella di Milano l'andamento è nel corridoio tra i 20 e i 60 $\mu g^2/m^3$ con alcuni valori che superano i 60 nei primi mesi del 2004.

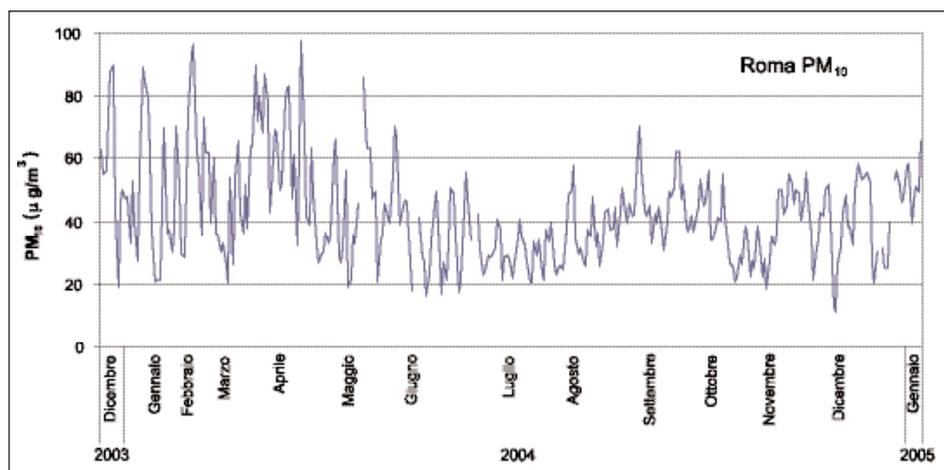


Figura 20: Andamento medio giornaliero del PM_{10} a Roma da dicembre 2003 a gennaio 2005
Fonte: APAT

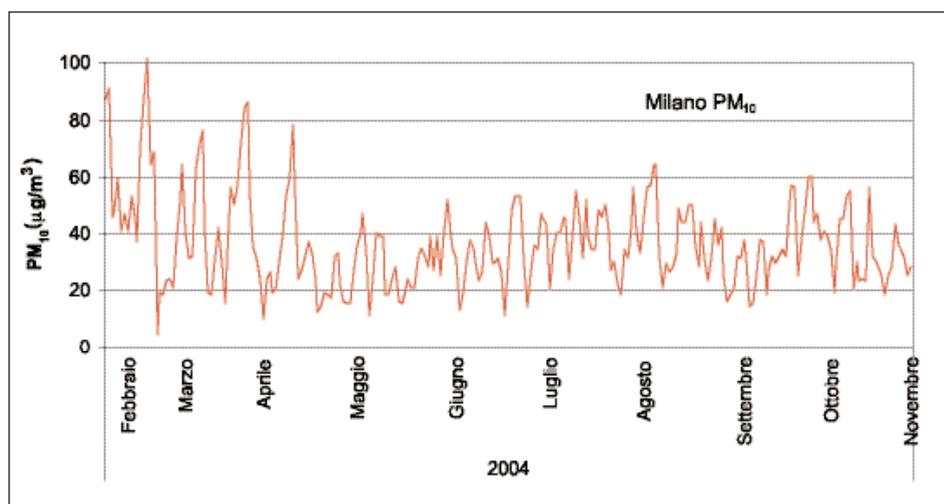


Figura 21: Andamento medio giornaliero del PM_{10} a Milano da febbraio 2004 a febbraio 2005
Fonte: APAT

Dall'inventario delle emissioni provinciali si evidenzia una sensibile riduzione dal 1990 al 2000, per entrambe le province analizzate (figura 22). La diminuzione delle emissioni nella provincia romana passa dal -4% tra il 1990 e il 1995 al -44% nel periodo che va dal 2000 al 1995. Invece le diminuzioni della provincia milanese sono rispettivamente del 14 e 36%. Inoltre le emissioni della provincia milanese è sempre inferiore a quella della provincia romana dai circa 3800Mg del 1995 ai 1500 del 2000.

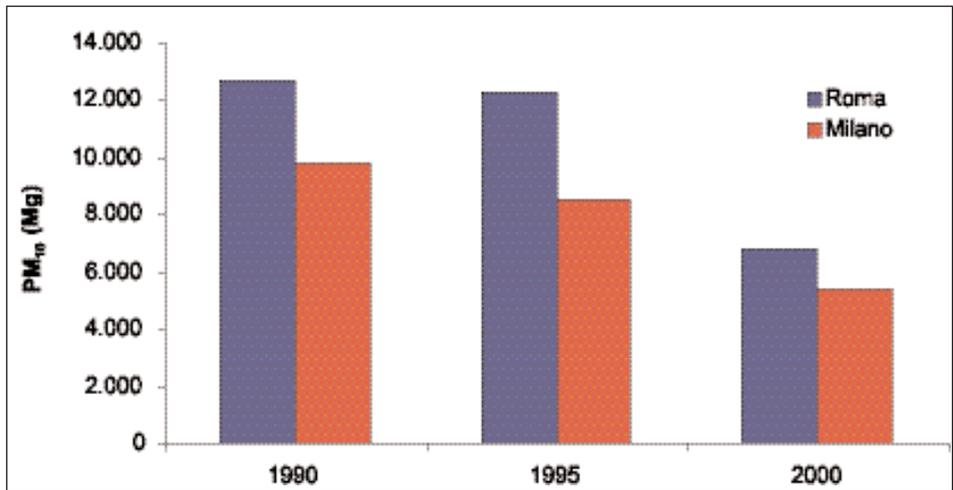


Figura 22: Andamento medio annuale delle emissioni di PM_{10} a Roma e Milano nei tre anni 1990, 1995 e 2000

Fonte: APAT

Nonostante i dati disponibili ad oggi siano limitati ad un anno, è ragionevole, data l'elevata rappresentatività di questi ultimi, pensare di poter estendere la retta di regressione ed i risultati anche ad una situazione più avanzata nel tempo. Nelle figure 23 e 24 si possono quindi osservare gli andamenti della brillantezza e della funzione cumulata dell'inquinante PM_{10} (si considera il PM_{10} e non il PST perché il pieno contiene una maggiore percentuale di prodotti carboniosi). La funzione cumulata viene calcolata al fine di considerare l'accumulo del particolato in maniera progressiva tenendo memoria delle sue evoluzioni precedenti. Questo è possibile poiché l'aumento del contenuto di PM_{10} depositato sulla superficie marmorea non subisce diminuzione nel tempo essendo l'ambiente preso in considerazione tale da isolare eventi climatici alteranti come pioggia o vento.

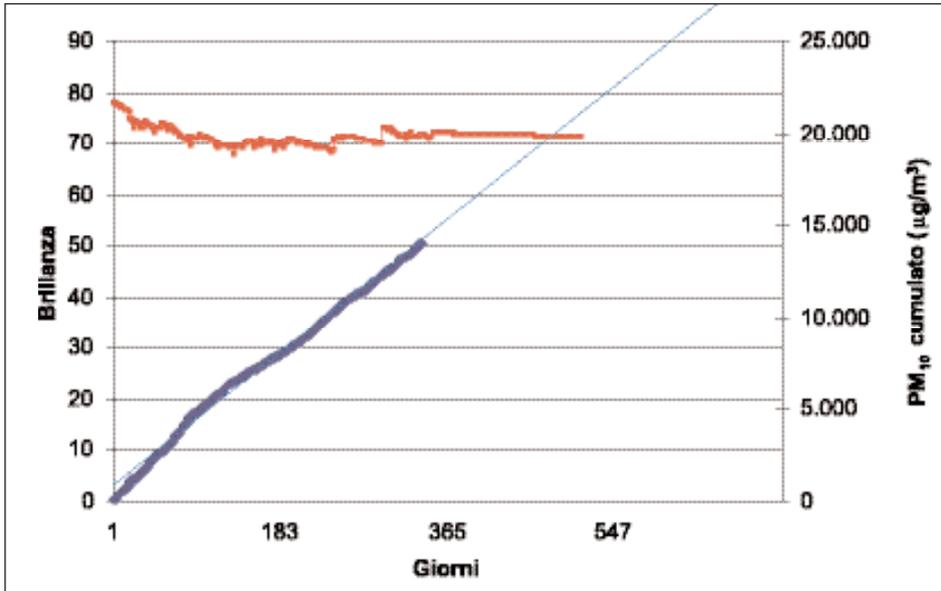


Figura 23: Confronto Brillanza e funzione cumulata del PM₁₀ – Roma Periodo Dicembre 2003 – Febbraio 2005
 Fonte: APAT, ICR

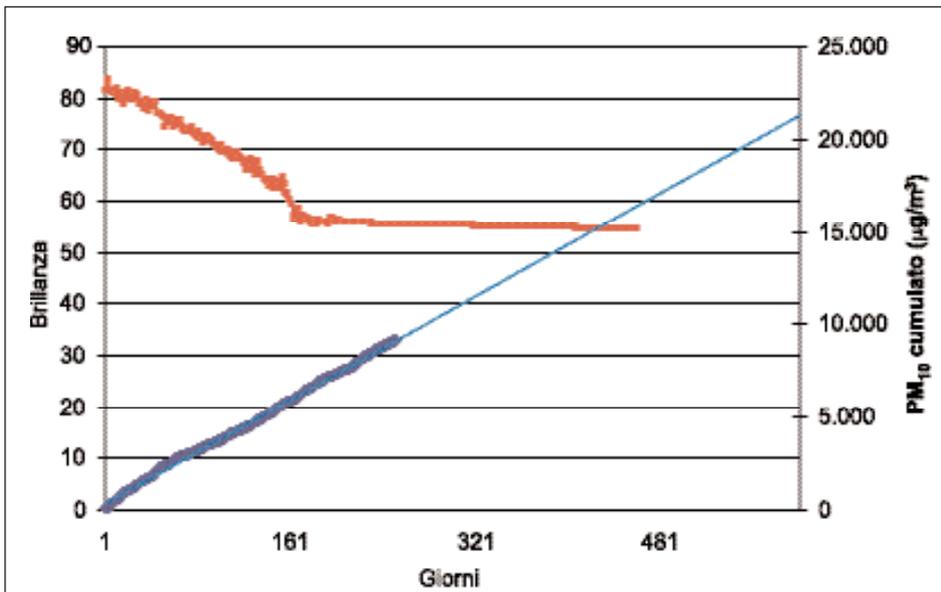


Figura 24: Confronto Brillanza e funzione cumulata del PM₁₀ – Milano Periodo Febbraio 2004 – Febbraio 2005
 Fonte: APAT, ICR

L'analisi comparata tra variazione di brillantezza e funzione cumulata del PM_{10} a Milano, ha evidenziato una buona correlazione tra concentrazione del PM_{10} in aria e l'annerimento.

A Roma invece tale correlazione non sembra essere soddisfacente.

2.3, Composizione della componente organica e inorganica

Le analisi eseguite al fine di individuare la componente organica ed inorganica del particolato deposto sono state effettuate a tre mesi e a un anno dall'esposizione in entrambi i siti. Le tecniche utilizzate sono state la Cromatografia Ionica³ per la determinazione delle specie solubili presenti nel particolato deposto e la spettrofotometria Infrarossa a Trasformata di Fourier (FTIR)⁴ per la definizione della componente organica.

La presenza di specie solubili può essere dovuta alla disaggregazione chimica o biologica dei materiali costitutivi o alla deposizione in via umida o secca degli inquinanti; la loro determinazione costituisce un termine di valutazione dell'influenza di sollecitazioni di tipo chimico-fisico sul degrado del manufatto.

Nella figura 25 sono riportati le concentrazioni delle specie ioniche (in $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) rilevate nei due siti ad un anno dall'esposizione. Gli ioni presenti nei campioni raccolti sono: cloruri (Cl^-), nitrati (NO_3^-), solfati (SO_4^{2-}), ossalati ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), sodio

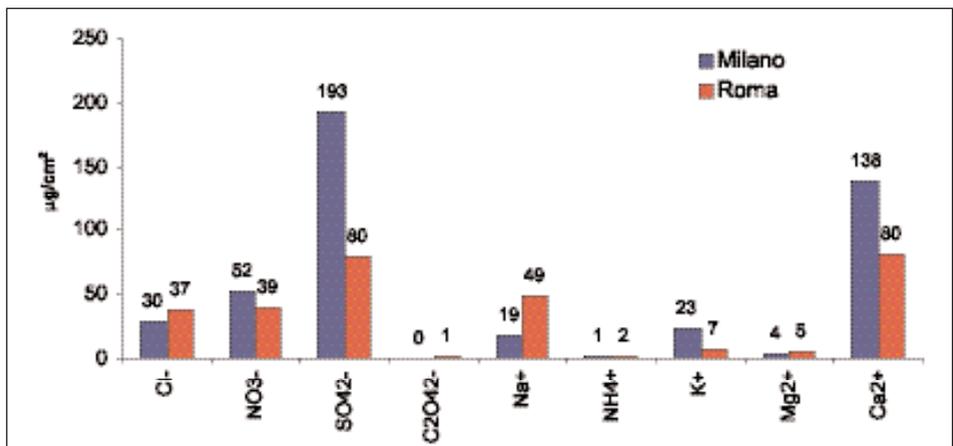


Figura 25: Confronto concentrazioni delle specie ioniche a Milano e a Roma

Fonte: Laboratorio di Chimica dell'ICR

³ La Cromatografia Ionica è un'indagine analitica che viene effettuata su un estratto acquoso del campione da analizzare e permette la determinazione qualitativa e quantitativa di sostanze inorganiche e organiche. L'analisi fornisce un *Cromatogramma*, cioè un tracciato che descrive l'andamento del segnale in funzione del tempo. Il tracciato che si ottiene per ciascuna sostanza sciolta in soluzione è un *picco cromatografico*; l'area sottesa dal picco è proporzionale alla concentrazione della sostanza individuata. Lo strumento utilizzato nella presente sperimentazione è un cromatografo ionico Dionex DX 100.

⁴ L'assorbimento della radiazione infrarossa, da parte delle sostanze, comporta una variazione degli stati vibrazionali molecolari delle sostanze stesse. La spettroscopia infrarossa è una tecnica che permette di caratterizzare una sostanza dal punto di vista qualitativo, attraverso la misura dell'energia assorbita dalle molecole nel passaggio tra stati vibrazionali diversi. La tecnica della trasformata di Fourier permette di trasformare, per mezzo di un interferometro, la radiazione IR policromatica emessa dalla sorgente, istante per istante per la medesima intensità, in un interferogramma che viene ritrasformato, con un'operazione matematica, la cosiddetta trasformata di Fourier, in uno spettro. Tale spettro permette di costruire un grafico nel quale si correla la lunghezza d'onda (o la frequenza o il numero d'onda) di una radiazione alla quantità di questa che è stata assorbita da una molecola. Gli spettri FT/IR acquisiti nella presente sperimentazione sono stati registrati con uno strumento Nicolet 510 P FT/IR e i dati acquisiti in trasmittanza nel range $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

(Na⁺), ammonio (NH₄⁺), potassio (K⁺), magnesio (Mg²⁺), calcio (Ca²⁺).

A Milano le analisi cromatografiche evidenziano in particolare la presenza degli ioni solfato e calcio che costituiscono il gesso.

A Roma invece, è stata registrata la presenza, a distanza di un anno, di solfati (in concentrazioni inferiori rispetto a quelle calcolate a Milano), di calcio e cloruri e ioni sodio, questi ultimi caratteristici dell'aerosol marino presente a causa della vicinanza dal mare [19]. Nel sito di Roma è stata rilevata anche una bassa concentrazione di ioni ossalato (C₂O₄²⁻ = 0,9 µg/cm²) del tutto assenti a Milano.

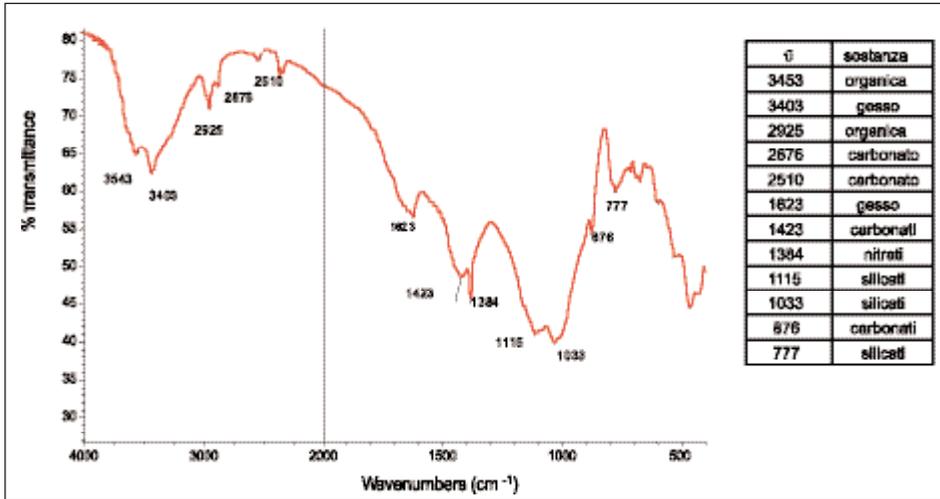


Figura 26: Spettro FTIR del particolato depositato a Milano

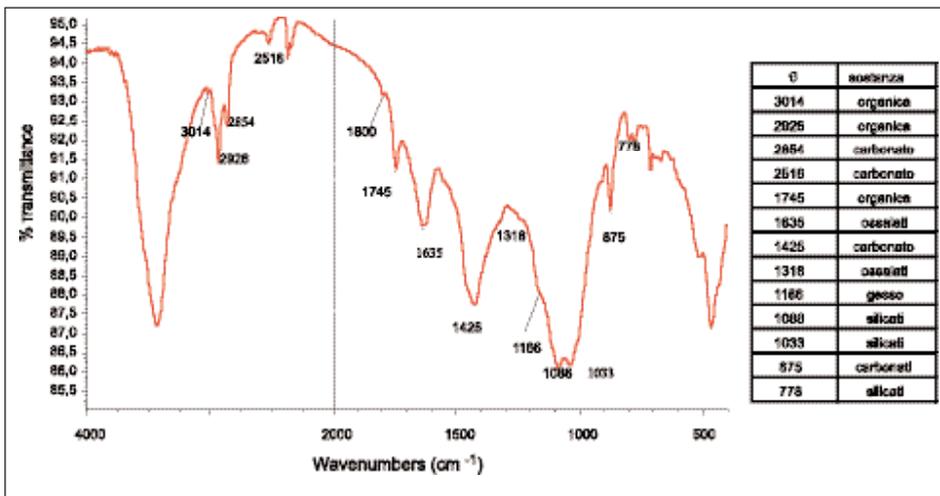


Figura 27: Spettro FTIR del particolato depositato a Roma

Tali risultati sono stati confermati con la tecnica all'infrarosso che evidenzia anche la presenza, in entrambi i siti, di sostanze di natura silicatica e di natura organica. Negli spettri mostrati (Figura 26 e Figura 27), la trasmittanza viene riportata in funzione dei numeri d'onda della radiazione assorbita ($\bar{\nu}$ in cm⁻¹) e nelle tabelle

sottostanti sono indicate le attribuzioni delle bande di assorbimento. Nello spettro FTIR non sono stati rilevati i nitrati presenti invece nei risultati della cromatografia ionica; ciò probabilmente è dovuto al fatto che la banda di assorbimento relativa ai nitrati è nascosta da quella dei carbonati più intensa. Non è stato possibile identificare, in modo particolareggiato, la natura delle sostanze organiche individuate tramite FTIR; con tutta probabilità si tratta di composti organici incombusti presenti in atmosfera.

2.4. Misure microclimatiche

L'obiettivo delle misure microclimatiche è stato quello di caratterizzare i siti di Roma e Milano e confrontarli tra loro per valutare un eventuale differente livello di rischio dei due siti in termini di annerimento e degrado biologico in funzione delle loro caratteristiche climatiche e di concentrazione di inquinanti in aria. Le analisi sono state condotte in prossimità dei campioni esposti nei due siti per individuare in particolare quando le condizioni di rischio in termini di condensazione superficiale e nei micropori o di alte umidità relative, sia come valore assoluto che di tempo di permanenza su tali valori elevati, potessero verificarsi nel corso di un anno.

Nelle figure 28 e 29 sono riportati rispettivamente il confronto delle temperature medie mensili dell'aria e superficiali dei campioni nei due siti.

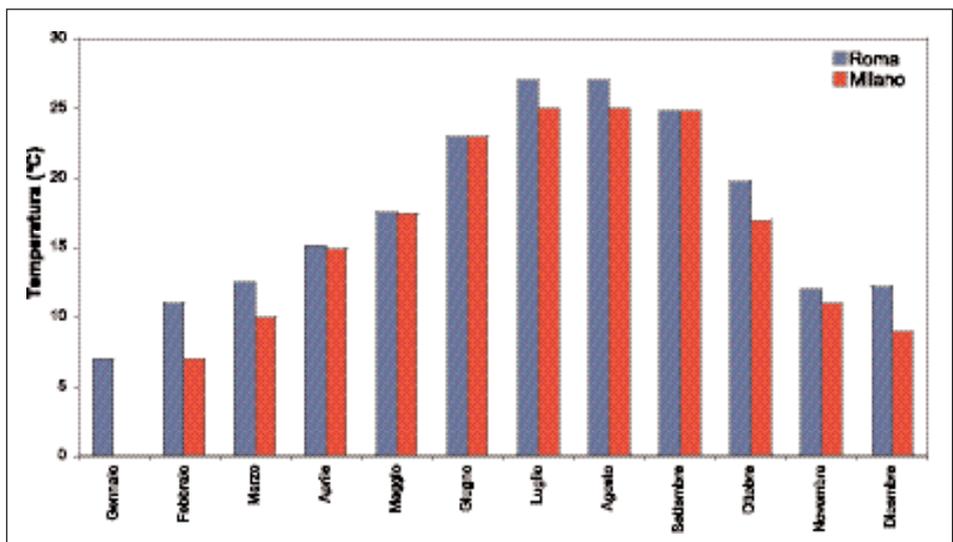


Figura 28: Confronto temperature dell'aria nei due siti di Roma e Milano nel 2004
Fonte: CNR

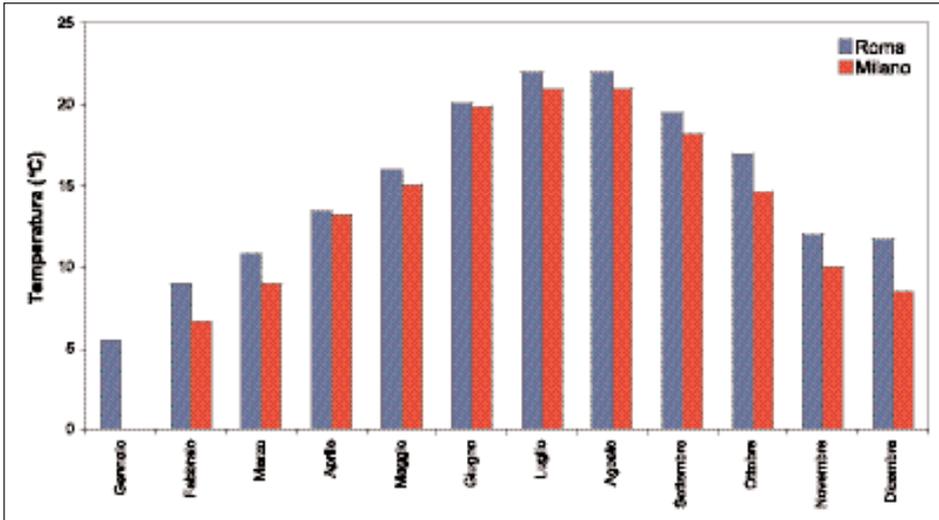


Figura 29: Confronto temperature superficiali nei due siti di Roma e Milano nel 2004
 Fonte: CNR

Sia per Roma che per Milano le temperature dell'aria e le temperature superficiali hanno subito i tipici cicli giornalieri e stagionali legati ai fattori climatici locali e alla stagionalità annuale.

Dai grafici relativi ai confronti tra i due siti, si osserva che le temperature medie mensili sia dell'aria che superficiali a Roma sono sempre superiori rispetto a Milano e che le maggiori differenze si osservano nei mesi invernali.

Nella figura 30 è invece riportato il confronto tra le umidità relative medie mensili nelle due città.

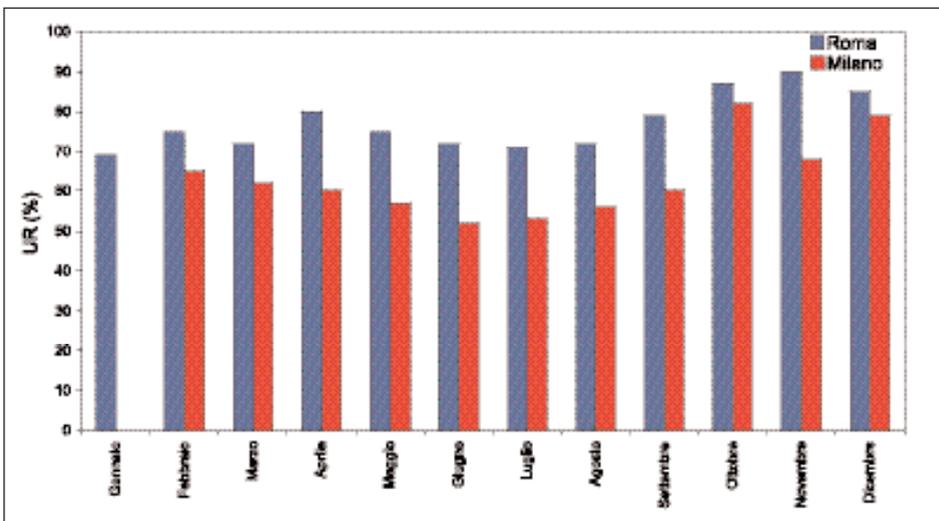


Figura 30: Confronto umidità relative medie mensili a Roma e Milano
 Fonte: CNR

Come per le temperature, anche le umidità relative di Roma e di Milano hanno subito i classici cicli giornalieri e stagionali; osservando il grafico relativo ai confronti tra i due siti, si osserva che le umidità relative medie mensili si mantengono a Roma sempre su valori superiori rispetto a Milano. Roma risulta quindi una città decisamente più umida oltre che più calda di Milano.

Nella figura 31 è presentato il confronto tra gli eventi percentuali di condensa che hanno interessato le due città durante il periodo di studio.

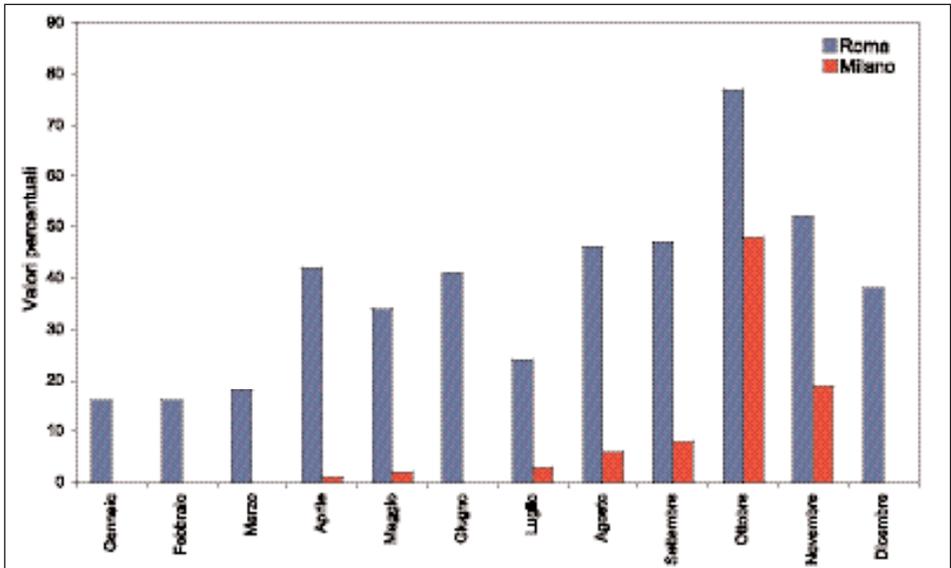


Figura 31: Confronto tra gli eventi di condensa a Roma e a Milano

Fonte: CNR

La città di Roma presenta un numero notevolmente superiore di eventi di condensa superficiale rispetto alla città di Milano. Ciò significa che nonostante il più elevato livello termico della capitale, la superiore concentrazione di vapore presente mediamente in aria a Roma, favorisce in modo più sensibile il fenomeno della condensazione.

Ciò viene confermato anche dalle ulteriori elaborazioni del “time of wetness” (% tempo in cui l’Umidità Relativa è maggiore dell’80%) che risulta essere, in tutti i mesi, più elevato a Roma rispetto a Milano (fig.32).

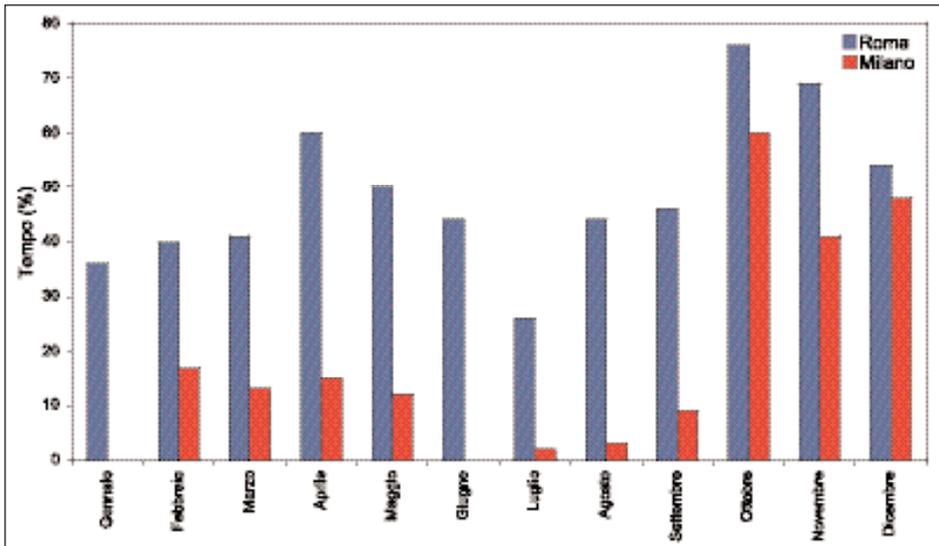


Figura 32: Il time of wetness (%)
Fonte: CNR

Dai risultati ottenuti con le misure microclimatiche, si deduce che Roma è caratterizzata da un maggiore numero di eventi di condensa rispetto a Milano. Roma risulterebbe quindi maggiormente soggetta alla deposizione di sostanze inquinanti e alla colonizzazione delle superfici lapidee da parte dei microrganismi.

2.5. Analisi biologiche

Le analisi biologiche sono state realizzate per verificare i livelli di contaminazione delle superfici nel tempo e per verificare se si potesse registrare per questo tipo di inquinanti un effetto accumulo con conseguenti rischi di biodeterioramento. La determinazione quali-quantitativa della contaminazione biologica presente sulle superfici dei materiali lapidei è stata effettuata mediante:

- analisi colturali per la ricerca della microflora eterotrofa (batteri eterotrofi e funghi)
- analisi biochimiche mediante dosaggio dell'ATP (Adenosin trifosfato) per una valutazione della contaminazione microbica totale

La scelta delle indagini da eseguire è stata dettata dalla considerazione che i microrganismi eterotrofi sono quelli maggiormente diffusi nell'aria mentre il dosaggio dell'ATP permette di determinare tutti contaminanti biologici vitali inclusi quelli non determinabili con le analisi colturali.

A Roma le analisi sono state condotte dopo 1 mese dall'inizio dell'esposizione e, successivamente dopo 3, 6, 9 e 18 mesi; a Milano dopo 1, 9 e 14 mesi dall'esposizione.

Nelle tabelle 2 e 3 sono riportati i valori medi della carica microbica eterotrofa coltivabile e la quantità di ATP rilevata sui provini nel sito di Milano.

Tabella 2: Valori medi della carica microbica coltivabile rilevata nel sito di Milano

	1 mese <i>febbraio</i>	9 mesi <i>ottobre</i>	14 mesi <i>aprile</i>
Carica Totale UFC/cm²	3,15 <i>(1,12)</i>	15,00 <i>(3,20)</i>	34,24 <i>(7,56)</i>
Carica fungina UFC/cm²	0,93	12,96	33,61
Carica batterica UFC/cm²	2,22	2,04	1,16

Tabella 3: Valori medi della quantità di ATP microbico rilevato sui provini di Milano

	1 mese <i>gennaio</i>	9 mesi <i>settembre</i>	14 mesi <i>aprile</i>
ATP(pg/cm²)	6 <i>(1,8)</i>	18 <i>(3,1)</i>	19,1 <i>(3,7)</i>

La figura 33 riporta il confronto tra gli andamenti della carica microbica e della concentrazione di ATP.

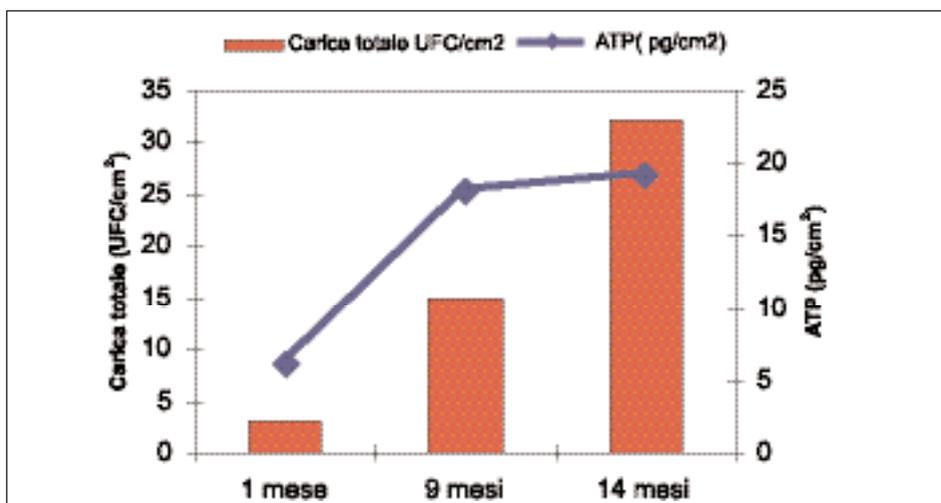


Figura 33: Milano - Confronto tra gli andamenti della carica microbica e della concentrazione di ATP.

Fonte: Laboratorio di Biologia dell'ICR

I risultati delle indagini sui provini esposti a Milano hanno messo in luce che nel corso della sperimentazione si è registrato un incremento della quantità di contaminanti biologici vitali depositati sulle superfici, anche se livelli di contaminazione si sono mantenuti piuttosto bassi.

Nelle tabelle 4 e 5 sono riportati i valori medi della carica microbica eterotrofa coltivabile e la quantità di ATP rilevata sui provini nel sito di Roma.

Tabella 4: Valori medi della carica microbica coltivabile rilevata nel sito di Roma

	1 mese gennaio	3 mesi marzo	6 mesi giugno	9 mesi settembre	18 mesi aprile
Carica Totale UFC/cm²	2,96 (1,12)	6,48 (1,67)	40,28 (6,61)	10,00 (6,47)	51,30 (13,24)
Carica Fungina UFC/cm²	0,09	0,55	3,15	9,07	49,44
Carica Batterica UFC/cm²	2,87	5,93	37,13	0,93	2,08

I dati ottenuti mostrano un omogeneo incremento nel tempo della contaminazione microbica, ad eccezione di un picco registrato del mese di giugno e dovuto principalmente ad un alto livello della componente batterica dei contaminanti. Tale incremento non trova conferme nei periodi successivi, potrebbe quindi essere legato ad un fenomeno di condensazione che, alle condizioni di temperatura del periodo, ha favorito una localizzata proliferazione batterica.

L'alternanza di condizioni di umidità e secchezza sui provini non ha però permesso il protrarsi del fenomeno nel tempo.

Tabella 5: Valori medi della quantità di ATP microbico rilevato sui provini di Roma

	1 mese gennaio	3 mesi marzo	6 mesi giugno	9 mesi settembre	18 mesi aprile
ATP (pg/cm²)	1,1 (0,1)	7 (2,4)	9,2 (1,5)	4,4 (0,7)	26,3 (0,3)

I risultati relativi al dosaggio dell'ATP confermano, a livello generale, quanto rilevato dalle analisi colturali (fig. 34). La carica microbica subisce un incremento nel tempo anche se, al termine del periodo di esposizione, è da considerarsi complessivamente modesta e non rappresentativa di processi di colonizzazione in atto.

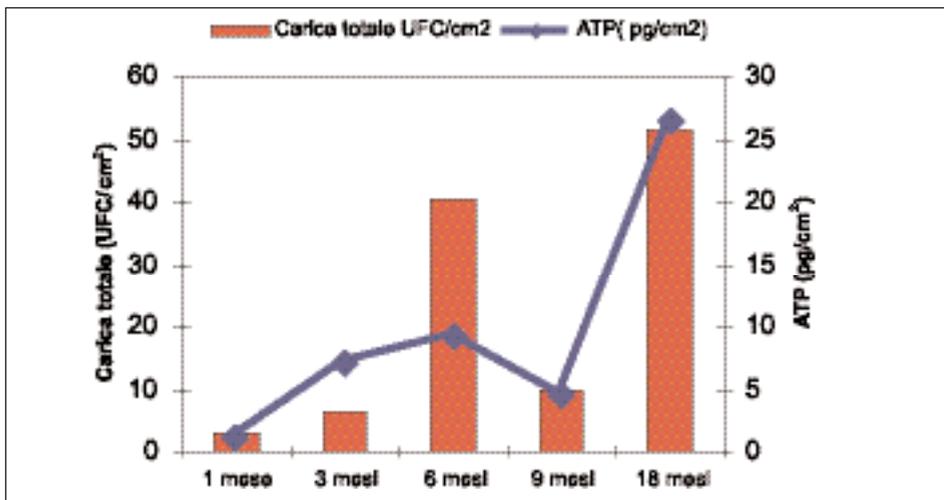


Figura 34: Roma - Confronto tra gli andamenti della carica microbica e della concentrazione di ATP

Fonte: Laboratorio di Biologia dell'ICR

Confrontando i risultati delle analisi condotte nei due siti si osserva, sia a livello quantitativo che qualitativo, un analogo andamento dei livelli di contaminazione biologica delle superfici nel tempo. In particolare è interessante notare un cambiamento nel tipo di contaminanti predominanti: nei primi mesi prevalgono i batteri mentre nel lungo periodo è stata riscontrata una prevalenza di funghi; alla fine della sperimentazione il rapporto percentuale tra funghi e batteri appare pressoché identico a Roma e a Milano (Figura 35).

L'analisi complessiva dei risultati mostra che sulle superfici lapidee di neoesposizione si realizza nel tempo un lieve incremento del deposito di particolato biologico ma nel corso della sperimentazione l'entità della contaminazione e le condizioni microclimatiche non sono state tali da indurre colonizzazioni biologiche con conseguenti fenomeni di degrado. I contaminanti microbici depositati sono soprattutto microfunghi; essi infatti diffondono principalmente tramite spore, cellule in grado di resistere a condizioni ambientali avverse e di rimanere in fase di metabolismo quiescente anche per anni. I batteri invece sono più sensibili agli stress climatici e microclimatici che ne determinano la morte; la loro concentrazione sulle superfici rispecchia la deposizione che si realizza al momento dell'analisi, non subisce quindi sensibili incrementi ma manifesta piccole variazioni nel tempo connesse alle condizioni microambientali del periodo esaminato.

E' necessario nella valutazione dei risultati considerare che le superfici dei manufatti lapidei di interesse storico artistico sono maggiormente favorevoli all'accumulo di particolato ed al ristagno di umidità e quindi, rispetto ai provini di cava, su di esse i livelli di contaminazione a rischio possono essere raggiunti in tempi più brevi a parità di condizioni di esposizione. Comparando i due siti oggetto della sperimentazione, in questa fase sperimentale non si sono evidenziate differenze significative di contaminazione biologica tra Roma e Milano; anche se il maggiore numero di eventi di condensa registrati a Roma farebbe ipotizzare che la capitale sia

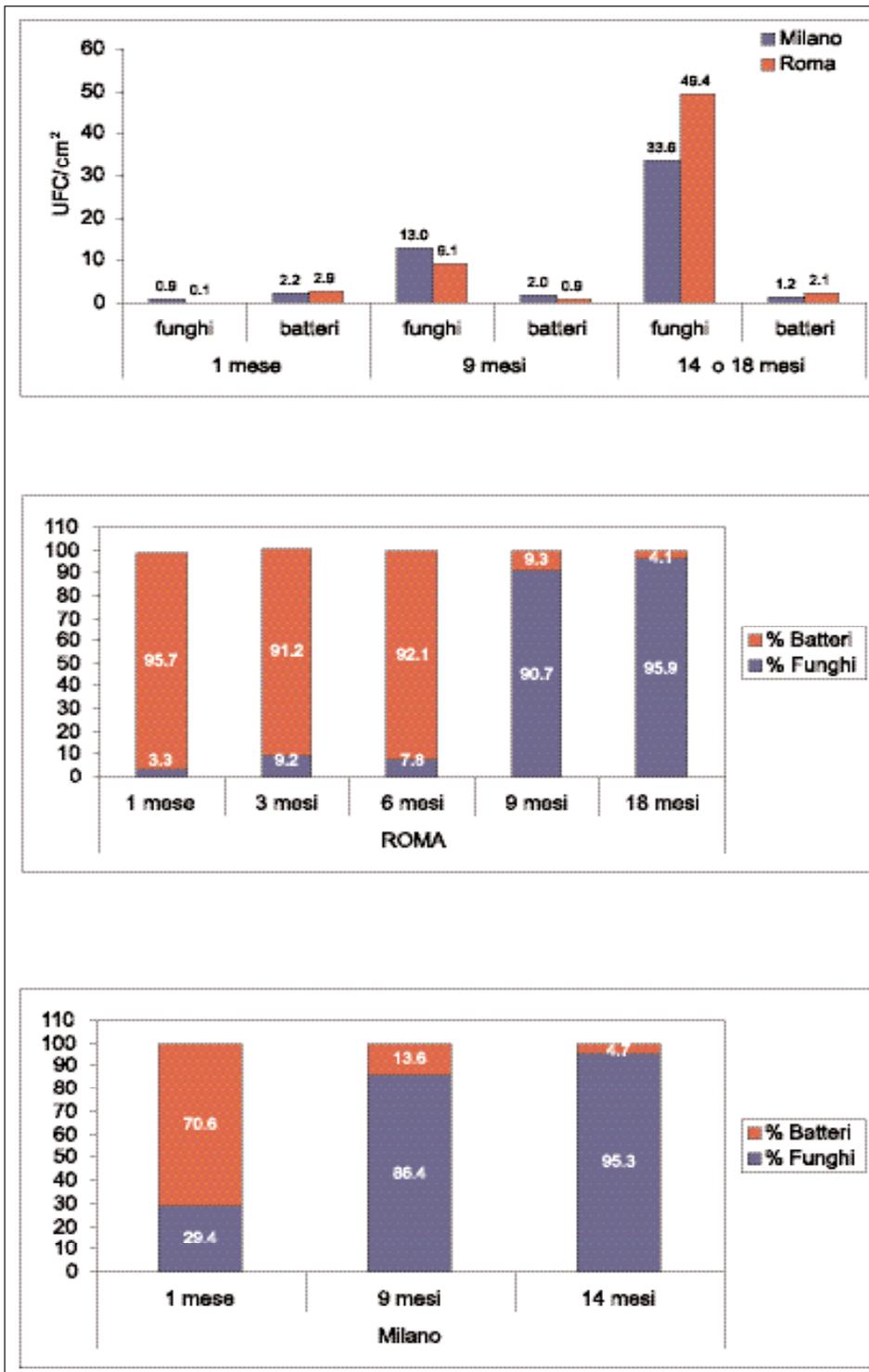


Figura 35: Confronto, in valore assoluto e in percentuale, tra la carica fungina e batterica nei siti di Roma e Milano

Fonte: Laboratorio di Biologia dell'ICR

maggiormente soggetta ai rischi di colonizzazione microbica delle superfici lapidee. E' indispensabile ancora ricordare che i livelli di deposizione della componente organica possono fortemente condizionare il potenziale di rischio dei contaminanti microbici.

Osservazioni

Dai risultati ottenuti durante la sperimentazione, si possono fare alcune considerazioni di carattere preliminare, sebbene non sia ancora possibile definire univocamente funzioni che esprimano l'indice di annerimento, di contaminazione biologica e di stress fisico rispetto al Bene in studio.

Premesso che:

1. La variazione di Brillanza, così come l'indice di annerimento, dipendono dalla concentrazione di Particolato Sospeso Totale (PST) e dalla sua velocità di deposizione (V_d)

$$(\Delta Y) = f([\text{PST}] * V_d) \quad (1)$$

2. Il PST è caratterizzato dai contributi delle seguenti componenti:

$$\text{PST} = [\text{Comp}_{\text{CARB}} + \text{Comp}_{\text{INOR}} + \text{Comp}_{\text{BIOL}}] \quad (2)$$

dove:

$\text{Comp}_{\text{CARB}}$ = componente carboniosa (carbonio elementare e carbonio organico)
 $\text{Comp}_{\text{INOR}}$ = componente inorganica (sali solubili e composti insolubili provenienti sia dall'inquinamento che dall'aerosol marino e da composti insolubili terrogeni silicati carbonati, ecc.)
 $\text{Comp}_{\text{BIOL}}$ = componente biologica totale

3. L'annerimento almeno nella fase iniziale è direttamente proporzionale alla concentrazione della componente carboniosa del particolato e in misura minore anche delle altre componenti.

$$\Delta Y = f_1([\text{Comp}_{\text{CARB}}]) + f_2([\text{Comp}_{\text{INOR}}]) + f_3([\text{Comp}_{\text{BIOL}}]) \quad (3)$$

4. La velocità di deposizione V_d dipende da:

- diametro delle particelle
- temperatura dell'aria e umidità relativa dell'aria
- temperatura e umidità delle superfici
- gradienti di temperatura e umidità
- campi elettrici indotti
- turbolenze dell'aria
- caratteristiche delle superfici
- tipologia del materiale

5. Lo “sporciamento”, cioè l’insieme dei fenomeni di annerimento e altre variazioni cromatiche delle superfici dei materiali dovuti alla deposizione del particolato è tanto maggiore quanto è più elevata V_d .
6. Lo sporciamento dipende anche dal “tempo di inumidimento”: la presenza di acqua negli strati superficiali del materiale poroso e un’ alta concentrazione di vapore in aria favorisce l’aumento dell’efficienza di cattura da parte di una superficie bagnata causando un maggiore deposito degli inquinanti presenti in atmosfera e quindi delle superfici stesse.

Si può concludere che:

- Dal punto di vista climatico e microclimatico, Roma è una città più calda ma più umida di Milano e caratterizzata da più eventi di condensa registrati nel periodo in esame, quindi la capitale risulterebbe una città maggiormente a rischio annerimento
- La registrazione sperimentale dell’annerimento invece mostra un maggiore annerimento dei campioni a Milano (diminuzione della brillantezza pari a circa il 34%) rispetto a quelli esposti a Roma (diminuzione della brillantezza di circa il 2%).
- Questo fenomeno è da attribuire probabilmente anche alla differente composizione chimica del particolato depositato che, a Roma è caratterizzato da componenti di colorazione più chiara a causa della presenza di aerosol marino e di polvere terrosa silicatica (maggiore $Comp_{INOR}$), mentre a Milano la polvere depositata si ipotizza sia più ricca di componente carboniosa ($Comp_{CARB}$) dovuta alla presenza di idrocarburi incombusti, anche se i dati relativi alla determinazione della componente carboniosa non sono stati ancora elaborati.
- Dal punto di vista biologico è possibile fare le seguenti osservazioni:
 - i fattori climatici influiscono fortemente sul deposito microbico vitale;
 - le diverse forme di propagazione microbica hanno un diverso comportamento rispetto ai fattori ambientali e quindi il processo di contaminazione sembra procedere con una dinamica a favore dei gruppi sistematici più resistenti agli stress termici e igometrici; è stato rilevato infatti dopo una fase iniziale di contaminazione prevalentemente batterica un incremento di funghi;
 - nei siti in esame le condizioni ambientali e del substrato (umidità relativa, temperatura fenomeni di condensa e concentrazione di inquinanti) non si sono rilevate tali da determinare lo sviluppo delle forme di diffusione e quindi la colonizzazione microbica almeno nei tempi della sperimentazione (15 e 18 mesi). Tale comportamento è stato rilevato in entrambi i siti della sperimentazione anche se il sito di Roma è risultato più umido e con fenomeni di condensazione superficiale più numerosi rispetto al sito di Milano.
 - i dati ottenuti sono relativi a superfici lapidee levigate che presentano una maggiore inerzia ai fenomeni di colonizzazione, risultati più significativi potrebbero essere ottenuti estendendo la sperimentazione ai materiali lapidei in opera.
- Mentre nella metodologia della Carta del Rischio gli indici di pericolosità sono stati considerati separatamente, dalla sperimentazione condotta a livello locale, risulta che lo sporciamento delle superfici è strettamente correlato allo **stress fi-**

sico, che risulta quindi essere un parametro dal quale dipendono l'annerimento e la contaminazione biologica.

- Le misure di rugosità, effettuate per la determinazione dell'erosione subita dai provini esposti, non hanno registrato, nel sito di Milano, perdita di materiale (le misure eseguite a Roma sono ancora in fase di elaborazione)
- Nell'indicare i valori limite per i Beni Culturali si dovrebbe fare riferimento ai valori della qualità dell'aria previsti dalla normativa vigente per il 2010, tenuto conto che è possibile per i centri storici intervenire con la creazione o l'estensione di isole pedonali, ovvero ancora con l'introduzione di percorsi alternativi o limitativi del traffico al loro interno,

In base a tali considerazioni risulta chiaro che, per standardizzare la metodologia, sarà necessario nel prossimo futuro proseguire la sperimentazione tenendo a mente che:

- a) i dati delle concentrazioni di PST e PM_{10} provengono normalmente da centraline di monitoraggio troppo distanti dal bene. Pertanto debbono essere svolte campagne locali di raccolta del particolato sospeso in aria su filtro e parallelamente con lo "Strumento per il calcolo dell'indice di annerimento" per potere effettuare analisi chimiche di confronto;
- b) per valutare i contributi C_{CARB} e C_{INOR} è necessario stabilire la percentuale di componente carboniosa del particolato;
- c) la sperimentazione deve essere effettuata non solo su materiale nuovo, ma anche su superfici in opera;
- d) è di fondamentale importanza rilevare i parametri termoigrometrici per la comprensione dei meccanismi di deposizione.

3. CONCLUSIONI: BUONE PRATICHE

La sinergia dei fattori considerati (sia fisici che chimici) determina quindi un degrado dell'opera d'arte, obbligando ad ingenti spese per le conseguenti e necessarie opere di restauro e di pulitura. Non va inoltre dimenticata la grande perdita culturale difficilmente stimabile in termini monetari legata al valore intrinseco artistico del manufatto che risulta spesso alterato in modo pesante ed irreversibile. Le opere di restauro e consolidamento non rivestono poi carattere risolutivo o definitivo e spesso devono essere ripetute a distanza di brevi periodi di tempo rappresentando comunque un intervento che in qualche modo interagisce con il manufatto. Si è quindi introdotta la moderna definizione di conservazione, come insieme di "atti" diretti e indiretti, volti al mantenimento della "funzionalità" di un bene, il che equivale alla sua fruibilità. Ecco allora che possono essere individuati degli obiettivi chiave da conseguire nella protezione e conservazione delle opere d'arte:

- rallentamento del degrado e conseguente diminuzione della perdita di materiale originale
- migliore godibilità del monumento, cioè restituzione e conservazione del contenuto estetico del monumento.

Tali obiettivi potrebbero essere raggiunti mediante tecniche di "manutenzione

programmata” dei beni, al fine di ricorrere ad interventi di restauro più sistematici ma meno invasivi.

La manutenzione programmata potrebbe essere realizzata attraverso il monitoraggio dell’ambiente circostante le opere d’arte, il monitoraggio delle opere stesse per conoscerne il progredire del degrado e il monitoraggio dei trattamenti di restauro eseguiti per verificarne l’efficacia nel tempo.

Quindi applicando un percorso di **programmazione dei tempi ottimali di manutenzione** si potrebbe ottenere non solo il miglioramento dello stato di conservazione del bene ma anche l’abbattimento dei costi di intervento.

E’ stato calcolato che, mediamente, un intervento di restauro di superfici architettoniche costi da 500 a 750 € al mq. A questo costo, relativo solo alla superficie, devono essere aggiunti quelli relativi all’applicazione delle norme della Legge Quadro in materia ai Lavori Pubblici (n. 109) che prevede:

- oneri di sicurezza (ammontano mediamente al 3% del costo totale)
- oneri per la progettazione (1,8- 1,9% del costo totale, qualora sia gestita dagli organi di tutela, assai di più se la progettazione è gestita all’esterno)
- costi di allestimento delle opere provvisionali.

Pertanto si può considerare che il costo per il restauro raggiunga mediamente 1000-1500 € per mq di superficie.

A titolo di esempio a Roma, di norma, gli interventi di restauro delle superfici, vengono eseguiti con cadenza di 25-30 anni, corrispondenti agli anni giubilari.

Questo è stato riscontrato attraverso analisi e stratigrafie che hanno messo in luce le successive sovrapposizioni di intonaci. Questo tipo di approccio comporta che in un breve arco di tempo vengano effettuati molti interventi di restauro, con conseguente diminuzione della qualità e un relativo aumento degli oneri.

Un obiettivo potrebbe essere quindi quello di giungere ad una ottimizzazione dei costi di restauro individuando, per area geografica, gli ottimali tempi di pulitura in funzione del tipo di materiale da trattare.

Sebbene apparentemente il costo finale nel tempo appaia identico, esiste un beneficio non quantizzabile economicamente, ma sommabile al beneficio totale quale il miglioramento nel tempo dello stato di conservazione dell’opera e quindi un rallentamento del degrado.

Inquinamento atmosferico: la legislazione nazionale e internazionale sulla qualità dell'aria

Le dimensioni del fenomeno dell'inquinamento atmosferico generato dalle attività umane hanno assunto rilievo planetario (emissioni di sostanze lesive dello strato dell'ozono stratosferico, emissioni di gas ad effetto serra), continentale (trasporto transfrontaliero e fenomeni di acidificazione del territorio), nazionale/regionale e locale (inquinamento generalizzato delle aree urbane e smog fotochimico).

Le politiche ambientali e le misure applicabili per il controllo di questi fenomeni hanno un obiettivo comune: ridurre le emissioni di inquinanti di origine antropica in atmosfera.

Con un Regio Decreto del 1934, la legislazione nazionale ha incominciato ad occuparsi di problemi inerenti l'inquinamento atmosferico. Solo a partire dagli anni 80, però, la legislazione ha affrontato in modo organico la tutela della qualità dell'aria fissando limiti, modalità di controllo e prevedendo piani di risanamento.

Nel decennio passato anche l'Unione Europea ha compiuto passi importanti, che si sono tradotti nella riduzione delle emissioni in aria e nelle acque, di un certo numero d'inquinanti quali il biossido di zolfo (una riduzione del 60% dal 1980), il piombo (una riduzione del 75% dal 1990), in misura minore gli ossidi di azoto, dei composti organici volatili (una riduzione del 14% dal 1990)⁵ ed del fosforo in molti bacini idrografici (una riduzione del 30-60% dagli anni '80).

Il Parlamento europeo, da parte sua, ha svolto un ruolo decisivo nella formulazione di una politica di lotta progressista contro l'inquinamento atmosferico.

Tutti i limiti di legge esistenti sia nel nostro paese, che all'estero, sono stati comunque emanati avendo come fine ultimo la salvaguardia della sola salute umana. Infatti non esistono ancora leggi specifiche legate alla problematica dell'effetto dell'inquinamento atmosferico sui beni culturali. Va inoltre tenuto presente che, nel caso, dei manufatti le sostanze inquinanti depositate tendono ad accumularsi con un meccanismo continuo sul materiale senza subire alcun processo, seppure limitato, di trasformazione e smaltimento come avviene, invece, per gli organismi viventi.

Limiti normativi

A livello europeo, la direttiva, 96/62 CE ha tra le sue finalità quella di stabilire obiettivi di qualità dell'aria per evitare, prevenire o ridurre gli effetti nocivi sulla salute umana e sull'ambiente nel suo complesso e tra i fattori da considerare nel fissare i "valori limite", cita anche il "patrimonio storico esposto agli inquinanti". La stessa finalità è ripresa nella più recente direttiva 99/30/CE. Inoltre il V programma quadro della UE (1998-2002), nell'azione chiave denominata "the city of tomorrow of cultural heritage", inserisce fra le priorità lo sviluppo di "misure di tutela del patrimonio culturale contro i rischi naturali e quelli insiti nelle tecnologie" e di "metodi, compresa la valutazione dei rischi, che agevolino un'integra-

⁵ I dati riguardano 15 paesi dell'Unione Europea (EU 15), risalgono al 1996 e sono tratti da "Air Emission: Annual Topic update 2000"

zione armoniosa ed efficace del patrimonio culturale nella morfologia urbana”. In tale ambito il testo prevede anche un riferimento ai danni sul patrimonio artistico ed una migliore predizione degli effetti dovuti all’inquinamento, con conseguente identificazione dei livelli soglia per gli inquinanti, al di sopra dei quali la condizione del patrimonio culturale sia da ritenere a rischio.

Per quanto riguarda la situazione italiana la tabella 6 riassume le normative attualmente vigenti nel nostro Paese:

Tabella 6: Normative attualmente vigenti in Italia

Riferimento normativo	Oggetto della legge
DPCM 28.3.83	“Limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e di esposizione relativi inquinanti dell’aria nell’ambiente esterno”
DPR 24.5.88, n. 203	“Attuazione delle direttive CEE nn 80/779, 82/884, 84/360 e 85/203 concernenti norme in materia di qualità dell’aria, relativamente a specifici agenti inquinanti, e di inquinamento prodotto dagli impianti industriali, ai sensi dell’art.15 della L. 16.4.87 n. 183”
DDMM 20.5.1991	“Criteri per l’elaborazione dei piani regionali per il risanamento e la tutela della qualità dell’aria “ e “Criteri per la raccolta dei dati inerenti la qualità dell’aria”
DM 6.5.92	“Definizione del sistema nazionale finalizzato al controllo ed assicurazione di qualità dei dati di inquinamento atmosferico ottenuti dalle reti di monitoraggio”
DM 2.4.2002, n.60	“Valori limite per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle, il piombo, il benzene e il monossido di carbonio”
D.Lgs. 4.8.1999, n.351	“Valutazione e gestione della qualità dell’aria”
D.Lgs. 21.05.2004, n.183	“Valori limite dell’ozono”

Gli impegni internazionali per la protezione dell’ambiente: la Convenzione di Ginevra

La Convenzione di Ginevra sull’Inquinamento Atmosferico Transfrontaliero può considerarsi uno dei principali strumenti, a livello internazionale, di protezione dell’ambiente [20].

Fu redatta dopo che alcuni studiosi nei primi anni 60, dimostrarono il legame tra le emissioni di composti contenenti zolfo nell’Europa continentale e l’acidificazione di alcuni laghi scandinavi; studi successivi confermarono che l’inquinamento atmosferico poteva viaggiare per migliaia di chilometri, per poi depositarsi al suolo con conseguenti effetti negativi. Questo implicò la necessità di una cooperazione a livello internazionale per risolvere i problemi relativi a tale acidificazione. La

Convenzione fu stipulata nel 1979 ed entrò in vigore nel 1983. Essa ha fortemente contribuito allo sviluppo di una Legge sull'Ambiente a livello internazionale e ha inoltre dato origine ad un essenziale lavoro per il controllo e la riduzione dei danni subiti dagli ecosistemi e dall'uomo stesso a causa dell'inquinamento transfrontaliero.

La Convenzione di Ginevra è una convenzione quadro, ossia un trattato in cui le parti che vi aderiscono riconoscono i problemi posti dall'inquinamento atmosferico transfrontaliero e si impegnano a intraprendere azioni per ridurre tale inquinamento. A questo proposito sono stati messi a punto degli strumenti operativi, i protocolli (ad oggi otto), approvati da tutti i paesi firmatari:

Protocollo	Oggetto del protocollo	Anno
EMEP	Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long Range Transmission of Air Pollutants in Europe	1984
HELSINKI	Zolfo	1985
SOFIA	Ossidi di azoto	1988
GINEVRA	Composti Organici Volatili Non Metanici (COVNM)	1991
OSLO	Zolfo (ulteriori riduzioni)	1994
AARRUS	Metalli Pesanti	1998
AARRUS	Inquinanti Organici persistenti (POP)	1998
GOTEBORG	Acidificazione - Eutrofizzazione ed Ozono	1999

Degli otto protocolli, stilati per la protezione dell'uomo e degli ecosistemi dagli effetti negativi dell'inquinamento transfrontaliero, quelli che possono avere delle ricadute, anche se indirette, sulla salvaguardia dei beni culturali sono quelli relativi alla riduzione delle emissioni di composti di zolfo, azoto ed ozono e in particolare:

PROTOCOLLO di HELSINKI sullo zolfo (1985):

Il Protocollo sulla riduzione delle emissioni di zolfo o dei loro flussi transfrontalieri firmato a Helsinki l'8 luglio 1985 e ratificato dal Parlamento italiano con la legge n. 487 del 27 ottobre 1988, prevede la riduzione, entro il 1993, delle emissioni nazionali di zolfo del 30%, con riferimento alle emissioni dichiarate nel 1980 dai Paesi firmatari.

PROTOCOLLO di SOFIA sugli ossidi di zolfo (1988)

Il Protocollo sulla riduzione delle emissioni degli ossidi di azoto o dei loro flussi transfrontalieri, è stato firmato a Sofia il 31 ottobre 1988 e ratificato dal Parlamento italiano con la legge n. 39 del 7 gennaio 1992; questo Protocollo prevede la stabilizzazione, entro il 1994, delle emissioni nazionali di ossidi di azoto rispetto alle emissioni dichiarate nel 1987 dai Paesi firmatari (l'Italia si è inoltre assunta, mediante dichiarazione governativa, l'impegno di ridurre ulteriormente le emissioni di ossidi di azoto, entro il 1998, del 30% rispetto ai livelli di un anno a scelta nel periodo 1980-1986).

PROTOCOLLO di OSLO su ulteriori riduzioni delle emissioni di zolfo (1994)

Il Protocollo per un'ulteriore riduzione delle emissioni di zolfo o dei loro flussi transfrontalieri, è stato firmato a Oslo il 14 giugno 1994 ed è stato ratificato dal Parlamento Italiano con la legge n. 207 del 18 giugno 1998. Il Protocollo prevede per l'Italia la riduzione delle emissioni nazionali di zolfo del 65% entro il 2000 e del 73% entro il 2005, rispetto alle emissioni dichiarate nel 1980.

PROTOCOLLO di GOTEBOURG su acidificazione, eutrofizzazione e ozono (1999)

Il Protocollo per abbattere acidificazione, eutrofizzazione e ozono troposferico è stato firmato a Goteborg il 1° dicembre 1999. Prevede riduzioni delle emissioni di zolfo, ossidi di azoto, composti organici volatili ed ammoniaca entro il 2010, misure di controllo su fonti fisse e mobili, sui prodotti contenenti COV e sull'ammoniaca.

Metodologia dei carichi critici applicata ai materiali di uso civile e industriale: “Livelli Accettabili” e “Funzioni di danno”

La Convenzione di Ginevra ha comportato l'adozione di una strategia basata sulla riduzione delle emissioni di sostanze inquinanti in relazione alla capacità dei sistemi recettori (sostanzialmente ecosistemi) di tollerare le deposizioni.

Nel 1988 la Convenzione UN/ECE utilizza per la prima volta i concetti di carico critico per definire i limiti delle emissioni degli inquinanti.

Secondo la definizione dell'UN/ECE il *carico critico* è “una stima quantitativa dell'esposizione di uno o più inquinanti, al di sotto della quale non avvengono significativi effetti dannosi sugli elementi sensibili dell'ambiente in accordo con le attuali conoscenze”.

Mentre il carico critico si riferisce alle deposizioni degli inquinanti, la soglia delle esposizioni alle concentrazioni dei gas è definita *livello critico*, ovvero “la concentrazione degli inquinanti in atmosfera al di sopra della quale, in accordo con le attuali conoscenze, possono avvenire effetti dannosi ai recettori, quali essere umani, piante, ecosistemi o materiali” (UN/ECE 1988).

I carichi critici vengono calcolati in base alle caratteristiche di vulnerabilità di ogni singolo recettore e, fino a questo momento in Italia, sono state realizzate mappe nazionali riguardanti i carichi critici relativi a più di un inquinante (acidità, zolfo, azoto, metalli pesanti) prendendo in considerazione come elementi recettori gli ecosistemi vegetali e, per alcuni studi di caso, le acque interne e marine [21]. Volendo applicare la metodologia dei carichi critici anche ai materiali in genere, al fine di valutare il deterioramento dovuto ad agenti inquinanti, e successivamente provare ad estrapolarla per i monumenti, risulta difficile definire dei valori critici come nel caso degli ecosistemi vegetali o delle acque. Il concetto di un valore di soglia di inquinante non è, nel caso di materiali, individuabile in quanto anche minime quantità di sostanze inquinanti, possono portare ad un certo deterioramento; inoltre tale processo può progredire anche in assenza di sostanze inquinanti per la natura stessa del materiale e per i meccanismi fisici del degrado.

Per applicare la metodologia del carico critico risulta quindi necessario introdurre i concetti di “livello accettabile”, di “carico accettabile” e di “velocità accettabile” di deterioramento. Definite tali basi è quindi possibile, dalla stima della velocità di

deterioramento su base tecnica ed economica, stimare il tasso di inquinamento accettabile. All'interno degli organismi della convenzione di Ginevra gli studi sui materiali sono compiuti nell'ambito del programma di Cooperazione sui Materiali dell'UNE/CE, ICP Materials, che organizza un'attività di ricerca basata sui risultati ottenuti esponendo vari materiali all'attacco aggressivo di sostanze inquinanti. L'attività del gruppo ICP Materials si è sviluppata con due programmi di ricerca di cui uno risalente al periodo 1987-1997 e l'altro, più recente, al periodo 1997-2001. Il primo programma prevedeva l'esposizione di provini di materiali in 39 siti in 12 paesi Europei, negli Stati Uniti e Canada; il secondo programma, invece, l'esposizione in 30 siti in 15 paesi Europei e in Israele, negli Stati Uniti e Canada.

La metodologia utilizzata si basa sullo studio dei risultati provenienti da due differenti tipi di esposizione:

- 1 - "long-term exposures", per la valutazione delle funzioni di danno
- 2 - "trend exposures", per lo studio degli andamenti annui degli effetti corrosivi

Lo scopo del trend exposures è quello di studiare i cambiamenti sull'ambiente dopo i programmi di riduzione degli inquinanti definite dalla Convenzione di Ginevra.

Questo tipo di approccio permette di individuare nel caso dei materiali, così come per gli ecosistemi, quelle aree in cui i livelli o i carichi accettabili siano superati. Il *livello accettabile* e il *carico accettabile* di inquinanti per i materiali sono definiti come la concentrazione e il carico di inquinante che non provoca un aumento non accettabile della velocità di corrosione o deterioramento.

La velocità di corrosione o deterioramento è, a sua volta, definita come multiplo di una velocità di degrado "naturale" (o di "background") (K_b). La velocità di corrosione accettabile è definita come multiplo (n) della velocità di corrosione di background (K_b)

$$K_a = n \cdot K_b \quad [1]$$

Il valore di n è generalmente pari a 1.5, 2 e 2.5. A tale valore di n corrisponderebbe quindi una velocità di corrosione accettabile. La velocità di deterioramento accettabile può essere ricavata dal calcolo delle "funzioni di danno", definite come l'insieme delle relazioni matematiche che legano la velocità di degrado del materiale (*perdita di massa*) ai parametri atmosferici. A causa della variazioni delle condizioni dell'atmosfera e della natura dei materiali che vengono generalmente analizzati, è necessario utilizzare metodi statistici per giungere alla determinazione delle relazioni matematiche. È importante sottolineare inoltre come l'analisi statistica risulta utile per sola stima dei valori dei coefficienti di degrado e non per stabilire se il danno ambientale sia attualmente in atto.

Per ricavare le funzioni di danno è necessario quindi acquisire i dati relativi alle condizioni atmosferiche, quali la chimica delle precipitazioni e le concentrazioni degli inquinanti nell'aria.

Per ogni recettore vengono così determinate le funzioni di danno appropriate. Le equazioni di seguito elencate [22] sono mirate a determinare il grado di deterioramento di materiali lapidei, di metalli e di rivestimenti policromi e sono valide nel caso di esposizioni non protette.

Metallo	T ≤ 10°C	T > 10°C
<p>Erosione dell'Acciaio (C < 0.12%, Mn 0.3-0.8%, Si 0.25-0.7%, P 0.07-0.15%, S < 0.04%, Cr 0.5-1.2%, Ni 0.3-0.6%, Cu 0.3-0.55%, Al < 0.01%)</p> <p>ML = 34[SO₂]^{0.33}exp{0.020Rh + f(T)}^{0.33} [2]</p>	f(T) = -0.059(T-10)	f(T) = -0.036(T-10)
<p>Zinco</p> <p>ML = 1.4[SO₂]^{0.22}exp{0.0188h + f(T)}^{0.25} + 0.029Rain[H⁺] [3]</p>	f(T) = 0.062(T-10)	f(T) = -0.021 (T-10)
<p>Alluminio</p> <p>ML = 0.0021[SO₂]^{0.27}Rhexp{f(T)}^{1.2} + 0.000023Rain[Cl] [4]</p>	f(T) = 0.031(T-10)	f(T) = -0.061(T-10)
<p>Rame</p> <p>ML = 0.0027[SO₂]^{0.32}[O₃]^{0.75}Rhexp{f(T)}^{0.78} + 0.050Rain[H⁺]^{0.89} [5]</p>	f(T) = 0.083(T-10)	f(T) = -0.052(T-10)
<p>Bronzo (Cu Sn6Pb7Zn5, ISOR 1338 (Cu 81%, Sn 5.8%, Pb 6.7%, Zn 4.5%, Ni 1.6% + tracce di elementi)</p> <p>ML = 0.026[SO₂]^{0.46}Rhexp{f(T)}^{0.86} + 0.029Rain[H⁺]^{0.76} + 0.00043Rain[Cl] [6]</p>	f(T) = 0.060(T-11) se T ≤ 11°C	f(T) = -0.067(T-11) se T > 11°C

Dove

ML = perdita in massa, g m⁻²
t = tempo di esposizione, anni
Rh = umidità relativa, % - media annuale
T = temperatura, °C - media annuale
[SO₂] = concentrazione, µg m⁻³ - media annuale
[O₃] = concentrazione, µg m⁻³ - media annuale
Rain = quantità di precipitazioni, in anni⁻¹ - media annuale
[H⁺] = concentrazione, mg l⁻¹ - media annuale
[Cl] = concentrazione, mg l⁻¹ - media annuale

Materiale lapideo	T ≤ 10°C	T > 10°C
<p style="text-align: center;">Calcare</p> $R = 2.7[\text{SO}_2]^{0.45} \exp\{-0.018T\}^{0.96} + 0.019R_{\text{ain}}[H]^{0.96} \quad [7]$		
<p style="text-align: center;">Animaia (White Mansfield dolomitic sandstone)</p> $R = 2.0[\text{SO}_2]^{0.35} \exp\{f(T)\}^{0.91} + 0.028R_{\text{ain}}[H]^{0.91} \quad [8]$	f(T) = 0	f(T) = -0.013(T-10)
<p style="text-align: center;">Rivestimenti Polimerici</p>	T ≤ 10°C	T > 10°C
<p style="text-align: center;">Filo di acciaio galvanizzato ricoperto con resina alchidica</p> $L = [5 / (0.084[\text{SO}_2] + 0.015Rh + f(T) + 0.00082R_{\text{ain}})]^{10.23} \quad [9]$	f(T) = 0.040(T-10)	f(T) = -0.064(T-10)
<p style="text-align: center;">Pannelli di acciaio ricoperti con resina alchidica</p> $L = [5 / (0.033[\text{SO}_2] + 0.013Rh + f(T) + 0.0013R_{\text{ain}}[H]^{0.45})]^{10.45} \quad [10]$	f(T) = 0.015(T-11) se T ≤ 11°C	f(T) = -0.15(T-11) se T > 11°C
<p style="text-align: center;">Dove</p> <p style="text-align: center;">R = contrazione superficiale, μm t = tempo di esposizione, anni L = intervallo di mantenimento (tempo di vita), anni Rh = umidità relativa, % - media annuale T = temperatura, °C - media annuale [SO₂] = concentrazione, μg m⁻³ - media annuale [O₃] = concentrazione, μg m⁻³ - media annuale Rain = quantità di precipitazioni, in anni⁻¹ - media annuale [H] = concentrazione, mg l⁻¹ - media annuale [Cl] = concentrazione, mg l⁻¹ - media annuale</p>		

I dati richiesti per il calcolo delle funzioni di danno sono quindi:

- le concentrazioni medie annue di SO₂ espresse in µg/m³
- le concentrazioni medie annue di O₃ espresse in µg/m³
- l'umidità relativa
- la temperatura (espressa in °C)
- le precipitazioni totali espresse in mm/anno
- le concentrazioni di ioni H⁺ e Cl⁻ espresse in mg/l
- il valore della velocità di corrosione di background (K_b)

Con questi dati disponibili, è possibile costruire una mappa che descriva dove i valori di corrosione accettabili sono superati.

Per ogni unità della mappa in cui i tassi di corrosione accettabili sono superati, si possono calcolare, a partire dalle funzioni di danno, le concentrazioni di SO₂, di O₃ e di H⁺ che portano questi tassi ad un livello accettabile.

Prendendo per esempio il caso del rame:

$$[\text{SO}_2]_{\text{accCu}} = [(3.0 \cdot n - 0.050 \text{Rain}[\text{H}^+]) / (0.0027[\text{O}_3]^{0.79} \text{Rh} \cdot \exp\{f(T)\})]^{1/0.32} \quad [11]$$

$$[\text{O}_3]_{\text{accCu}} = [(3.0 \cdot n - 0.050 \text{Rain}[\text{H}^+]) / (0.0027[\text{SO}_2]^{0.32} \text{Rh} \cdot \exp\{f(T)\})]^{1/0.79} \quad [12]$$

$$(\text{Rain}[\text{H}^+])_{\text{accCu}} = (3.0 \cdot n - 0.0027[\text{SO}_2]^{0.32}[\text{O}_3]^{0.79} \text{Rh} \cdot \exp\{f(T)\}) / 0.050 \quad [13]$$

dove

$[\text{SO}_2]_{\text{accCu}}$ = concentrazione accettabile per la corrosione del rame, µg m⁻³

$[\text{O}_3]_{\text{accCu}}$ = concentrazione accettabile per la corrosione del rame, µg m⁻³

$\text{Rain}[\text{H}^+]_{\text{accCu}}$ = concentrazione accettabile per la corrosione del rame, µg m⁻³

$n = \frac{\text{velocità di corrosione accettabile}}{\text{velocità di corrosione di background}}$ (vedere eq.1)

Quando la concentrazione di ozono ambientale non è nota, ma si conosce quella di NO₂, si può stimare con buona approssimazione la concentrazione di O₃ tramite un semplice modello:

$$[\text{O}_3] = 57 \cdot \exp\{-0.012[\text{NO}_2]\} \quad [14]$$

$$[\text{O}_3] = (38 + 0.013 \text{Sun}) \cdot \exp\{(-0.022 + 0.000005 \text{Sun})[\text{NO}_2]\} \quad [15]$$

dove

$[\text{O}_3]$ = concentrazione media annua, µg m⁻³

$[\text{NO}_2]$ = concentrazione media annua, µg m⁻³

Sun = durata della luce del sole, h anno⁻¹

Il lavoro del gruppo ICP Materials è finalizzato, non solo alla quantificazione del grado di deterioramento subito da ogni singolo materiale a causa dell'inquinamento atmosferico, ma anche alla valutazione del danno economico che ne deriva. Il calcolo del costo del danno è espresso dalla seguente relazione:

$$K_a = K \cdot S (L_p^{-1} - L_c^{-1})$$

dove

K_a è il costo addizionale per il mantenimento e il restauro del materiale

K : costo per unità di superficie del materiale

S : superficie del materiale

L_p : tempo di vita (life time) delle superfici inquinate

L_c : tempo di vita (life time) delle superfici

Questo tipo di processo permette di costituire una mappa dei “costi” che includa i dati relativi ai costi economici (per esempio dovuti ad interventi di conservazione e restauro) associati al deterioramento dei materiali

La Carta del Rischio

Nel 1945 fu convocata a Londra una conferenza incaricata di costituire un'organizzazione delle Nazioni Unite per l'educazione, la scienza e la cultura, l'UNESCO, con lo scopo di promuovere la conservazione e il restauro dei Beni Culturali. Da questa data in poi, le conferenze sul restauro si sono susseguite frequentemente con la conseguente stesura di varie convenzioni.

Nel 1964, con la Carta del Restauro di Venezia, a carattere internazionale, si sottolinea l'importanza della salvaguardia del patrimonio culturale da parte dei popoli e si individua la definizione di monumento come "creazione isolata" e come "ambiente urbano e paesistico che costituisce la testimonianza di una civiltà particolare".

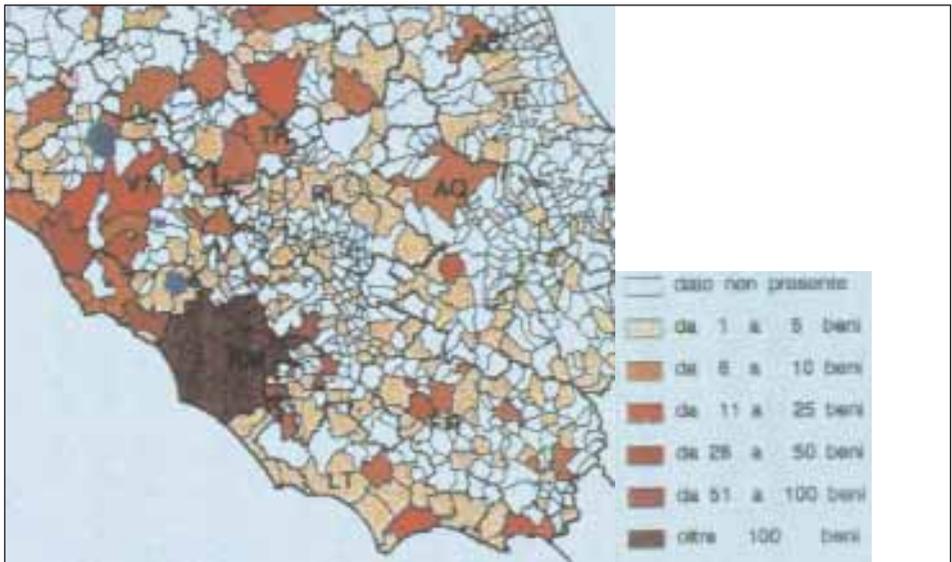
Negli anni '70 comincia a diffondersi la consapevolezza che l'interazione tra manufatto ed ambiente svolge un ruolo di fondamentale importanza nei processi di degrado del materiale. Questa convinzione trova, però, impreparati i restauratori e i conservatori che non possiedono ancora gli strumenti necessari per poter gestire e valutare i parametri ambientali con i quali non si erano mai confrontati.

Nel 1972 viene emessa la *Carta Italiana del Restauro* nella quale vengono raccomandate le tecniche e i materiali da usare nella conservazione e che possono, inoltre, permettere ulteriori interventi di restauro anche nel futuro.

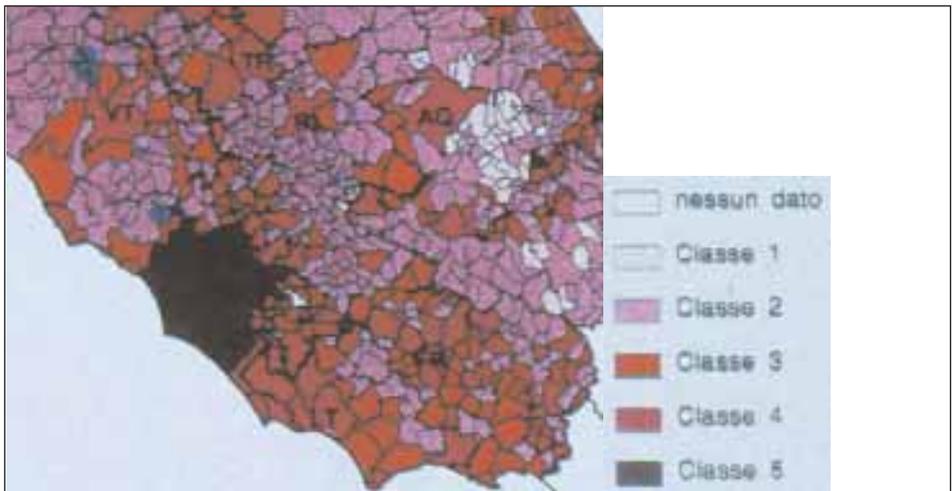
Negli anni 1995- 1996, il Ministero per i Beni Culturali e Ambientali promuove la *Carta del Rischio del Patrimonio Culturale Italiano*, che costituisce un'iniziativa finalizzata a fornire ai responsabili della tutela sul territorio e all'amministrazione centrale, strumenti di supporto all'attività scientifica e amministrativa.

La Carta del Rischio è un sistema informativo basato su una struttura logica e fisica che permette di acquisire dati, analizzarli e studiare metodologie per gestire le informazioni riferite al territorio e la loro evoluzione legandole alle cause dei fenomeni che le producono, permettendo inoltre la produzione di una cartografia uniforme, coerente ed immediatamente utilizzabile (Figura 36).

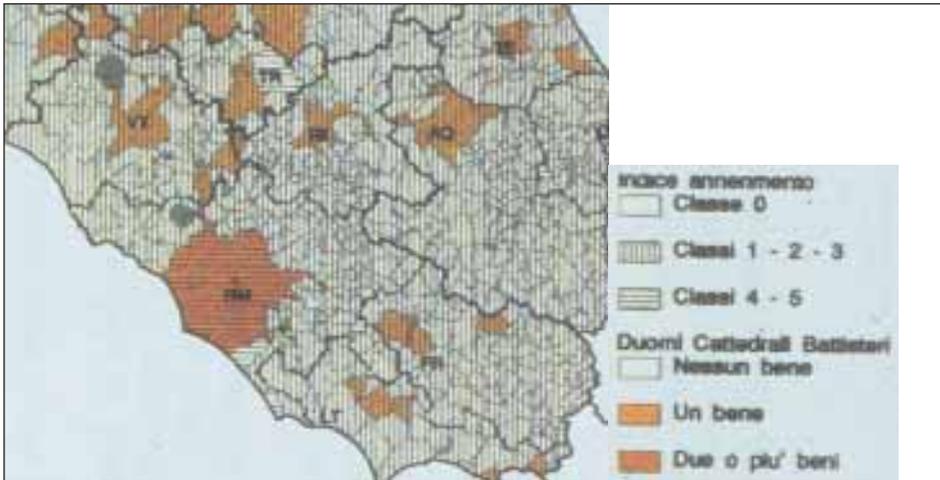
Figura 36: Carta del Rischio del Lazio



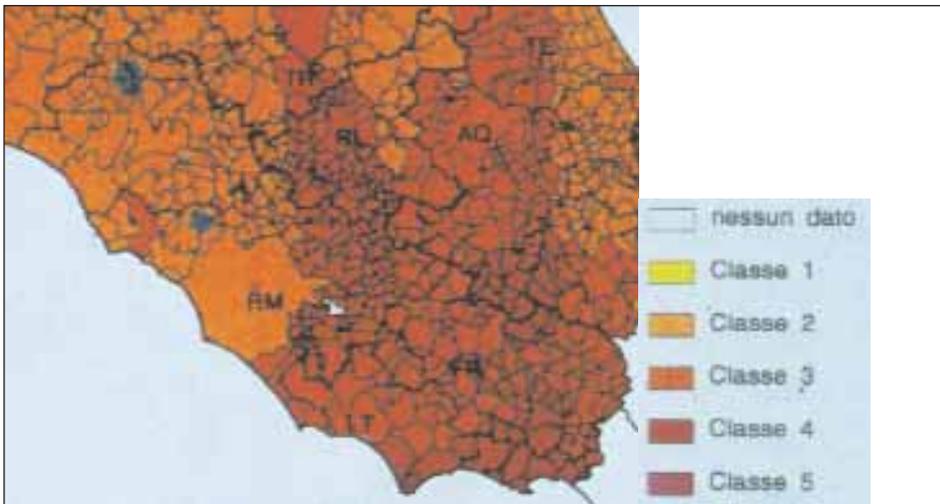
Consistenza e distribuzione dei beni archeologici
Fonte: T.C.I. e Laterza



Indice di annerimento



Rischio di Annerimento da inquinanti atmosferici per duomi, cattedrali e battisteri fino al XV secolo



Indice di Erosione

È bene tenere presente che la scala dei fenomeni di interesse ha dimensioni tipicamente locali, in quanto va ad interessare i processi che si verificano tra la superficie limite del manufatto e l'ambiente immediatamente circostante.

Ciò suggerisce, come metodologia di misura per studiare sperimentalmente il sistema (sistema costituito dal complesso dell'ambiente con le opere in esso contenute), il rilevamento di tutte quelle pertinenze dell'oggetto e dell'intorno dell'oggetto che ne caratterizzano lo stato di conservazione.

Quanto premesso conduce al concetto di Rischio del Patrimonio Culturale Italiano e conseguentemente ai fattori di rischio, ossia tutte quelle variabili fisiche, sociali ed umane capaci di innescare il processo di degrado.

Primo passo da affrontare è la conoscenza della quantità e della distribuzione del Patrimonio Culturale Italiano. Di conseguenza la Carta della distribuzione del Patrimonio italiano, costituito da beni immobili, fornisce una prima stima della consistenza e delle caratteristiche dei beni. Ovviamente l'insieme ottenuto è stima per difetto dell'intero patrimonio culturale ma è, comunque, un'attendibile determinazione dei livelli quantitativi e tipologici della loro distribuzione. La fonte dei dati su cui è stato effettuato il primo censimento è di natura bibliografica ottenuta dalle Guide d'Italia del Touring Club Italiano e dalle Guide Archeologiche Laterza edificate post 1950.

L'universo dei beni considerati è stato suddiviso in tre principali categorie: Archeologico, Architettonico e Contenitori di Beni Artistici.

La rappresentazione individuata per le elaborazioni grafiche è la scala nazionale ed il minimo modulo territoriale corrisponde a quello comunale.

Da questa prima carta si è in grado di eseguire una serie di riscontri statistici che permettono di effettuare censimenti a livello regionale, provinciale e comunale del patrimonio culturale italiano. Notevole importanza riveste la conoscenza sul territorio dei beni immobili in quanto, potendo usufruire del collegamento on line della banca dati, è possibile ottenere tutte quelle notizie assemblate secondo le varie tipologie dei beni (architettonico, archeologico, museali etc) e/o secondo le varie funzioni (civili, religiose, militari etc) e/o destinazioni di uso (turistiche, civili, museali etc).

Il secondo passo è quello di definire a quali sollecitazioni dannose il patrimonio culturale è sottoposto in modo da poter definire, per gli stessi valori di pericolosità, una distribuzione censita, anche essa, su tutto il territorio nazionale parcellizzandola a livello comunale per mantenere una omogeneità di rappresentazione.

Il concetto di pericolosità si basa su fattori relativi al contesto territoriale in cui il bene culturale è inserito e rappresenta la probabilità che si verifichi un evento di una certa intensità per un determinato periodo. Tale evento può costituire un danno per la struttura, nel nostro caso, dei beni culturali immobili.

Sono state definiti 3 livelli di pericolosità:

- Ambientale aria
- Statico strutturale
- Antropico

Pericolosità ambientale aria

I meccanismi di deposizione delle sostanze inquinanti sulle superfici, sono strettamente correlati ad alcuni parametri climatici quali la temperatura e l'umidità ed ai movimenti dell'aria che contribuiscono ad un aumento di cattura inerziale delle particelle.

Si può quindi asserire che i parametri climatici costituiscono un importante fattore di controllo sui fenomeni di degrado dei materiali. Le forme di energia che influiscono sulla vita del manufatto possono essere di varia natura (meccanica, termica, elettromagnetica, ecc.) tra queste risulta di particolare interesse l'energia di tipo termico, che si manifesta attraverso scambi di calore; tali scambi sono descritti da equazioni matematiche la cui risoluzione può essere particolarmente complicata. Tuttavia, nei casi in cui le "condizioni al contorno" risultino note e le sollecitazioni termiche riconducibili a forme d'onda di tipo elementare, è possibi-

le descrivere il comportamento del sistema “manufatto – ambiente”. Il modello che descrive tale interazione è dettato, infatti, da leggi geometriche ed astronomiche che permettono di valutare anche teoricamente la quantità di energia messa in gioco e la periodicità delle sollecitazioni.

La propagazione nello spazio e nel tempo dell’energia termica, dipende dai parametri fisici del mezzo; pertanto la configurazione termica di un sistema sottoposto ad una sollecitazione di energia sotto forma di calore, sarà attenuata dalle caratteristiche del mezzo di propagazione in termini di calore specifico, densità e capacità termica; ovvero, dipende dal materiale costitutivo della nostra opera d’arte.

Si è convenuto quindi che la migliore definizione possibile di un quadro di pericolosità ambientale–aria, dovesse tenere conto dei seguenti tre distinti ed indipendenti indici chimico–fisici di pericolosità:

- indice di erosione
- indice di annerimento
- indice di stress fisico.

Pericolosità statico strutturale

Molti sono i fenomeni naturali che hanno incidenza sulla stabilità statica di un edificio di conseguenza si è deciso di prendere in considerazione solo sei fenomenologie che più di altre hanno impatto sulla stabilità degli edifici:

- fenomeni sismici;
- frane e dissesti;
- esondazioni;
- dinamica dei litorali;
- valanghe;
- fenomeni vulcanici.

Il termine “pericolosità” viene usato, ad eccezione della pericolosità sismica, in modo improprio, in quanto tale terminologia racchiude in sé i concetti di intensità del fenomeno ed i tempi di ritorno del fenomeno stesso. In effetti queste informazioni non sono mai disponibili, mentre lo è quasi sempre l’informazione della presenza/assenza del fenomeno stesso. In assenza, quindi, di informazioni dettagliate circa l’intensità ed i tempi di ritorno di un fenomeno, si può affermare che il vero criterio di attribuzione di un certo livello di pericolosità ad un determinato territorio è legato alla presenza del fenomeno di cui si sta valutando la pericolosità ed, eventualmente alla sua ripetitività.

Nella raccolta dei dati sono state privilegiate le fonti che assicuravano l’omogeneità e l’uniformità per l’intero territorio nazionale; in questo modo è garantita una valutazione di pericolosità coerente sull’intero territorio.

Pericolosità antropica

I fenomeni antropici quali possibili responsabili di effetti negativi sulla conservazione del patrimonio culturale possono essere suddivisi in due tipologie: quelli derivanti da una pressione antropica diretta, come furti, vandalismi e visitatori, e quelli riconducibili ad una pressione antropica di tipo indiretto, come la variazio-

ne di popolazione ed i fenomeni legati al solo turismo. Da quanto detto si individuano, quindi, tre aree tematiche:

- Dinamiche della densità demografica (intese come spopolamento e sovrappopolamento)
- Pressione turistica
- Suscettibilità al furto.

Vulnerabilità

Il passaggio successivo dopo aver compilato le carte di distribuzione della consistenza dei beni e delle varie tipologie di pericolosità sul territorio è quello di calcolare la vulnerabilità dei singoli beni culturali. La vulnerabilità rappresenta lo stato di conservazione del bene e viene calcolata statisticamente su un numero consistente di variabili reperite attraverso livelli di schedatura e che descrivono le condizioni conservative del bene. Le schede sono state messe a punto da funzionari dell'Istituto Centrale per il Restauro che hanno seguito per la descrizione anagrafico - identificativa le indicazioni e le regole dell' ICCD (Istituto Centrale del Catalogo e Documentazione Grafica) creando poi tutta una serie di rilevamenti sulle strutture del bene per caratterizzarne lo stato di conservazione e la sua posizione geografica sul territorio. La vulnerabilità è stata distinta in tre categorie significative:

- globale;
- superficiale;
- statico-strutturale.

Assume una importanza fondamentale la possibilità di georeferenziare i beni schedati; questo permette infatti di avere una conoscenza capillare della distribuzione del bene, legandolo al suo intorno territoriale ed ottenendo, di conseguenza, informazioni precise di tutte quelle componenti che possono risultare significative per la conservazione del bene, come ad esempio la presenza di fiumi, di montagne, di industrie, di strade ed altro.

Rischio

Il risultato finale di queste distribuzioni è il calcolo del rischio che viene generato da una funzione che associa lo stato di vulnerabilità di ogni singolo bene alla situazione di

pericolosità locale in relazione alla particolare collocazione sul territorio; tale indicatore permette di comparare tra loro beni diversi e valutarne lo stato di rischio definito a partire dagli indicatori di vulnerabilità e di pericolosità.

Occorre precisare che l'indicatore non vuole essere una misura della probabilità che si verifichino eventi dannosi, cosa che comporterebbe l'individuazione precisa di una relazione causa-effetto nell'ambito di tutti i fenomeni studiati, ma rappresenta un approfondimento sullo stato di conservazione dipendente dalle fenomenologie che possono essere dannose al bene. Nel progetto della Carta del Rischio realizzato dall'I.C.R. è stato studiato quindi un modello in cui sono stati applicati i concetti di:

- livelli cartografici di riferimento;
- modalità di raccolta selezione ed organizzazione dei dati di pericolosità;
- modalità di localizzazione cartografica dei beni;
- elaborazione dei dati di pericolosità, vulnerabilità e rischio.

Tale analisi ha permesso quindi l'individuazione puntuale del bene, del suo stato di conservazione, del suo stato di vulnerabilità e conseguentemente del suo stato di rischio. La possibilità di avere a disposizione l'intera banca dati direttamente collegata alla procedura cartografica permette, attraverso delle consultazioni, attivabili direttamente dalla posizione geografica rilevata dalla cartografia territoriale, l'estrazione di tutte le informazioni pertinenti sulla vulnerabilità e sulla pericolosità del bene in oggetto. Inoltre tutte le carte possono essere ridisegnate "on line" ogni qual volta verrà aggiornato il data base della pericolosità o della vulnerabilità attraverso le campagne di schedatura territoriale.

L'utilizzo della carta del rischio permette, inoltre, il reperimento di tutte quelle informazioni ambientali, strutturali e territoriali che possono essere una buona base di conoscenza di riferimento per l'impostazione metodologica della progettazione di una copertura e di un intervento conservativo di un sito archeologico. Dalla banca dati possono essere estratti i dati sulla pericolosità territoriale del comune del sito di interesse (sismi, frane, esondazioni, direzione e prevalenza dei venti, ed altro), sulla vulnerabilità del sito (stato di conservazione, utilizzo dello scavo, sicurezza, gestione ed altro) ed avere, quindi, l'insieme di tutte queste informazioni utilizzabili come base per l'impostazione del progetto.

La Carta del Rischio del patrimonio culturale rappresenta, quindi, oggi il punto più avanzato di sintesi per quell'area di ricerca che mette l'accento sulla necessità di programmare la conservazione dei beni culturali soprattutto attraverso la prevenzione dei danni. Nonostante la presenza di alcune disomogeneità, tale strumento consente però di fornire una serie di risposte esaurienti ad alcune domande-chiave per l'impostazione delle politiche di conservazione.

Il Sistema Informativo Territoriale (S.I.T.)

Il Sistema Informativo Territoriale (SIT) è lo strumento fisico che, attraverso la schedatura conservativa dei beni culturali, permette di soddisfare una esigenza fondamentale per la conservazione del Patrimonio Culturale: determinare lo stato di conservazione dei beni in rapporto alle caratteristiche del territorio cui i beni appartengono.

In tal senso la Carta del Rischio è il prodotto dinamico del Sistema Informativo Territoriale ed i processi del sistema permettono di calcolare l'intensità del rischio di perdita cui è soggetto ogni bene monumentale e storico artistico appartenente al patrimonio culturale italiano e di conoscerne la distribuzione sul territorio attraverso rappresentazioni cartografiche tematiche aggiornabili.

Questo strumento raccoglie l'esperienza e l'approccio metodologico sviluppato da Giovanni Urbani nel 1975, con il Piano Pilota per la Conservazione programmata dei Beni Culturali in Umbria, il primo esperimento di valutazione globale dei fattori di degrado esteso a un intero territorio, la cui validità si confermò drammaticamente in occasione dei terremoti del Friuli (1976), e dell'Irpinia (1980). Allo stesso tempo recepisce l'indirizzo scientifico e metodologico delineato dalla

“Teoria del Restauro” di Cesare Brandi, ponendo in concreto le condizioni necessarie e sufficienti per realizzare anche il “restauro preventivo” attraverso la manutenzione sistematica e la conservazione programmata. Nella banca dati della carta del rischio dell’ICR ad oggi sono schedati 62756 beni suddivisi per regione (Figura 37).

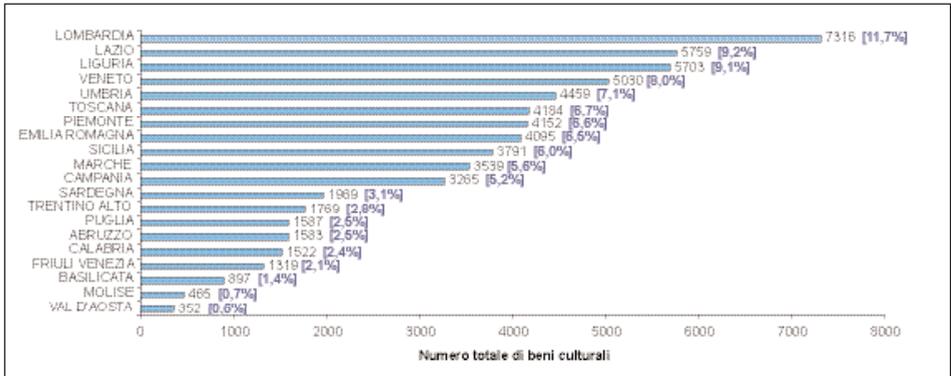


Figura 37: Distribuzione Regionale, in parentesi quadre le percentuali sul totale, dei beni culturali presenti in banca dati del Sistema Informativo Territoriale della Carta del Rischio dell’I.C.R.

Il GIS di gestione del sistema informativo territoriale (SIT) della carta del rischio permette di poter rappresentare in modo cartografico i tematismi di interesse, ad esempio sovrapponendo alle carte territoriali di alcuni comuni italiani, la consistenza dei beni (Figura 38).

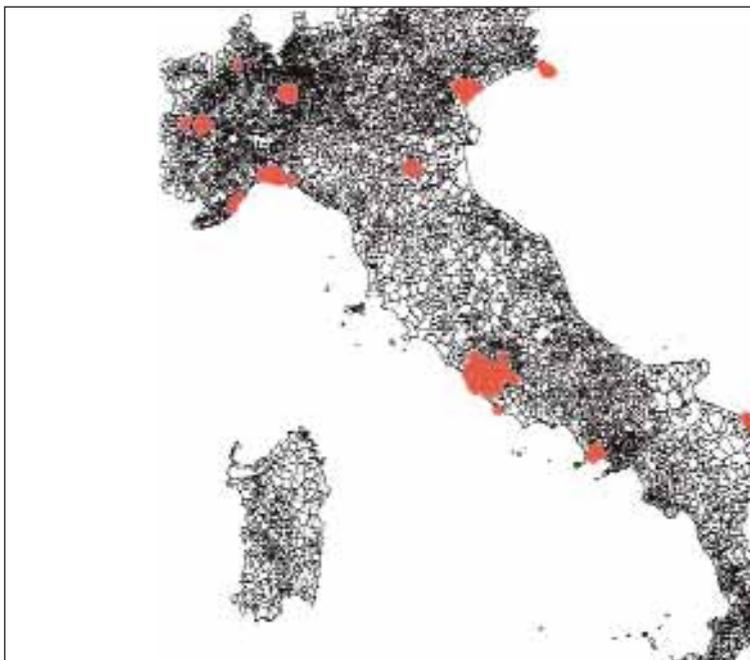


Figura 38: Tematismo sulla consistenza dei beni georiferiti in alcuni comuni italiani

BIBLIOGRAFIA

[1] Ministero dei Beni Culturali ed Ambientali - Istituto Centrale per il restauro, *Carta del Rischio del Patrimonio Culturale*, vol. 1, a cura di A.T.I. MARIS, Bonifica, Roma 1996.

[2] **Accardo G., Altieri A., Cacace C., Giani E., Giovagnoli A.**, *Risk map: a project to aid decision-making in the protection, preservation and conservation of Italian cultural heritage*, Conservation Science 2002, pp 44-49.

[3] **Accardo G., Giani E., Giovagnoli A.**, *The risk map of Italian cultural heritage*, Journal of architectural conservation, n°2 July 2003, pp 41-57.

[4] **Lazzarini L., Laurenzi Tabasso M.** – *Il Restauro della Pietra* – CEDAM, Padova, 1986.

[5] **Normal 1/88** “Alterazioni macroscopiche dei materiali lapidei: lessico”.

[6] **Camuffo D.**, *Microclimate for cultural heritage Developments in Atmospheric Science 23*, 1998 Elsevier

[7] **Bernardi A.** *Conservare opere d'arte: il microclima in ambienti museali* 2002.

[8] **Amoroso G. G.** – *Il Restauro della pietra nell'architettura monumentale*.

[9] **Sabbioni C., Ghedini N., Macchiarola M.**, *Deposizione atmosferica di zolfo e carbonio sui monumenti in pietra di Roma*; in Atti della 5^a Giornata di Scienza della Terra e dell'Archeometria, Patron Editore, Bologna, pp.: 141-144, Bari, 19-20/2/1998.

[10] **De Santis F., Allegrini I.**, *Heterogeneous reaction of SO₂ and NO₂ on carbonaceous surfaces*, Atmospheric Environment 26A, No 16, pp.: 3061-3064, 1992.

[11] **Laiz L., Hermosin B., Saiz- Jimenez C.**, 2002 - *Biodegradation of pollutants in urban environments*. In: GALÁN E., ZEZZA F. (Eds.), *Protection and conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities. Proceeding of the 5th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin*, Sevilla: 179-182.

[12] **Mandrioli P., Caneva G., Sabbioni C. (Eds.)**, *Cultural Heritage and Aerobiology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London.

[13] **Nugari M.P.**, 2003 - *The aerobiology applied to the conservation of works of art*. Coalition. Newsletter n. 6, Special Issue: Coalition Advanced Course “Biological Problems in Cultural heritage”, 8-9 November 2002, Florence, Italy: 8-10.

[14] **Warscheid Th., Braams J.**, - *Biodeterioration of stone: a review*.

International Biodeterioration & Biodegradation, 46: 343-368. 2000 (questo è il miglior lavoro pubblicato sul tema ma se dobbiamo autoreferenziarci:

D. Pinna, O. Salvadori, *I processi di biodeterioramento in relazione ai materiali dei beni culturali. Materiali lapidei*. La biologia vegetale per i beni culturali, vol.I. Nardini Editore 128-142, 2005

M.P. Nugari, D. Pinna, O. Salvadori *I processi di biodeterioramento in relazione ai materiali dei beni culturali. Materiali lapidei artificiali* La biologia vegetale per i beni culturali, vol.I. Nardini Editore 143-147., 2005

[15] **Sabbioni C.**, *L'areosol atmosferico e il degrado dei monumenti in pietra*; in Conservazione del patrimonio culturale, Accademia Nazionale dei Lincei, 1994 Roma.

[16] **Sozzi R.**, “Gli inquinanti e le emissioni”; in La micrometeorologia e la dispersione degli inquinanti in aria” APAT, CTN - ACE 2003.

[17] **F. W. Lipfert** - *Atmospheric damage to calcareous stones: comparison and reconciliation of recent experimental findings*- Atmospheric Environment, vol. 23, No. 2, 414-429, 1989.

[18] **Marabelli M., Giovagnoli A., Ivone A.**, *The risk map and the blackening index: a new recording apparatus*, 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice 19 – 24 June 2000.

[19] **Giovagnoli A., Marabelli M.**, *Influence of Marine Aerosol on Calcareous Stones Decay*, Art 099 Roma, 1999.

[20], [21] **Bonanni P., Brini S., Buffoni A., Stella G., Vialetto G.** – *Acidificazione ed Eutrofizzazione da deposizioni atmosferiche: le mappe nazionali dei carichi critici*- 2° Conferenza Nazionale, 2001.

[22] sito internet: www.corr-institute.se/ICP-Materials

