

# INDAGINI SULLA QUALITÀ DELL'ARIA IN AMBIENTI CONFINATI PER LA TUTELA DEL PATRIMONIO ARTISTICO

Balduzzi P. (^), Cavicchioli C. (\*), Negri A. (\*), Queirazza G. (+), Ravasini G., Ventura A.. (\*)

(\*)CISE S.p.a., (+)ENEL Spa/CRAM, (^)IMIT Ambiente – ECO VE.MA

## INTRODUZIONE

Il livello di conservazione di beni culturali custoditi all'interno di ambienti confinati (musei, chiese, archivi storici, biblioteche ..) è determinato da diversi fattori, spesso sinergici: la qualità dell'aria indoor ed outdoor (intesa sia dal punto di vista chimico che microbiologico), i fenomeni di scambio tra aria interna ed esterna, modalità di diffusione delle masse d'aria, e pertanto degli inquinanti nell'ambiente interno, e la reattività chimico-fisica degli inquinanti presenti nell'aria indoor (processi di adsorbimento o deposizione sulle superfici esposte).

Nel presente lavoro vengono esposti i risultati di una attività di ricerca che ha permesso di definire una metodologia di intervento per quanto riguarda lo studio del microclima, dei fenomeni diffusivi e di scambio interno/esterno e la determinazione di inquinanti quali SO<sub>2</sub> ed O<sub>3</sub>. Tali attività sono state realizzate utilizzando la tecnica del tracciante; sono poi stati utilizzati modelli matematici per la localizzazione/previsione di siti di accumulo di concentrazioni nell'ambiente indoor in studio.

Vengono riportati alcuni esempi di indagini ambientali eseguiti all'interno di edifici di interesse artistico culturale. Questi studi hanno fornito utili indicazioni relativamente allo stato della qualità dell'aria all'interno degli ambienti in esame.

## GLI INQUINANTI E I BENI ARTISTICI

Gli sforzi per controllare l'esposizione della popolazione a livelli pericolosi di composti inquinanti presenti nell'aria si sono principalmente concentrati sull'ambiente esterno (outdoor). Le normative nazionali ed internazionali specificano infatti i limiti di concentrazione per i principali inquinanti nell'aria, cui tendere nelle politiche di risanamento del territorio. Poiché, tuttavia, la maggior parte delle persone trascorre 80-90% del proprio tempo all'interno degli edifici, la qualità dell'aria indoor - nelle abitazioni, nei luoghi di lavoro e negli edifici pubblici assume una forte influenza sugli effetti sanitari globali attribuibili all'inquinamento atmosferico pertanto le ricerche in questo settore hanno trovato, di recente, un certo interesse.

La limitata ventilazione naturale di molti locali, indotta fra l'altro dalla crisi energetica degli anni 70, tende ad aggravare fenomeni di accumulo altrimenti controllabili. Il fatto che molti edifici nel terziario possiedano sistemi di ventilazione controllata ha generato negli ultimi anni numerosi casi della

cosiddetta Sick Building Sindrome (SBS) che ha ripercussioni sanitarie su ampie fasce di popolazione, oltre a creare problemi legati alla produttività di chi soggiorna a lungo in ambienti con scarsa qualità dell'aria.

Nell'ultimo decennio sono stati molti i lavori riportati sull'effetto di danneggiamento da parte di elevate concentrazioni di inquinanti a monumenti ed opere d'arte (chiese, statue, etc.) esposti, in ambienti urbani. La comprensione dei meccanismi chimici e fisici di aggressione, volto all'individuazione di un adeguato sistema di tutela, ha stimolato lo sviluppo di numerosi studi in merito. Gli studi sui meccanismi di danneggiamento dei materiali in ambiente confinato sono ancora pochi, e molto specialistici, ma si avvalgono degli studi e dell'esperienza sviluppata in questi campi. Quando si considera la qualità dell'aria indoor dal punto di vista igienico-sanitario, l'attenzione si focalizza essenzialmente su quei composti che hanno effetti rilevanti anche a basse concentrazioni, o che sono tipici degli ambienti confinati. Gli inquinanti più frequentemente studiati sono: CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, HCHO, vapori organici, radon, fumo di sigaretta, asbesto, particolato sospeso.

Anche negli ambienti museali è necessario porsi quesiti di tipo sanitario per quanto riguarda la qualità dell'aria: possono essere preoccupanti sorgenti di inquinamento interne al museo alcuni reperti fossili, che rilasciano in aria alcuni composti tossici utilizzati nel trattamento conservativo.

In linea più generale si può ritenere necessario controllare la qualità dell'aria in un ambiente museale, soprattutto per le implicazioni sanitarie, ma anche per il dovere di condurre una buona conservazione dei materiali pregiati in essi contenuti. Gli effetti macroscopici di degradazione avvengono su scale temporali di anni. Questi tempi spesso sono molto modesti, se confrontati con l'età dei reperti. Pertanto una loro buona conservazione non può talvolta prescindere da misure di controllo dell'ambiente in cui essi vengono esposti. Storicamente si è studiata dapprima l'influenza delle variabili ambientali – umidità e temperatura – sulla conservazione delle opere artistiche di pregio (affreschi, arazzi, quadri, manoscritti.); solo in un secondo tempo si è acuito l'interesse per il degrado legato a interazioni di tipo chimico con i gas e gli aerosol sempre più presenti in ambiente urbano. Particolare rilevanza hanno in questo settore le interazioni con ossidanti, principalmente l'ozono e composti acidificanti, quali gli ossidi di zolfo e di azoto. L'interazione di questi composti è regolata da un insieme di fattori, primo fra tutti il livello di concentrazione, l'umidità, le modalità e le caratteristiche morfologiche e chimiche dei materiali, e le caratteristiche diffusive dei composti gassosi stessi. Numerosi sono gli esempi di studi specifici su ciascuno di questi aspetti: i risultati, complessivamente, stanno contribuendo alla definizione di un piano completo di intervento per una idonea politica conservativa.

## **MATERIALI E METODI**

La presente descrizione non intende dare un esauriente panoramica sulle varie misure che si possono, e

si devono eseguire per determinare con completezza lo stato di salute di un ambiente museale, o di un edificio di alto valore artistico, intende bensì presentare una procedura di intervento, ed una serie di risultati, relativamente ad alcune problematiche specifiche, quali le meccaniche diffusive e la misura di inquinanti in ambiente indoor.

Un approccio più complesso al problema è particolarmente necessario in una prima fase del lavoro, nella quale si devono identificare gli aspetti significativi del problema in esame. Si è pertanto focalizzata l'attenzione su due tipi di inquinanti particolarmente importanti come aggressivi di materiali che necessitano di una lunga conservazione: ozono e biossido di zolfo.

### **I processi diffusivi**

La presenza di inquinanti gassosi in edifici di interesse artistico e culturale è spesso dovuta, essenzialmente, all'ingresso di aria esterna. Nella casistica esaminata è stato lecito concludere che in prima approssimazione questa assunzione era verificata.

Per valutare quali siano le opere potenzialmente esposte agli inquinanti presenti nell'ambiente confinato, non è sufficiente conoscere i ratei di ingresso di aria esterna, ma occorre conoscere inoltre la distribuzione spaziale degli inquinanti all'interno dell'ambiente.

Poiché i moti d'aria interni agli ambienti confinati e verso l'esterno dipendono dalle specifiche caratteristiche architettoniche dell'ambiente in esame, lo studio dei flussi d'aria viene effettuato ricorrendo all'utilizzo di tecniche sperimentali basate sull'impiego di gas traccianti. Tali gas permettono infatti di identificare le masse d'aria e di seguirne la diffusione sui piani orizzontale e verticale.

I traccianti utilizzabili a tale scopo debbono possedere le seguenti proprietà: essere chimicamente inerti, inodori, incolori, con densità simile a quella dell'aria (per avere una cinetica simile a quella delle altre masse d'aria), chimicamente stabili in intervalli di temperatura e pressione ambientali, non devono esser normalmente presenti nell'ambiente, devono esser misurabili con discreta precisione anche quando sono fortemente diluiti, non essere infiammabili, né esplosivi.

Il tracciante utilizzato nel presente lavoro è l'esafluoruro di zolfo ( $SF_6$ ) che soddisfa i requisiti di cui sopra. Le principali caratteristiche di questo composto vengono riportate nella seguente tabella:

<b>Formula</b>	<b><math>SF_6</math></b>
<b>Densità comparata a quella dell'aria</b>	<b>5.11</b>
<b>Concentrazione massima (limite di sicurezza)</b>	<b>1000 (ppm)</b>
<b>Interferenti</b>	<b>composti alogeni</b>
<b>Decomposizione termica a</b>	<b>500 °C</b>

La tecnica di misura prevede l'utilizzo di uno strumento, basato sul principio della rilevazione fotoacustica, in grado di misurare la concentrazione del gas tracciante  $SF_6$  in più punti di prelievo

all'interno dell'ambiente in esame. Tali misure vengono effettuate in tempo reale, successivamente ad un rilascio di SF<sub>6</sub>:

\* una prima, detta **fase dinamica**, nella quale il tracciante non è omogeneamente distribuito all'interno dell'ambiente confinato. In questa fase è possibile studiare i moti d'aria nei piani orizzontale e verticale. La risoluzione spaziale è ovviamente proporzionale al numero dei punti di prelievo.

\* una seconda, detta di **completo rimescolamento** - o fase stazionaria- nella quale le concentrazioni del tracciante sono uniformi all'interno della stanza: in questa fase è possibile studiare i processi di scambio tra l'aria interna e quella esterna, o quella presente negli ambienti contigui.

### **La strumentazione**

Per le misure di SF<sub>6</sub> è stato utilizzato uno strumento MULTI GAS MONITOR 1302 realizzato da Bruel & Kjaer, basato sul principio della rivelazione fotoacustica della radiazione infrarossa.

Il limite di rivelabilità dello strumento è di circa 5 ppb (circa 30 µg/m<sup>3</sup>) ed il tempo di risposta, che include la pulizia delle linee di adduzione del campione, è di circa 30 s.

Prima dell'effettuazione delle misure è necessario eseguire una serie di prove di calibrazione dello strumento ovvero: calibrazione di zero, mediante aria secca pulita; calibrazione di umidità, mediante aria umida pulita; calibrazione di span, misurando una concentrazione certificata di SF<sub>6</sub>. Durante la campagna è stata compiuta più volte una calibrazione interna dello strumento, per verificare che non si fossero verificate derive. Le concentrazioni misurate vengono quindi memorizzate in un file ASCII che viene quindi trasferito ad un calcolatore mediante collegamento RS-232.

Per le misure di inquinanti sono stati utilizzati analizzatori di precisione per aria ambiente, TECO, Thermo Environmental Co. Sono state eseguite misure simultanee di concentrazione indoor e outdoor, onde verificare la significatività dell'assunzione che gli inquinanti presenti nei locali avessero origine esclusivamente outdoor. A titolo di esempio, per l'esposizione della metodologia, in questo lavoro si presentano i risultati relativi a misure di O<sub>3</sub> e SO<sub>2</sub>.

L'analizzatore di ozono, fornisce un dato di concentrazione proporzionale alla misura dell'intensità di radiazione ultravioletta a 254 nm - frequenza di risonanza molecolare per l'ozono - assorbita dal campione di aria aspirato in una cella di reazione. La quantità di radiazione assorbita è proporzionale alla concentrazione di O<sub>3</sub> presente nella cella. Per quanto riguarda il rilevamento di concentrazioni di SO<sub>2</sub>, lo strumento opera secondo il principio della fluorescenza pulsata nell'ultravioletto.

Anche per le misure di inquinanti sono state eseguite prove di calibrazione degli strumenti per verificare l'accuratezza delle misure: calibrazione di zero e di span, prima e dopo l'esecuzione della campagna di misura.

E' stato poi necessario controllare la intercalibrazione dei due strumenti in laboratorio, ponendoli in misura nello stesso ambiente per lungo periodo, oltre che saltuariamente durante la campagna.

I due strumenti sono stati interfacciati con un data logger MICROS per l'acquisizione delle concentrazioni (esprese come segnali in potenza: 0-1 V). I valori di concentrazione, acquisiti ogni minuto, vengono memorizzati in un File ASCII e trasferiti a Personal Computer.

### **Gli inquinanti**

L'inquinamento aeriforme rappresenta una importante causa di deterioramento per manufatti cartacei o tessili di notevole interesse storico. Il problema dell'inquinamento assume particolare importanza nell'ambiente urbano, ove le sorgenti antropogeniche distribuite nel territorio - traffico autoveicolare, riscaldamento domestico ed attività industriali - producono preoccupanti livelli di inquinamento outdoor. Tali livelli esterni comportano poi, mediante la ventilazione, elevate concentrazioni anche all'interno degli ambienti confinati. Per tale motivo l'attività di ricerca è stata condotta in ambienti museali, o edifici, situati in ambiente urbano. La scelta degli inquinanti da monitorare è stata eseguita a seconda della localizzazione del edificio, e alla considerazione su quali fossero le sorgenti a cui esso era esposto.

L'ozono è una molecola che agisce nella stratosfera da efficace filtro alla radiazione ultravioletta, mentre nella bassa troposfera presenta una elevata reattività (ossidazione) con sistemi biologici e manufatti. La peculiarità di tale inquinante è legata alle sue elevate caratteristiche ossidanti, ovvero alla sua reattività con i composti presenti sulle superfici esposte con conseguente possibile alterazione delle medesime. L'interazione dell'ozono con manufatti avviene attraverso processi di ossidazione che, modificando la composizione chimica delle specie esposte, possono produrre effetti dannosi sui manufatti ed in particolare sui pigmenti utilizzati nei dipinti sui materiali tessili di vario genere. Le concentrazioni più elevate sono riscontrabili in ambienti urbano e suburbano ed in periodi di elevata insolazione. Ciò è dovuto alle sinergie tra la radiazione solare e composti chimici presenti nell'atmosfera urbana : ossigeno, ossidi di azoto ed idrocarburi.

Il **biossido di zolfo** è invece un potente acidificante atmosferico, altamente solubile in principalmente prodotto dalla combustione di combustibili fossili contenenti zolfo, e presenta elevata reattività con marmi gessi, crete, carte, cotone, lino. La sua presenza all'interno di edifici nei quali sono custoditi opere grande valore artistico costituisce pertanto un notevole rischio, e necessita di interventi mitigativi.

### **La modellistica**

L'utilizzo di un modello matematico è di particolare importanza per stimare le concentrazioni indoor in assenza di adeguate misure sperimentali e/o per stimare l'efficacia di eventuali interventi mitigativi finalizzati alla riduzione dei livelli indoor. Nel caso in esame si è voluto stimare le concentrazioni massime di esposizione agli inquinanti, mediante un modello matematico monocompartimentale (15) del tipo a parametri concentrati. Dalla misura delle concentrazioni indoor e outdoor, unitamente ai

risultati delle misure di SF<sub>6</sub>, è possibile stimare le costanti di rimozioni dell'inquinante.

## RISULTATI

In figura 1 sono riportati gli andamenti delle concentrazioni indoor ed outdoor di ozono misurate durante una delle campagne di misura (svolta in un archivio storico); la campagna di misura ha avuto in periodo estivo, per valutare la massima esposizione dei manufatti a questo inquinante. Come si osserva dalla figura, per esigenze di sicurezza non è stato possibile effettuare misure esterne nelle ore di chiusura della sala ovvero nei due seguenti periodi: h.0.0-8.30 ed h 16.30-24.

Sempre dall'esame della figura 1 risulta che, nel periodo di misura, **le concentrazioni esterne sono piuttosto elevate** e raggiungono valori massimi pari a circa 100 ppb (circa 200 µg/m<sup>3</sup>). La collocazione temporale della campagna risulta pertanto idonea agli scopi dello studio. Le concentrazioni di ozono indoor risultano inferiori e raggiungono il valore massimo di 26 ppb (circa 51 µg/m<sup>3</sup>). I valori medi giornalieri sono generalmente inferiori a 10 ppb. Si osserva che i valori consigliati dalla letteratura scientifica, che per ambienti museali sono compresi tra 1 e 13 ppb (ovvero 2-26 µg/m<sup>3</sup>) (4), vengono superati solo nelle giornate estive particolarmente assolate nelle quali i livelli esterni di ozono sono molti elevati.

Dalle misure è risultato che le concentrazioni esterne presentano il classico andamento a campana con un picco di concentrazione leggermente in ritardo rispetto all'ora di massima insolazione. A questo andamento è sovrapposta una modulazione generata da molteplici fattori: variazioni dell'insolazione, aumento o diminuzione del traffico (che emette NO, altamente reattivo con l'ozono), etc. All'interno della sala le concentrazioni risentono a loro volta, con un certo ritardo, dell'aumento delle concentrazioni esterne. Dall'esame delle concentrazioni misurate risulta che **le concentrazioni interne sono generalmente il 20 % di quelle esterne.**

L'analisi delle concentrazioni di SF<sub>6</sub> nei punti di prelievo (posizionati a reticolo all'interno dei locali) ha fornito interessanti informazioni: il tracciante rilasciato nelle vicinanze degli accessi al locale a simulazione dei flussi d'aria entranti da quest'ultima, permette di risalire ai moti preferenziali degli inquinanti; è stato quindi possibile pertanto valutare i punti maggiormente esposti al contatto diretto con l'inquinante, punti nel quale è sconsigliabile tenere opere di un certo valore. I principali motori di questi moti interni sono i moti termici mentre i gradienti di concentrazione paiono giocare un ruolo minore. Utilizzando la modellistica precedentemente descritta è stato possibile, in particolare, stimare la costante di trasformazione dell'ozono, **λD**. In figura 2 si riportano i parametri di dispersione e di rimozione per l'ozono all'interno di un archivio storico desunti da dati di concentrazione indoor e outdoor e da misure con gas tracciante.

Dall'esame di tale figura risulta che una costante di reattività chimico-fisica pari a 1 [h<sup>-1</sup>] ben riproduce i dati sperimentali. Tale valore bene si accorda coi dati di letteratura, e conferma pertanto la bontà delle

assunzioni condotte nell'applicazione della modellistica. Sempre in figura 2, per il medesimo periodo, le concentrazioni previste dal modello per i punti a 50 cm dal suolo (punti caratterizzati da una ventilazione superiore): la maggior ventilazione associata a questa altezza determina un sensibile aumento delle concentrazioni di ozono, circa il 50 % di quelle outdoor. Altre applicazioni della metodologia hanno riguardato sale di musei con pregiati arazzi, nelle quali si utilizza la ventilazione naturale come meccanismo di ricambio delle masse d'aria. Anche in questo caso è stato possibile definire l'entità dei meccanismi di reazione, descrivere i flussi delle masse d'aria all'interno del locale, e valutare quali fossero le zone interessate da più elevate concentrazioni. In Figura 3 si riportano graficamente i risultati di altri esempi di applicazione della metodologia: tali indagini hanno riguardato lo studio della dinamiche delle masse d'aria in chiese di notevole pregio artistico.

## CONCLUSIONI

Nel presente lavoro sono stati riportati esempi di applicazione di una metodologia, più volte utilizzata per indagini ambientali all'interno di edifici di interesse artistico, storico e culturale.

Questi risultati, pur non definendo completamente la qualità dell'aria indoor, hanno tuttavia fornito utili indicazioni relativamente ai livelli di inquinamento presenti ed alla dinamica delle masse d'aria indoor. L'esame delle misure di concentrazione e della diffusione (mediante gas tracciante SF<sub>6</sub>), ha permesso di individuare quelle zone nelle quali le opere d'arte sono esposte ad elevati carichi di inquinanti.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) G. Thomson: "The.Museum Environment". Butterworth- Heinemann Ltd, 1986.
- 2) C. L- Shaver, G R. Cass and J. R. Druzik, Ozone and the deterioration of work of art, Environ. Sci. Technol, 1983,17:748-752.
- 3) D. Groscjean, P. M. Withmore and G. R. Cass, Ozone fading of natural organic colorants: mechanisms and products of reaction of ozone with indigos, Environ. Sci. Technol, 1988, 22:292-298.
- 4) E.L. Williams **II**, **D.** Groscjean, Removal of atmospheric oxidants with annular denuders, Environ. Sci. Technol, 1990, 24:6, 1990.
- 5) E. X. Mueller, L.Loeb and W. H. Mapes, decomposition rates of ozone in living areas, Environ. Sci. Technol, 1973, Voi 7, N 4, 342.
- 6) R. H. Sabersky, D. A. Sinema and F. H. Shair, concentrations, decay rates and-removal of ozone and their relation to establishing clean indoor air, Environ. Sci. Technol, 1973, Voi 7, N 4, 347.
- 7) D. Grosejean, P. M. Withmore, C. P. De Moor and G. R. Cass, Fading of alizarin and related artists pigment by atmospheric ozone: reaction products and mechanism, Environ. Sci. Technol, 1987, Voi 21, N 7,347.
- 8) W. W. Nazaroff, L. G. Salmon and **G.R.** Cass, Concentration and fate of airborne particles in

museums, Environ. Sci. Technol, 1990, Voi 24, N 1,66.

9) M. Uppmann, Health effects of tropospheric ozone, Environ. Sci. Technol, 1991, Voi 25, N 12,1954.

10) P. M. Withmore, G. R. Cass and J. R. Druzik, The ozone fading of traditional organic colorants on paper, JAIC (1987) 26:45-58.

11) L. S. Jaffe, The effect of photochemical oxidants on materials, Journal of the Air Pollution Control Association (1967), 6: 375.

12) P. M. Withmore and G. R. Cass, The ozone fading of traditional japanese colorants, Studies in conservation, (1988) 33:29-40.

13) A. A. Katai. C. Shcherch, Mechanism of ozone attack on alpha-methyl glucoside and cellulosic materials, Journal of Polymer Science - Part A-1 (1966), 4:2683.

14) F.H. Shair, K.L. Heitner (1974) Theoretical model for relating indoor pollutant to those outside Environmental Science and Technology 8:444 Maryland - U.S.A.

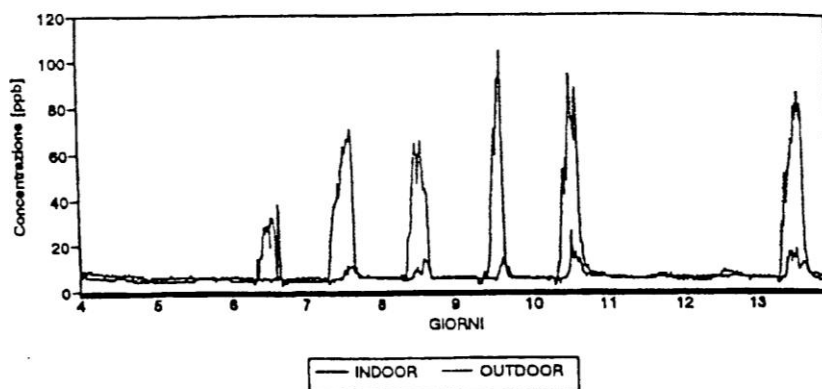


Fig. 1 : Monitoraggio di inquinanti in ambienti museali – Misure di ozono

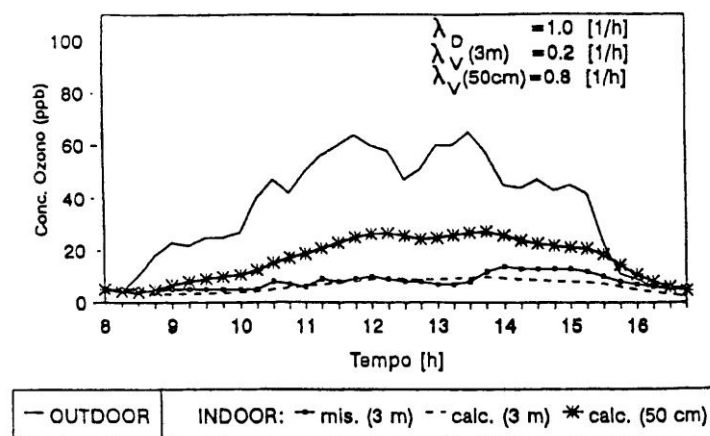


Fig. 2 : uso della modellistica in ambienti museali – Concentrazioni misurate e previste di ozono



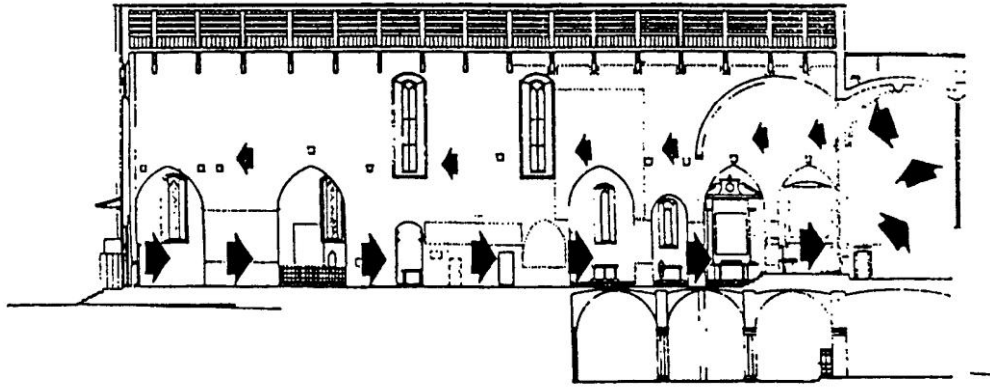


Fig. 3 : Analisi dei flussi delle masse d'aria in ambienti confinati