

1° Congresso Nazionale

8-9 Maggio 2006

GEOLOGIA

Sala del Piano Nobile
Palazzo Gradari
Pesaro

& Salute

IN SALUTE CON LA SCIENZA

un'iniziativa promossa e organizzata da:

Rodolfo Coccioni

Istituto di Geologia e Centro di Geobiologia
Università degli Studi di Urbino "Carlo Bo"

Fabio Tateo

Istituto di Geoscienze e Georisorse-CNR,
c/o Dipartimento di Geologia, Paleontologia e Geosica
Università degli Studi di Padova

con il patrocinio di:

Regione Marche

Amministrazione Provinciale di Pesaro e Urbino

Amministrazione Comunale di Pesaro

Università degli Studi di Urbino "Carlo Bo"

Associazione Italiana per lo Studio delle Argille ONLUS

Ordine Nazionale dei Geologi

Società Italiana di Geologia Ambientale

Informazioni generali

- Tipo di presentazione: orale e poster
- Scadenza iscrizione e sottomissione dei riassunti (vedi moduli allegati):
8 aprile 2006
- Seconda circolare: **15 aprile 2006**
- Quota di iscrizione (da versare al momento della registrazione): **€ 150**
- La quota di iscrizione comprende: volume dei riassunti, i coffee-break e il volume degli Atti del 1° Seminario Nazionale di Studio "Geologia & Salute", 7 maggio 2005, Pesaro (vedi allegato)

Adesioni ed informazioni:

Rodolfo Coccioni

Istituto di Geologia e Centro di Geobiologia
Università degli Studi di Urbino
0722 304237
347 3520122
cron@info-net.it

Fabio Tateo

Istituto di Geoscienze e Georisorse CNR
c/o Dipartimento di Geologia, Paleontologia e Geofisica
Università degli Studi di Padova
049 8272062
328 4562129
tateo@igg.cnr.it

Links utili: www.comune.pesaro.ps.it; www.provincia.ps.it;
www.noseonline.org



Istituto di Geologia
Università degli Studi di Urbino "Carlo Bo"



MILLECINQUECENTOSI
Università degli Studi di Urbino
V Centenario della Fondazione



Regione Marche



Provincia di Pesaro-Urbino



Comune di Pesaro



1° Congresso Nazionale

Geologia & Salute

IN SALUTE CON LA SCIENZA

8 -9 maggio 2006

**Sala del Piano Nobile
Palazzo Gradari
Pesaro**

**Riassunti / Abstracts
e
Lista dei Partecipanti**

**Un'iniziativa promossa e organizzata da:
Rodolfo Coccioni
Fabio Tateo**

**e con il patrocinio di
Regione Marche
Amministrazione Provinciale di Pesaro e Urbino
Amministrazione Comunale di Pesaro
Università degli Studi di Urbino "Carlo Bo"
Associazione Italiana per lo Studio delle Argille ONLUS
Ordine dei Geologi delle Marche
Società Italiana di Geologia Ambientale**

Riassunti / Abstracts

APPLICAZIONI GIS PER LO STUDIO DELLA PERICOLOSITÀ DA RADON NEL COMUNE DI CIAMPINO (ROMA)

Annunziatellis A., Ciotoli G., Lombardi S.

Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Roma "La Sapienza", P.le A. Moro 5, 00185 Roma

INTRODUZIONE

Tra i rischi geologici lo studio del radon (^{222}Rn) negli ambienti chiusi riveste una considerevole importanza proprio perché in questi ambienti si verificano livelli più elevati che all'aperto, ed è per questo motivo che si parla di radon in termini di rischio geologico. Recenti ricerche hanno dimostrato che la principale fonte (80-90%) del radon nelle abitazioni (*indoor radon*) è costituita dal terreno su cui poggiano gli edifici (Keller et al., 1992). La produzione ed il trasporto del radon dal terreno all'interno delle abitazioni dipendono da fattori geologici quali: il contenuto in radio delle rocce (^{226}Ra , diretto genitore del radon), il coefficiente di emanazione, l'umidità, la permeabilità, ecc. (Varley e Flowers, 1998; Nazaroff et al., 1988). Pertanto, le agenzie di protezione ambientale nazionali ed internazionali raccomandano l'individuazione delle aree a maggiore concentrazione di radon in quanto aree ad elevata pericolosità (*radon prone-areas*).

In questo lavoro sono presentati i dati di radon ottenuti da una prospezione dei gas nel suolo e da misure all'interno delle abitazioni (*radon indoor*) effettuate nel comune di Ciampino (Roma) (Fig. 1). L'obiettivo generale della ricerca è stato lo studio della correlazione tra le informazioni geologiche e la pericolosità da radon di un'area (Astori et al., 2002) al fine di fornire una cartografia tematica integrata che possa essere utilizzata dalle amministrazioni locali per il riconoscimento e l'adozione delle opportune contromisure nelle zone a maggior rischio. In particolare, è stata sviluppata una metodologia di analisi ed elaborazione dei dati utilizzando tecniche statistiche e geostatistiche, e un Sistema Geografico Informativo (GIS) al fine di identificare: (i) le concentrazioni di fondo legate al contributo litologico (^{222}Rn all'equilibrio con il ^{226}Ra); (ii) le aree anomale dovute alla migrazione del gas lungo percorsi più permeabili (faglie e fratture); (iii) le zone caratterizzate da una elevata pericolosità, dove saranno effettuate indagini mirate per la misura del radon *indoor*. A tale proposito in Italia è in vigore il DLgs. 241/2000 che recepisce la direttiva CE 29/96, la quale suggerisce un limite di 400 Bq/m^3 per gli edifici esistenti e di 200 Bq/m^3 per gli edifici di nuova costruzione.

RISULTATI E CONCLUSIONI

L'approccio metodologico utilizzato in questo studio ha previsto la selezione delle informazioni geologiche (tematismi) correlate alla pericolosità da radon e la loro conversione in formato digitale vettoriale (punti, linee o poligoni) su mappe a scala 1:10.000. Tutti i dati sono stati elaborati mediante l'applicazione di funzioni spaziali presenti nel ArcGis 8.3 (Esri Inc. ©1999-2002) e trasformati in formato raster "GRID" con celle di $100 \times 100 \text{ m}$. L'applicazione di tecniche geostatistiche (*kriging*, *indicator kriging*) ha permesso sia l'elaborazione della mappa di distribuzione del radon nei gas del suolo (mappe del potenziale di radon), sia l'elaborazione di una mappa di probabilità.

La mappa del potenziale di radon è stata calcolata considerando le seguenti informazioni geologiche:

- tipo di roccia: mappa geologica dei Colli Albani a scala 1:10.000 (De Rita et al., 1988);
- contenuto in radio (^{226}Ra): ad ogni formazione affiorante è stato assegnato un valore medio di radio (Orlando et al., 1998);
- coefficiente di emanazione: parametro variabile tra 0.08 a 0.35% nei diversi tipi di suoli e rocce, che esprime la quantità di atomi di radon che possono sfuggire dalla roccia (Orlando et al., 1998);
- porosità delle rocce affioranti: variabile da 0.1 (10%) a 0.5 (50%) (Ventriglia, 2002);
- presenza di faglie: vie di migrazione preferenziale (faglie) affinché il radon possa raggiungere velocemente l'ambiente superficiale a causa del suo breve tempo di dimezzamento (3.825 giorni) (Ciotoli et al., in stampa; Ciotoli et al., 1998);
- concentrazione di radon nei gas del suolo: misurata in situ.

Il tematismo “geologia” (poligonale) è stato semplificato in undici tipi litologici, ad ogni poligono sono stati assegnati un valore medio di contenuto in radio, del potere di emanazione, di porosità e di densità. Queste nuove variabili sono state utilizzate per calcolare un nuovo tematismo mediante la formula di Akerblom (Akerblom, 1993): l’attività del ^{222}Rn all’equilibrio con il diretto genitore (^{226}Ra) (Fig. 1a). Il valore ottenuto per ogni litologia può essere considerato la soglia tra il contributo litologico (fondo naturale prodotto dal decadimento del ^{226}Ra) e la concentrazione di radon legata ad una risalita lungo zone a maggiore permeabilità (faglie). Il valore medio del radon all’equilibrio calcolato per l’area indagata è di 65 kBq/m^3 .

La mappa di distribuzione di radon nei gas del suolo è stata elaborata mediante metodi geostatistici (*kriging*), che utilizzano la dipendenza spaziale tra le osservazioni (modello del variogramma) per calcolare valori della variabile in localizzazioni non campionate (Fig. 1b). Il GRID del radon all’equilibrio è stato sottratto da quello della mappa di distribuzione ottenendo una mappa della concentrazione di radon residua (Fig. 1c), cioè il radon non prodotto dal decadimento del radio, ma legato alla migrazione lungo le discontinuità tettoniche. Questi due mappe mostrano sia il potenziale del radon dovuto al solo fondo naturale, sia la presenza di possibili zone anomale legate ad un’origine più profonda del gas e, pertanto, maggiormente pericolose.

L’analisi della varianza (ANOVA fattoriale) è stata applicata sui dati di radon *indoor* stratificati a seconda del livello abitativo (seminterrati, piani terra e primi piani), della stagione (semestre estivo e invernale) e dei valori misurati nel suolo suddivisi in tre classi (minori del fondo naturale, 65 kBq/m^3 ; mediamente anomali, tra 65 e 80 kBq/m^3 ; anomali, $>80 \text{ kBq/m}^3$). I risultati ottenuti hanno messo in luce: (i) una relazione diretta tra radon *indoor* e livello abitativo; (ii) una stagionalità del fenomeno, i valori di radon indoor sono in media più bassi durante il periodo estivo sia per la maggiore ventilazione degli ambienti, sia perché un suolo più secco favorisce una maggior penetrazione dell’aria atmosferica nel suolo con conseguente diluizione delle concentrazioni; (iii) una relazione diretta tra concentrazione nel suolo e *indoor*, cioè che per valori superiori a circa 60 kBq/m^3 nel suolo è probabile avere *indoor* valori superiori al limite di 400 Bq/m^3 . Utilizzando tale valore di soglia è stato applicato l’Indicator Kriging per elaborare una mappa di probabilità che il valore stimato superi tale valore di soglia (Fig. 2).

I risultati ottenuti hanno messo in evidenza l’utilità dell’integrazione tra le tecniche di analisi statistica, geostatistica e il GIS per:

- riconoscere la distribuzione spaziale delle concentrazioni di radon in ambiente superficiale dovuta ai diversi contributi litologico e strutturale;
- elaborare mappe del potenziale di radon al fine di delimitare zone pericolose dove intensificare le misure *indoor*.

Referenze

- AKERBLOM, G., 1993. Ground radon: monitoring procedure in Sweden, paper presented at the “JAG” disc. meeting on “radon workshop, geology, environment, technology.” *R. Astron. Soc.*, London, feb. 12.
- ASTORRI F., BEAUBIEN S.E., CIOTOLI G., LOMBARDI S., 2002. An assessment of gas emanation using GIS and geostatistics, *Health Physics*, 82/3, 358-366.
- CIOTOLI G., LOMBARDI S., ANNUNZIATELLIS A., Geostatistical analysis of soil gas data in a high seismic intermontane basin: the Fucino plain (Central Italy), *Journal Geophys. Res.*, in stampa.
- CIOTOLI G., GUERRA M., LOMBARDI S., VITTORI E., 1998. Soil gas survey for tracing seismogenic faults: a case-study the Fucino basin (Central Italy), *Journal Geophys. Res.*, 103 B(10), 23,781-23,794.
- DE RITA D., FUNICIELLO R., PAROTTO M., 1988. Carta Geologica del Complesso vulcanico dei Colli Albani (Vulcano Laziale), scala 1:50000, CNR PFG, Gruppo Nazionale per la Vulcanologia
- KELLER G., SCHNEIDERS H., SHÜTZ M., SIEHL A., STAMM R., 1992. Indoor radon correlated with soil and subsoil radon potential – a case study, *Environ. Geol. Water Sci.*, 19, 113-119.
- NAZAROFF W.W. MOED B.A., SEXTRO R.G., 1988. Soil as a source of indoor radon: generation, migration and entry, in Nazaroff W.W.; Nero A.V. (eds). radon and its decay products in indoor air. New York: Wiley and Sons; 57-112.
- ORLANDO P., MASSARI P., PAOLELLI C., AMICI M., BENVENUTI F., TRAVISI R., 1998. An improved method to evacuate the ^{222}Rn emanation from building materials. *Proceedings of the XI National Congress in: Research Activities in: Radiochemistry, Radiation Chemistry, Nuclear And Radioelements Chemistry*, Rome 30/09 – 2/10.
- VARLEY N.R., FLOWERS A.G., 1998. Indoor radon prediction from soil gas measurements, *Health Physics*, 74/6, 714-718.
- VENTRIGLIA U., 2002. Geologia del territorio del Comune di Roma, a cura dell’Amm. Prov. di Roma, Roma.

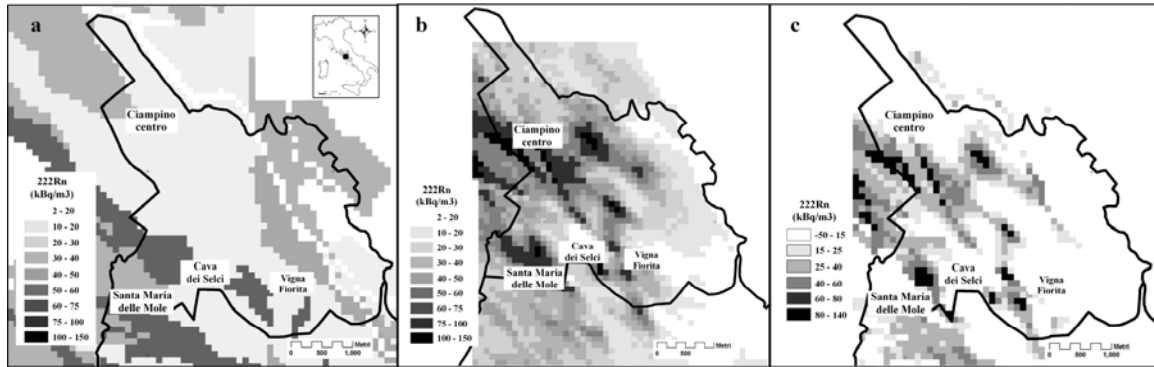


Figura 1 – La figura mostra le mappe di distribuzione del radon nel suolo nel territorio del comune di Ciampino. Le mappe sono rappresentate in formato GRID con celle elementari di 100x100m. La mappa (a) rappresenta la distribuzione del ^{222}Rn all'equilibrio con il ^{226}Ra contenuto nelle litologie affioranti; la mappa (b) mostra la distribuzione delle concentrazioni di ^{222}Rn nei gas del suolo calcolata utilizzando i parametri del modello del variogramma nel kriging; la mappa (c) mostra la distribuzione delle concentrazioni residue di ^{222}Rn nei gas del suolo calcolate sottraendo la mappa (a) dalla (b). La distribuzione risultante rappresenta il radon non prodotto dal decadimento del radio, ma legato alla migrazione lungo le discontinuità tettoniche.

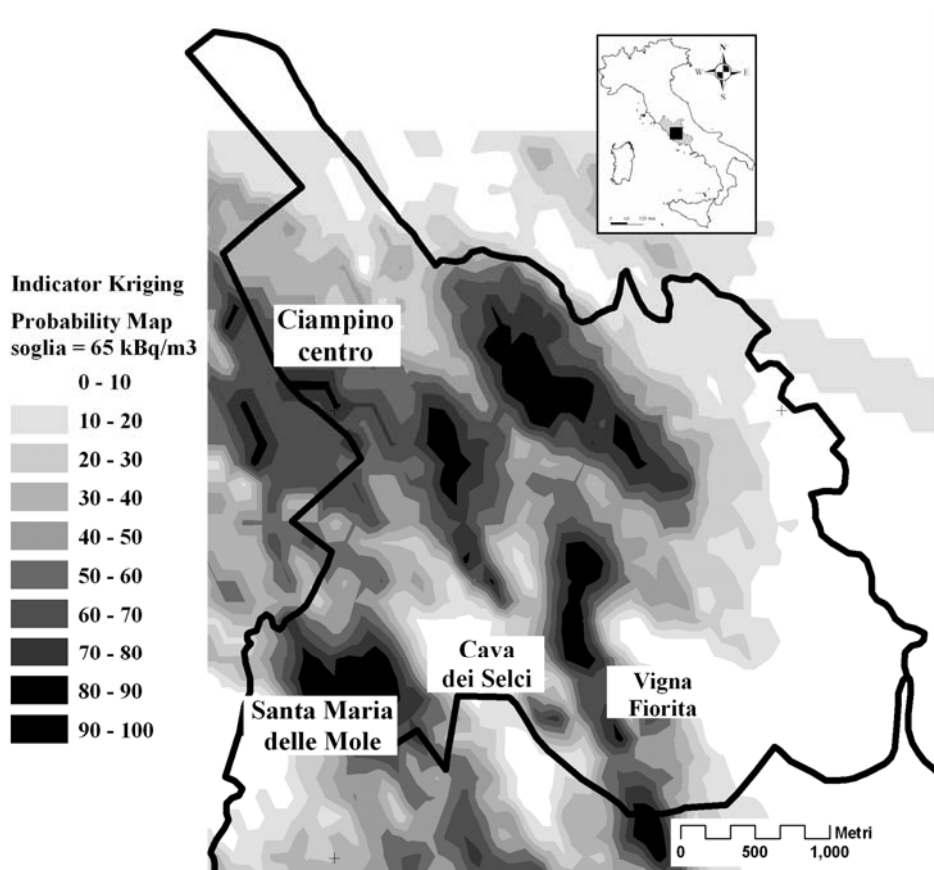


Figura 2 – La figura mostra la distribuzione della probabilità (%) che le concentrazioni di ^{222}Rn nei gas del suolo superino il valore di 65 kBq/m^3 . Tale valore corrisponde ad una concentrazione nel suolo oltre la quale è possibile avere indoor concentrazioni superiori al limite di 400 Bq/m^3 . La mappa è stata calcolata mediante il metodo del Indicator Kriging.

**RILIEVO GEOBIOLOGICO D'AREA SITA NEL COMUNE DI RICCO' DEL GOLFO (SP)
ASPETTI GEOLOGICO-GEOMORFOLOGICI, IDROGEOLOGICI E BIOFISICI**

Berti S., Deruto V., Zanicchi M.

Con il presente lavoro s'intende esporre una metodologia di rilievo geobiologico con approccio metodologico, a carattere multidisciplinare, che ha coinvolto differenti professionalità le quali hanno operato con metodologie e tempistiche differenti sulla stessa porzione di territorio. La metodologia descritta si sviluppa in due fasi: una fase preliminare in cui si sono acquisite le informazioni generali ed eseguite le prime misure strumentali, nella quale si è anche provveduto al confronto delle differenti osservazioni ottenute. Sulla base dei risultati di tale prima fase di lavoro, è stato stilato il programma delle attività della seconda fase di approfondimento delle situazioni emerse più significative.

Il termine "geobiologia" è stato coniato recentemente ed è formato da due componenti: dal greco "Geo" la Terra e "Biologia" (bios+logos) "vita o essere vivente + discorso o dottrina" quindi, con significato più estensivo, lo studio degli esseri viventi. Una definizione appropriata può quindi essere la seguente: "Studio dei fenomeni della vita in interazione con la terra". La geobiologia come disciplina nasce con la bioarchitettura come indagine preliminare e insostituibile alla progettazione, a corollario e a conferma delle tradizionali indagini richieste per un corretto *iter* progettuale, sia esso a scala urbanistica o residenziale. In realtà, come tutte le discipline che caratterizzano la bioarchitettura, ha radici antichissime, basti pensare che la lettura del territorio precedente agli insediamenti umani è sempre esistita. I romani, per esempio, si servivano delle greggi per stabilire il posto più adatto per costruire le loro città. Le tribù nomadi dei deserti, come gli aborigeni australiani, seguono delle vie preferenziali per trovare l'acqua e il cibo senza l'ausilio di bussole o carte. Da questo si deduce che le interazioni uomo-ambiente attraverso la lettura del territorio sono da sempre tenute in considerazione per muoversi e per relazionarsi con esso. L'indagine geobiologica, attraverso lo studio delle interazioni biofisiche, dell'elettromagnetismo, della geologia, dell'inquinamento *indoor*, si prefigge una lettura del territorio e del costruito, che ha lo scopo di individuare le zone maggiormente adatte per gli insediamenti urbanistici o per migliorare le condizioni abitative all'interno del costruito, perseguendo lo scopo principale della bioarchitettura che è il raggiungimento del benessere psico-fisico dell'individuo. La geobiologia raggruppa discipline di diversi settori scientifici quali la fisica, la chimica, la fisiologia, la biologia, la geologia, la psicologia, l'ingegneria. Per le indagini geobiologiche ci si avvale dell'ausilio di molti strumenti, propri delle singole discipline coinvolte nell'analisi, che variano dalle carte geologiche, alle apparecchiature elettroniche, alle antenne di rilevamento biofisico. Per quanto attiene la parte geologica sono state sviluppate preliminarmente:

- La raccolta delle informazioni bibliografiche sull'area;
- L'analisi delle fotografie aeree stereoscopiche (Regione Liguria) e relativa fotointerpretazione;
- Il rilievo geolitologico di dettaglio e dei rapporti formazionali dell'area e geologico strutturale degli affioramenti litoidi, elaborazione statistica dei risultati del rilievo;
- Il rilievo della geomorfologia della porzione di versante nell'ottica del riconoscimento dei fenomeni carsici;
- ricostruzione della situazione idrogeologica locale e dello schema preliminare di circolazione delle acque superficiali e sotterranee;

Nella porzione di versante investigata, affiora la formazione denominata "della Spezia" (Norico-Retico Superiore) ed in particolare il Membro dei Calcari di Portovenere. Questo è rappresentato da strati decimetrici di calcari grigio scuri, alternati, in subordine, a livelli marnosi o dolomitici. Si sono rilevate giaciture degli strati calcarei, con inclinazione modesta e con differente direzione d'immersione rispettivamente a nord (traverpoggio franapoggio rispetto al versante) e sud (reggipoggio) di una linea di frattura rilevata. Sono state rilevate altre due famiglie di giunti di discontinuità: K1 con piani a fortissima inclinazione (75-80° sull'orizzontale), con direzione d'immersione variabile ai due lati della frattura suddetta e la famiglia K2 con direzione d'immersione

costante in tutti i rilievi. I giunti di strato evidenziano un'apertura delle discontinuità inferiore 0.1 mm che aumenta ai valori della classe 0.1-1 mm di Bieniawski, 1989, per K1 e K2. Materiale argilloso di riempimento è presente costantemente nei giunti di strato, mentre tale presenza è sporadica in K1 ed ancor più rara in K2. E' stato riconosciuto un sistema carsico, rappresentato da numerose doline; una in particolare è intuibile nell'area di studio dalla conformazione del terreno in leggera depressione nella parte meridionale della spianata sommitale (dolina di tipo "a ciotola" – G.B.Castiglioni - 1986).

Questa si è originata per approfondimento delle fratture subverticali delle famiglie K1 e K2 (la dolina è contornata da alcuni fori carsici di dimensione decimetrica e profondità metrica). A valle della dolina è presente una sorgente, posta a quota inferiore ed in allineamento con la depressione morfologica di cui sopra, e comunque nella direzione di flusso idrico preferenziale entro il substrato roccioso. La direzione di flusso rappresenta la risultante delle orientazioni dei due sistemi di fratture coerenti con le lineazioni tettoniche a più grande scala. La prima campagna d'indagini ha evidenziato, oltre alla natura calcarea del substrato incassante ed alla presenza di prodotti argillosi d'alterazione dei calcari (nella coltre regolitica e in parte delle fratture), altri due elementi di potenziale interferenza geobiologica quali la frattura orientata in direzione NW-SE ed il presunto flusso idrico sotterraneo in direzione S.

La definitiva ricostruzione della situazione sarà condotta con le indagini di seconda fase, finalizzate alla ricostruzione dell'andamento del substrato roccioso ed alla variazione spaziale dello stato di fratturazione, delle eventuali emergenze carsiche e tettoniche sepolte ed il definitivo schema di circolazione sotterranea delle acque. Ciò attraverso indagini geosismiche a rifrazione con interpretazione tomografica e dei potenziali elettrici spontanei ed in particolare: il **Potenziale elettrocinetico (streaming potential)-SP ed il Potenziale di diffusione (Diffusion potential)**. Sull'area in esame, oltre al rilievo delle coordinate con sistema GPS, sono state eseguite misure della radioattività di fondo e dei campi elettromagnetici nella banda da 1 MHz a 3 GHz ed ELF. Infine si sono ricostruite eventuali anomalie magnetiche (macroscopiche) sulla "MAP OF ITALIAN TOTAL FIELD MAGNETIC ANOMALY" del CNR. Circa la radioattività di fondo, si è rilevato un valore medio di 0.8 mSv/anno (min. 0.7 mSv/anno – max 0.9 mSv/anno), minore del valore di 5 mSv/anno stabilito da IRCP. Il campo elettromagnetico (banda 1MHz-3GHz) è risultato al massimo di 0.5 V/m. I campi ELF (banda 30-300 Hz) sono risultati non apprezzabili e dell'ordine di 10 nanotesla, (non esistono linee di distribuzione in un raggio di circa 500 m). Il terreno esaminato ricade in un area di campo magnetico uniforme derivante sia dalla cartografia di cui sopra, che dal raffronto di direzioni N-S magnetico rilevate con bussola digitale, in vari punti di differenti allineamenti, definiti con strumentazione topografica elettronica all'atto del rilievo. In fase successiva si valuterà la necessità di eseguire misure magnetometriche di precisione con strumento a protoni (precisione 1 gamma) per verifica dell'interferenza della struttura sepolta (dolina e o frattura) sul campo magnetico terrestre. Per quanto attiene all'indagine più strettamente biofisica, eseguita nell'area in oggetto, si è proceduto partendo dal rilevamento delle reti di Hartmann, Benker e Curry, utilizzando un'antenna ad omega che successivamente è servita anche per il rilievo delle vene acquifere e delle faglie interattive. Per la verifica delle interazioni evidenziate sono stati effettuati test biofisici chinesiologici (O-ring test) e prove di forza con un dinamometro. I dati così raccolti sono stati riportati in una relazione tecnica, dove sono state evidenziate le reti, sopra citate, che hanno una struttura di interazione spaziale a griglia, orientata secondo il campo magnetico terrestre locale, formata da muri verticali e da piani orizzontali. E' stato inoltre ricostruita la zona di maggior flusso idrico sotterraneo e la linea di discontinuità tettonica presente nonché i risultati dei rilievi strumentali. La relazione verrà utilizzata per la progettazione di un edificio di civile abitazione, che terrà conto dei risultati ottenuti per evitare di porre nelle zone più interattive ambienti o postazioni di maggiore permanenza, quali soggiorni, camere da letto o studi, in modo da conseguire il benessere psico-fisico dell'individuo. Sempre in accordo con i principi della bioarchitettura, si è consigliato, inoltre, un'attenta progettazione dell'impianto elettrico e idraulico, nonché l'utilizzo di materiali edili e per l'arredamento naturali, per evitare un aumento dell'inquinamento *indoor* a causa delle VOC o dell'elettromagnetismo.

Referenze

- CASTIGLIONI G.B., 1986. Geomorfologia, pp.436, UTET
CARTA GEOLOGICA D'ITALIA Foglio 248 La Spezia -Reg. Liguria da Rilevamenti eseguiti negli anni 1998-2000
BIENIAWSKI Z.T. 1989 Engineering Rock mass classification - J. Wiley & Sons - Rotterdam.
ISTITUTO HARTMANN-WETTER, BODEN, MENSCH - Ed.-Forschungskreis fuer Geobiologie
SERGIO STAGNARO - Semeiotica Biofisica, Geobiofisica e Geopatie - Articolo per www.medforum.it

**ASSORBIMENTO PERCUTANEO DI DICLOFENAC SOMMINISTRATO COME
COMPLESSO HYDROTALCITE-DICLOFENAC**

Bonina¹ F.P., Giannossi² M.L., Medici² L., Puglia¹ C., Summa² V., Tateo³ F.

¹ Dipartimento di Scienze Farmaceutiche, Università di Catania

² Istituto di Metodologie per l'Analisi Ambientale - CNR, Tito Scalo (PZ)

³ Istituto di Geoscienze e Georisorse - CNR, Padova

I prodotti farmaceutici non sono completamente assorbiti e metabolizzati dall'organismo dell'uomo e la loro espulsione attraverso le urine e le feci può raggiungere il 90% della dose somministrata.

Durante gli ultimi decenni, l'uso massiccio di prodotti farmaceutici ha evidenziato la necessità di ridurre il loro spreco e di estendere la loro azione nel tempo sfruttando lente cinetiche di rilascio. A questo scopo sono stati condotti numerosi studi utilizzando i minerali argillosi come supporto per principi attivi farmacologici. Un esempio di applicazione di questo tipo di studi riguarda l'azione negativa che le radiazioni UV possono avere per la cute. Gli eritemi prodotti dai raggi solari possono essere inibiti da diverse composti, fra questi il diclofenac (benzeneacetic acid, 2-[(2,6-dichlorophenyl)amino]) è un efficace anti-infiammatorio non steroideo. Diclofenac è un acido poco solubile in acqua ed è stato spesso studiato nella sua forma sodica, in particolare evidenziando le sue interazioni con diverse matrici (Sujja-areevath et al., 1996; Drillia, 2005).

I sali degli acidi di uso farmaceutico possono dissociarsi in soluzioni acquose, producendo forme anioniche del farmaco che possono interagire significativamente con clay anionici attraverso scambio anionico. L'hydrotalcite ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4(H_2O)$) e analoghi "layered double hydroxides (LDHs)" sono stati usati spesso come supporto per diversi principi attivi farmacologici (del Arco et al., 2004; He et al., 2004; Linares, 2004; Wei et al., 2004; Gordijo et al., 2005; Rossi et al., 2005).

L'assorbimento di diclofenac su clay anionici tipo hydrotalcite è stato studiato recentemente da alcuni autori ((Ambrogi et al., 2002; Mohanambe and Vasudevan, 2005).

La fattibilità di applicazione cutanea per il sistema diclofenac-hydrotalcite è l'argomento del presente studio. Diverse soluzioni idroalcoliche di diclofenac sono state usate per l'interazione con due tipi di hydrotalcite: hydrotalcite non trattata, e hydrotalcite trattata termicamente a 500°C.

Due soluzioni di diclofenac sono state preparate: 15 g/L in etanolo; 10 g/L in etanolo/acqua 60/40, con NaOH 0.03 M. Alla fine degli esperimenti, la quantità di diclofenac adsorbito sul supporto cristallino è stata determinata analizzando il complesso ottenuto con analizzatore elementale CHN e controllando la quantità di diclofenac rimasto in soluzione per spettroscopia UV-visibile.

I campioni riscaldati a 500°C e la soluzione ottenuta con etanolo si sono dimostrati più efficaci nell'assorbimento di diclofenac. Tre campioni che sono risultati più ricchi nel principio attivo sono stati scelti per valutazioni di assorbimento percutaneo *in vitro*, usando membrane di tessuto cutaneo applicate a 8 celle di Fraz. Come riferimento è stato usato un gel contenete 2% di diclofenac. Il campione preparato con hydrotalcite trattata a 500°C e soluzione di etanolo ha fatto registrare il più elevato flusso stazionario del principio attivo, anche se non era il campione con il più elevato tenore di diclofenac. Successivamente, questo campione è stato utilizzato per sperimentare *in vivo* le capacità inibitorie verso l'eritema indotto da raggi UV. L'efficacia del complesso minerale-molecola organica è stata documentata attraverso il valore "indice di eritema" e dalla percentuale di inibizione dell'eritema.

References

- AMBROGI V., FARDELLA G., GRANDOLINI G., PERIOLI L., TIRALTI M.C., 2002. Intercalation Compounds of Hydrotalcite-like Anionic Clays With Anti-inflammatory Agents, II: Uptake of Diclofenac for a Controlled Release Formulation. *AAPS PharmSciTech* 3(3), article 26.
- DEL ARCO M., GUTIÉRREZ S., MARTÍN C., RIVES V., ROCHA J., 2004. Synthesis and characterization of layered double hydroxides (LDH) intercalated with non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAID). *Journal of Solid State Chemistry* 177, 3954-3962.
- DRILLIA P., STAMATELATOU K., LYBERATOS G., 2005. Fate and mobility of pharmaceuticals in solid matrices. *Chemosphere* 60, 1034-1044.
- GORDIJO C.R., BARBOSA C.A.S., DA COSTA FERREIRA A.M., CONSTANTINO V.R.L., DE OLIVEIRA SILVA D., 2005. Immobilization of Ibuprofen and Copper-Ibuprofen Drugs on Layered Double Hydroxides. *Journal of Pharmaceuticals Sciences* 94, 1135-1148.
- HE Q., YIN S., SATO T., 2004. Synthesis and photochemical properties of zinc-aluminum layered double hydroxide/organic UV ray absorbing molecule/silica nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65, 395-402.
- LINARES C.F., SOLANO S., INFANTE G., 2004. The influence of hydrotalcite and cancrinite-type zeolite in acidic aspirin solutions. *Microporous and Mesoporous Materials* 74, 105-110.
- MOHANAMBE L., VASUDEVAN S., 2005. Anionic Clays Containing Anti-Inflammatory Drug Molecules: Comparison of Molecular Dynamics Simulation and Measurements. *Journal of Physical Chemistry B* 109, 15651-15658.
- ROSSI C., SCHOUBBEN A., RICCI M., PERIOLI L., AMBROGI V., LATTERINI L., ALOISI G.G., ROSSI A., 2005. Intercalation of the radical scavenger ferulic acid in hydrotalcite-like anionic clays. *International Journal of Pharmaceutics* 295, 47-55.
- SUJJA-AREEVATH J., MUNDAY D.L., COX P.J., KHAN K.A., 1996. Release characteristics of diclofenac sodium from encapsulated natural gum mini-matrix formulations. *International Journal of Pharmaceutics* 139, 53-62.
- WEI M., SHI S., WANG J., LI Y., DUAN X., 2004. Studies on the intercalation of naproxen into layered double hydroxide and its thermal decomposition by in situ FT-IR and in situ HT-XRD. *Journal of Solid State Chemistry* 177, 2534-2541.

**ANOMALIE E DEFORMAZIONI MORFOLOGICHE NEGLI ORGANISMI
PRODOTTE DA INQUINAMENTO DA ELEMENTI IN TRACCIA E STRESS AMBIENTALE**

Coccioni R.

Istituto di Geologia e Centro di Geobiologia dell'Università,
Campus Scientifico, Località Crocicchia, 61029 Urbino
(cron@info-net.it)

L'esposizione e l'ingestione di elementi in traccia (EIT) tossici possono provocare negli organismi viventi una vasta gamma di effetti biologici a seconda del livello e della durata di esposizione e della quantità di materiale ingerito. Alcuni EIT come As, Cd, Hg, e Pb, definiti teratogeni, possono esercitare i loro effetti tossici sugli organismi, e in particolare sull'uomo, con lo sviluppo di anomalie e deformazioni morfologiche, includendo anche le malformazioni congenite di natura ambientale che coinvolgono sia le alterazioni dell'organizzazione assiale che quelle della morfo-organogenesi. Queste malformazioni in linea generale hanno un'incidenza del 3-4% ed anche a causa di interazioni tra genetica ed ambiente non sempre sono evidenti alla nascita ma sono spesso subdole o interne o potenziali e manifestano la loro presenza ad una certa età dalla nascita o addirittura nell'età adulta. Esse rappresentano indubbiamente un problema di salute pubblica rilevante e ad alto impatto sociale, oltre che a rappresentare nei Paesi sviluppati la prima causa di morte nel primo anno di vita, essendo responsabili di circa il 20-25% della natimortalità e il 45% della mortalità perinatale. Le corrispondenze tra EIT e manifestazioni teratologiche possono variare geograficamente e in maniera non lineare e non sono sempre chiari meccanismi e correlazioni univoche.

Recenti ricerche condotte su sedimenti antichi ed attuali hanno dimostrato che in ambienti particolarmente stressati quali quelli arricchiti in inquinanti come gli EIT, alcune specie di foraminiferi, protozoi delle dimensioni dell'ordine di qualche centinaia di micron, sviluppano diversi tipi di anomalie morfologiche (Coccioni, 2000; Coccioni & Luciani, 2004, 2005, 2006; Coccioni et al., 2003, 2004, 2005a, 2005b, in press; con referenze). La consistente presenza di esemplari morfologicamente anormali testimonierebbe l'esistenza di condizioni di stress ambientale. Sembra perfino trovare conferma anche la possibilità di utilizzare la percentuale di esemplari anormali come un possibile "indice" di stress ambientale. I foraminiferi risultano inoltre essere ottime centraline dell'inquinamento in ambiente marino. Tra i bioindicatori essi rappresentano un gruppo molto importante e particolarmente economico per monitorare e valutare lo stato di salute dell'ambiente marino ed evidenziare gli effetti biologici di sostanze inquinanti come gli EIT.

Referenze

- COCCIONI R., 2000. Benthic Foraminifera as Bioindicators of Heavy Metal Pollution - A Case Study from the Goro Lagoon (Italy). In: Martin R.E. (ed.), Environmental Micropaleontology - The Application of Microfossils to Environmental Geology. Topics in Geobiology, 15, 71-103. Kluwer Academic/Plenum Press Publishers, New York.
- COCCIONI R. AND LUCIANI V., 2004. Planktonic foraminifera and environmental changes across the Bonarelli Event (OAE2, latest Cenomanian) in its type area: a high-resolution study from the Tethyan reference Bottaccione section (Gubbio, central Italy). Journal of Foraminiferal Research, 34, 109-129.
- COCCIONI R. AND LUCIANI V., 2005. Planktonic foraminifera across the Bonarelli Event (OAE2, latest Cenomanian): The Italian record. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 224, 167-185.
- COCCIONI R. AND LUCIANI V., 2006. *Guembelitra irregularis* Bloom at the K-T Boundary: Morphological Abnormalities Induced by Impact-related Extreme Environmental Stress? In: Cockell C., Koeberl C. & Gilmour I. (eds), Biological Processes Associated with Impact Events. Impact Studies Springer, 179-196.
- COCCIONI R., LUCIANI V. AND MARSILI A., in press. Cretaceous oceanic anoxic events and radially elongated chambered planktonic foraminifera: Paleooecological and paleoceanographic implications. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.
- COCCIONI R., FERRARO L., LIRER F., LUCIANI V., MARSILI A., FRONTALINI F., BALDELLI G., BUCCI C., BORASIO E., BIOLCATI S. E CAMPI R., 2005a. Foramlag Project: Benthic Foraminifera as biomonitoring tool of transitional marine Ecosystems. Workshop on coastal pollution issues 'Living on the Edge' 28 aprile 2005, Bologna, pp. 20-21.

- COCCIONI R., FRONTALINI F., MARSILI A. E TROIANI F., 2005b. Foraminiferi bentonici e metalli in traccia: implicazioni ambientali. In: Coccioni R. (a cura di), La dinamica evolutiva della fascia costiera tra le foci dei fiumi Foglia e Metauro: verso la gestione integrata di una costa di elevato pregio ambientale. Quaderni del Centro di Geobiologia, Università degli Studi di Urbino "Carlo Bo", Arti Grafiche STIBU, Urbania, 3, 57-92 pp.
- COCCIONI R., MARSILI A. E VENTURATI A., 2003. Foraminiferi e stress ambientale. In: Coccioni R. (a cura di), Verso la gestione integrata della costa del Monte San Bartolo: risultati di un progetto pilota. Quaderni del Centro di Geobiologia, Università degli Studi di Urbino "Carlo Bo", Arti Grafiche STIBU, Urbania, 1, 99-118.
- COCCIONI R., MARSILI A. AND VENTURATI A., 2004. Monitoring in polluted transitional marine environments using foraminifera bioindicators: a case study from the Venice Lagoon (Italy). International Conference "Lagoons and Coastal Wetlands in the Global Change Context: Impacts and Management Issues". Venice, 26-28 April 2004, 91.

**ANOMALIE MORFOLOGICHE NEI FORAMINIFERI BENTONICI
E STATO DI SALUTE DEGLI AMBIENTI DI TRANSIZIONE E MARINO-COSTIERI:
CASI STUDIO DALLA LAGUNA DI VENEZIA E DAL MEDIO ADRIATICO**

Coccioni R., Frontalini F., Marsili A.

Negli ultimi decenni sono state innumerevoli le perturbazioni ambientali che hanno condizionato l'ecosistema marino, causando una sua degradazione sempre più allarmante, così come dimostrano anche i cambiamenti nella biodiversità marina causati, direttamente o indirettamente, da attività antropiche. Le aree costiere e quelle di transizione sono le più esposte allo stress ambientale legato ad attività umane. Per attuare una corretta gestione e uno sviluppo economico sostenibile di questi ambienti diviene necessaria e indispensabile una loro conoscenza approfondita.

Lo stress ambientale prodotto dall'inquinamento, in particolare quello da elementi in traccia, si ripercuote soprattutto sulle comunità bentoniche a causa della loro scarsa capacità di movimento, non solo con l'alterazione di parametri strutturali quali densità e diversità ma anche con lo sviluppo di anomalie morfologiche.

Recenti studi (Yanko et al., 1998 con referenze; Coccioni, 2000; Geslin et al., 2000; Samir & El-Din, 2001; Coccioni et al., 2003, 2005; Elberling et al., 2003; Du Châtelet et al., 2004; Coccioni & Marsili, 2005; Coccioni & Marsili, in stampa) effettuati in differenti ambienti marini e di transizione hanno analizzato la risposta dei foraminiferi bentonici all'inquinamento da elementi in traccia che si è notevolmente accresciuto negli ultimi decenni con effetti deleteri sugli ecosistemi. Queste ricerche hanno confermato che questo particolare tipo di inquinamento favorisce probabilmente processi patologici a livello cellulare e svolge un ruolo molto importante nell'indurre una serie di fenomeni tra i quali (1) sviluppo di gusci morfologicamente anormali e (2) variazioni dell'abbondanza e della composizione tassonomica delle associazioni. I risultati di questi studi sembrano anche confermare che i foraminiferi bentonici possono essere utilizzati come bioindicatori dell'inquinamento in modo semplice ed estremamente economico fornendo preziose informazioni sullo stato di salute di un sito nel lungo periodo.

Le nostre recenti ricerche, condotte in diverse lagune italiane (Goro, Venezia, Lesina e Orbetello) e nel medio Adriatico (Marche settentrionali), confermano l'ipotesi di utilizzare la consistente presenza di esemplari morfologicamente anormali come bioindicatore, *in situ*, dell'inquinamento da elementi in traccia.

In particolare, in prossimità della zona industriale di Porto Marghera, nella Laguna di Venezia, sono state individuate percentuali molto significative (fino al 20%) di esemplari anormali che ben si accordano con le concentrazioni più elevate di Hg, Cd e Pb riscontrate nei sedimenti.

Nel medio Adriatico, le relazioni tra la concentrazione degli elementi in traccia e lo sviluppo e l'abbondanza di esemplari anormali risultano più complesse e non del tutto chiare. La totale assenza di biocenosi nelle stazioni prossime alla costa, proprio dove le concentrazioni di Pb sono generalmente più elevate, supporta comunque l'ipotesi di una diretta correlazione tra la mortalità rilevata e gli accresciuti contenuti in Pb.

Rimangono quindi ancora aperti diversi problemi che potrebbero essere chiariti proprio tramite le ricerche che stiamo conducendo.

Referenze

- COCCIONI R., 2000. Benthic foraminifera as bioindicators of heavy metal pollution. In: Martin R.E. (ed.), Environmental Micropaleontology: The Application of Microfossils to Environmental Geology. Kluwer Academic/Plenum Publisher, 71-103.
- COCCIONI R., MARSILI A., VENTURATI A., 2003. Foraminiferi e stress ambientale. In: Coccioni R. (a cura di), Verso la gestione integrata della costa del Monte San Bartolo: risultati di un progetto pilota. Quaderni del Centro di Geobiologia, 1, 99-118.

- COCCIONI R. & MARSILI A., 2005, Monitoring in polluted transitional marine environments using foraminifera bioindicators: a case study from the Venice lagoon (Italy), Abstract volume, 327-328, Geoitalia 2005, Spoleto (Italy), 2005.
- COCCIONI R., FRONTALINI F., MARSILI A., TROIANI F., 2005. Foraminiferi bentonici e metalli in traccia: implicazioni ambientali. In Coccioni R. (a cura di), La dinamica evolutiva della fascia costiera tra le foci dei fiumi Foglia e Metauro: verso la gestione integrata di una costa di elevato pregio ambientale. Quaderni del Centro di Geobiologia, 3, 57-92.
- COCCIONI R. & MARSILI A., in stampa. Monitoring in polluted transitional marine environments using foraminifera AS bioindicators: a case study from the Venice Lagoon (Italy), UNESCO Proceedings Series.
- DU CHATELET E.A., DEBENAY J.-P., SOULARD R., 2004. Foraminiferal proxies for pollution monitoring in moderately polluted harbours, *Environmental Pollution*, 127, 27-40.
- ELBERLING B., KNUDSEN K.L., KRISTENSEN P.H., ASMUND G., 2003. Applying foraminiferal stratigraphy as a biomarker for heavy metal contamination and mining impact in a fiord in West Greenland, *Marine Environmental Research*, 55, 235-256.
- GESLIN E., STOUFF V., DEBENAY J.-P., LESOURD M., 2000. Environmental Variation and Foraminiferal Test Abnormalities, in: Martin R.E. (ed.) *Environmental Micropaleontology*, Topics in Geobiology 15, 191-215, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- SAMIR A.M. & EL-DIN A.B., 2001. Benthic foraminiferal assemblages and morphological abnormalities as pollution proxies in two Egyptian bays, *Marine Micropaleontology*, 41, 193-227.
- YANKO V., AHMAD M., KAMINSKI M., 1998. Morphological deformities of benthic foraminiferal tests in response to pollution by heavy metals: implications for pollution monitoring. *Journal of Foraminiferal Research*, 28, 177-200.

I NUOVI CONTAMINANTI: PLATINO (Pt), PALLADIO (Pd) E RODIO (Rh)

Cortecci G.

CNR-Istituto di Geoscienze e Georisorse, Via Moruzzi 1, 56124 Pisa

L'aumento demografico a livello mondiale comporterà una crescente richiesta di beni e servizi, i quali dovranno confrontarsi con inevitabili problemi di sostenibilità ambientale, e la questione ambientale dovrà a sua volta coniugarsi con l'innovazione tecnologica. Prevedibilmente, una delle conseguenze maggiori, legata alla più o meno rapida emancipazione delle popolazioni cosiddette del terzo mondo, riguarderà il parco degli autoveicoli in circolazione sul pianeta. Attualmente essi sono circa 500 milioni, e dovrebbero raggiungere il ragguardevole numero di 1 miliardo entro il 2025; entro quella data la popolazione mondiale avrà raggiunto e superato le $8 \cdot 10^9$ unità.

Come è noto, la combustione di benzina e gasolio immette nell'atmosfera una serie di sostanze tossiche, fra le quali il monossido di carbonio (CO), gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA; accertati cancerogeni) e gli ossidi d'azoto (NO_x) sono particolarmente pericolosi sia per l'ambiente sia per l'uomo. Da non sottovalutare gli idrocarburi alifatici, ed in particolare quelli insaturi, i quali possono determinare effetti tossici, oltre che diretti, anche indiretti quale la formazione di composti radicalici altamente tossici negli episodi di smog fotochimico. A fronte di questi inconvenienti, il progresso tecnologico ha fornito uno strumento in grado di abbattere i gas tossici emessi dai processi di combustione autoveicolare, convertendoli in sostanze meno tossiche o innocue, quali CO₂, N₂ e H₂O (Degobert, 1992). Trattasi delle marmitte catalitiche, che fanno uso di catalizzatori costituiti da combinazioni di Pt-Pd-Rh (in proporzioni 5:4:1 per le motorizzazioni a benzina) e Pt (o Pd)-Rh (in proporzioni 5:1 per le motorizzazioni diesel). Obbligatoriamente, a partire dal 1 Gennaio 1993, i nuovi veicoli in ambito UE devono essere dotati di queste marmitte. Oltre che in campo automobilistico, i metalli in questione trovano importanti applicazioni nell'elettronica, nella odontoiatria, nella gioielleria, ed in genere nella catalisi chimica. Il Pt promuove lo "water-gas shift" per ossidazione del CO con H₂O e produzione di CO₂ e H₂; il Pd catalizza l'ossidazione del CO e degli idrocarburi incombusti a CO₂ e H₂O; ed il Rh catalizza la riduzione degli NO_x in N₂.

I metalli in questione fanno parte dei PGE, i quali sono presenti nella crosta terrestre in concentrazioni molto basse con valori di 0.4-5 µg/kg per il Pt, 0.4-15 µg/kg per il Pd e 0.06-1.0 µg/kg per il Rh (Reimann & Caritat, 1998). Nella crosta continentale superiore, le concentrazioni si riducono a non più di 0.5 µg/kg. Negli oceani si hanno concentrazioni fra 0.02 e 0.3 ng/L (Bruland & Lohan, 2004), mentre in acque di scorrimento superficiale e in laghi sono stati misurati valori compresi fra <0.01 (Pt, Pd, Rh) e 0.2 (Pd) µg/L (Reimann & Caritat, 1998). I PGE sono estratti come sottoprodotti della metallurgia del Ni da depositi minerali a solfuri di Ni-Cu (Sud Africa, Russia, Nord America), nei quali i tenori possono raggiungere le 10 ppm. La produzione mondiale di PGE si aggira complessivamente attorno alle 500-600 t/a.

L'introduzione dei convertitori catalitici ha determinato un rapido aumento delle concentrazioni dei PGE nel particolato atmosferico in aree urbane, e nei suoli in vicinanza di arterie stradali (Cinti et al., 2002; Gómez et al., 2002; Dongarrà et al., 2003; Cicchella et al., 2003; Ek et al., 2004; Rauch et al., 2005), oltre che in acque lacustri in aree urbane (Rauch et al., 2004). I PGE nel particolato possono essere considerati biologicamente inerti, mentre in forma solubile (ioni complessi con cloruro e molecole organiche; Ek et al., 2004) possono rappresentare un rischio ambientale (Moldovan et al., 2002). A questo proposito, esiste l'eventualità che sali alogenati di PGE si possano formare durante la marcia del veicolo, e siano quindi già in questa fase dispersi nell'ambiente in forma solubile e biodisponibile (Palacios et al., 2000). A Roma, le concentrazioni del Pt nei suoli sono triplicate dal 1992 al 2001, passando da 4 a 12 µg/kg (Cinti et al., 2002). A Napoli nel 2000 sono stati misurate nei suoli concentrazioni di Pt e Pd fino a 52 µg/kg e 110 µg/kg, rispettivamente (Cicchella et al., 2003). Stime medie di emissione a Palermo nel periodo 1991-1999 si aggirano attorno ai 140 g/a per il Pt e 270 g/a per il Pd (Dongarrà et al., 2003).

Pt, Pd e Rh sono elementi considerati non-essenziali per l'uomo ed in generale per la biosfera. I loro sali sono da ritenersi tossici per animali e piante (Reimann & Caritat, 1998). Fra gli effetti sanitari nell'uomo per alti livelli ambientali di PGE, sono state riscontrate affezioni asmatiche gravi in lavoratori esposti ai metalli, oltre ad altre complicazioni allergiche quali congiuntiviti, dermatiti, rinorrea, dispnea. Studi epidemiologici sembrano indicare che la sensibilizzazione ai PGE sia ristretta ai composti alogenati. Ed ancora, i tenori di Pd nell'urina risultano più elevati in soggetti con problemi alla tiroide e al sistema immunitario rispetto ad individui sani (Helm, 2002), ed inoltre i tenori di Pd e Rh (ma non di Pt) nell'urina correlano con la intensità del traffico veicolare (Ek et al., 2004). In particolare il Pd è assai mobile nel ciclo organico, data la sua capacità di sostituire il Mn nei metalloenzimi inibendoli.

Come nel caso del mercurio, il Pt⁰ presente nel particolato atmosferico potrebbe subire dapprima ossidazione (con OH·, O₃) a Pt²⁺, quindi biometilazione a (CH₃)₂Pt in acque e suoli, ed infine bioaccumulo sia per via respiratoria che per ingestione.

Anche se attualmente l'emissione di PGE non costituisce una grave minaccia alla salute pubblica, il massiccio e crescente accumulo di questi contaminanti nell'ambiente richiede attenzione, monitoraggio e possibilmente interventi di mitigazione delle emissioni di polveri fini. Abbiamo a che fare con elementi i cui sali sono tutti da considerare come altamente tossici e potenzialmente cancerogeni anche per l'uomo, almeno fino a prova contraria. In ultima analisi si potrebbe concordare con Paracelso (1493-1541) che "...è solo una questione di dosi".

Referenze

- BRULAND K.W. & LOHAN M.C., 2004. Controls of trace metals in seawater. In: H. Elderfield (ed) *Treatise of Geochemistry*, vol. 6, *The Oceans and Marine Geochemistry*, 23-47.
- CICCHELLA D., DE VIVO B. & LIMA A., 2003. Palladium and platinum concentration in soil from the Napoli metropolitan area, Italy: possible effects of catalytic exhausts. *Sci. Total Environ.* 308, 121-131.
- CINTI D., ANGELONE M., MASI U. & CREMISINI C., 2002. Platinum levels in natural and urban soils from Rome and Latium (Italy): significance for pollution by automobile catalytic converters. *Sci. Total Environ.* 293, 47-57.
- DEGOBERT P., 1992. Automobile et Pollution. *Editions Technip Publication*, Paris, pp. 536.
- DONGARRÀ G., VARRICA D. & SABATINO G., 2003. Occurrence of platinum, palladium and gold in pine needles of *Pinus pinea* L. from the city of Palermo (Italy). *Appl. Geochem.* 18, 109-116.
- EK K.H., MORRISON G.M. & RAUCH S., 2004. Environmental routes for platinum group elements to biological material. *Sci. Total Environ.* 334-335, 21-38.
- GÓMEZ B., PALACIOS M.A., GÓMEZ M., SANCHEZ J.L., MORRISON G., RAUCH S., MCLEOD C., MA R., CAROLI S., ALIMONTI A., PETRUCCI F., BOCCA B., SCHRAMMEL P., ZISCHKA M., PETERSON C. & WASS U., 2002. Level and risk assessment for human and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities. *Sci. Total Environ.* 299, 1-19.
- HELM D., 2002. Association between palladium urinary concentrations and diseases of the thyroid and the immune system. *Sci. Total Environ.* 299, 247-249.
- MOLDOVAN M., PALACIOS M.A., GOMEZ M.M., MORRISON G., RAUCH S., MCLEOD C., MA R., CAROLI S., ALIMONTI A., PETRUCCI F., BOCCA B., SCHRAMMEL P., ZISCHKA M., PETERSON C., WASS U., LUNA M., SAENZ J.C. & SANTAMARIA J., 2002. Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters. *Sci. Total Environ.* 296, 199-208.
- PALACIOS M.A., GOMEZ M.M., MOLDOVAN M., MORRISON G., RAUCH S., MCLEOD C., MA R., LASERNA J., LUCENA P., CAROLI S., ALIMONTI A., PETRUCCI F., BOCCA B., SCHRAMMEL P., LUSTIG S., ZISCHKA M., WASS U., STENBOM B., LUNA M., SAENZ J.C., SANTAMARIA J. & TORRENS J.M., 2000. Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces. *Sci. Total Environ.* 257, 1-17.
- RAUCH S., HEMOND H.F. & PEUCKER-EHRENBRINK B., 2004. Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake. *Environ. Sci. Technol.* 38(2), 396-402.
- RAUCH S., HEMOND H.F., PEUCKER-EHRENBRINK B., EK K.H. & MORRISON G.M., 2005. Platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in urban airborne particles from Boston, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* 39(24), 9464-9470.
- REIMANN C. & CARITAT, P. DE, 1998. *Chemical Elements in the Environment*. Springer-Verlag, Berlin, pp.397.

**INDAGINE GEOCHIMICO-AMBIENTALE NELLA VALLE DEL TORRENTE SILLA (TN):
CONFRONTO TRA ROCCE, SEDIMENTI E ACQUE**

**Dinelli E.¹, Bargossi G.M.², Boschetti T.³, Maffini M.⁴, Cetraro N.², Pecci I.¹, Piccin G.⁵,
Signoriello G.²**

¹CIRSA (Centro Interdipartimentale di Ricerca per le Scienze Ambientali, Università di Bologna Sede di Ravenna, Italy, enrico.dinelli@unibo.

²Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico-Ambientali, Università di Bologna, Italy

³Dipartimento di Scienze della Terra - Università di Parma, Italy

⁴Dipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica e Chimica Fisica, Università degli Studi di Parma, Italy

⁵Geologo libero professionista, via dei Colesei, 24 – Vittorio Veneto (Treviso)

Lo studio della distribuzione degli elementi in diverse matrici ambientali è fondamentale per una migliore definizione dei valori di fondo degli elementi nell'ambiente e per definire i processi geochimici che controllano la mobilità degli elementi chimici in ambiente superficiale. Conoscere le abbondanze nelle rocce contribuisce a definire meglio i tenori di fondo degli elementi nell'ambiente anche se non rappresenta uno strumento usuale in studi di geochimica ambientale. Questo studio trae lo spunto dalla disponibilità di numerosi nuovi dati relativi alle rocce del Gruppo Vulcanico Atesino, raccolti nell'ambito della realizzazione della Carta Geologica a Scala 1:50000 Foglio 60 Trento. Questi dati rappresentano una importante integrazione per la definizione della mobilità di alcuni elementi chimici nei sedimenti e nelle acque di una zona interessata dalla presenza di mineralizzazioni diffuse e testimonianze di attività estrattiva.

L'area di studio si trova in Trentino, ad Est di Trento, nella valle del Torrente Silla, un affluente del Torrente Fersina, ai margini dell'Altopiano di Pinè. In quest'area le rocce vulcaniche sono in discordanza sulle filladi del Basamento Metamorfico delle Alpi Meridionali. Il Gruppo Vulcanico Atesino comprende diverse Formazioni, che nella valle del Torrente Silla sono:

- *Formazione di Buss* (lave andesitiche Auct. (α_1)); si tratta di lave andesitiche massive e colate di lave a blocchi con intercalati livelli piroclastici, a costituire modesti edifici vulcanici a forma di domo e più raramente colate di limitata estensione. Localmente affiorano a domi dacitici, distinti come *Membro delle Quadrate*.
- *Formazione del Castelliere* (ignimbriti riodacitiche Auct. ($\rho\Delta^{WT}$)); si tratta di bancate di ignimbriti riodacitiche massive a fessurazione verticale. Sono ricche di fiamme e presentano intercalazioni di tuff cineritici.
- *Formazione di Pinè* (lave riodacitiche e dacitiche Auct. (Δ_1)); è costituita da lave dacitiche che danno origine ai domi ed alle colate che caratterizzano tutto l'altopiano di Pinè a S e a SW di Baselga. Queste lave si presentano sia massive che a blocchi.
- *Formazione di Cembra* (lave andesitiche Auct. (α_2)); è composta da lave andesitiche e dacitiche, sia massicce che a blocchi che originano potenti espandimenti di forma tabulare.
- *Formazione del Costalta* (ignimbriti riodacitiche Auct. ($\rho\Delta^W$)); sono ignimbriti riodacitiche che danno origine a potenti espandimenti tabulari in tutta l'area.
- *Formazione di Regnana* (lave riolitiche e riodacitiche Auct. (δ)); si tratta di lave riodacitiche massicce e a blocchi organizzate in domi isolati di dimensioni variabili.
- *Formazione di Ora* (ignimbriti riolitiche Auct. (ρ^W)); rappresenta l'ultimo dei prodotti vulcanici e si tratta di ignimbriti riolitiche con spessore variabile tra 150 e 200 m. Si caratterizzano per la regolare fessurazione perpendicolare alle unità di flusso che tende a suddividere la roccia in lastre.

Le mineralizzazioni, coltivate in passato nell'area, sono principalmente piombo-zincifere, in filoni discordanti e *stockwork* all'interno delle rocce vulcaniche. I minerali importanti della mineralizzazione sono principalmente Blenda (ZnS) e Galena (PbS), con diffusa Calcopirite (CuFeS₂) e presenza di Arsenopirite (FeAsS) nelle parti più esterne del giacimento, localizzato nei pressi dell'abitato di

Nogarè al centro della valle del Torrente Silla. Oltre alle miniere antiche, sono presenti cave per l'estrazione di porfido e una vecchia discarica di RSU, poco a monte dell'ultimo punto di campionamento.

Acqua e sedimento fluviale sono stati campionati in 6 siti nella valle del Torrente Silla sia a monte che a valle in corrispondenza delle miniere di Nogarè. Per i sedimenti è stata recuperata una frazione fine ($\varnothing < 63 \mu\text{m}$) filtrata direttamente sul posto; per l'acqua sono state recuperate due aliquote distinte, filtrate ($< 0,45 \mu\text{m}$), di cui una è stata acidificata con HNO_3 concentrato per la quantificazione dei cationi e dei metalli. Direttamente in campo sono stati misurati pH, conducibilità elettrica e temperatura dell'acqua.

Le analisi chimiche sul sedimento, così come sulle rocce, sono state svolte tramite spettrometria di fluorescenza ai raggi X. Sul campione di acqua non acidificata sono stati quantificati, tramite titolazione cloruri e alcalinità, SO_4^- , NO_3^- attraverso spettroscopia UV-VIS. I campioni d'acqua acidificati sono stati sottoposti ad assorbimento atomico a fiamma per la determinazione di Na, K, Mg e Ca. Le concentrazioni di metalli disciolti sono state ottenute con spettrometria ICP-OES e ICP-MS.

Le rocce vulcaniche affioranti nella valle del Torrente Silla mostrano caratteristiche leggermente diverse rispetto a quelle affioranti nell'intero Foglio Trento: sono infatti mediamente più ricche in Zn (l'intera Formazione di Buss e la Formazione del Costalta) e Cu (l'intera Formazione di Buss); meno evidenti differenze per il Pb, con solo sporadiche anomalie nel membro delle Quadrate e nella Formazione del Castelliere; As mostra valori piuttosto elevati nella Formazione del Castelliere e nel membro delle Quadrate, anche se già in altre località del Foglio Trento si erano registrate concentrazioni di As superiori a 50 ppm. Queste osservazioni suggeriscono che in questa area siano presenti, oltre alle mineralizzazioni note, diverse altre manifestazioni che interessano con maggiore frequenza i termini più bassi del Gruppo Vulcanico Atesino affioranti nell'area.

I sedimenti registrano i massimi in elementi potenzialmente importanti per l'ambiente (As, Cu, Zn, Pb) in corrispondenza delle miniere di Nogarè, ma tutti i siti campionati in generale mostrano concentrazioni elevate degli elementi, ad eccezione di Cu. Ciò è ulteriore segnale della presenza di sorgenti di anomalia diffuse in tutta la valle, anche in zone in cui non affiorano le formazioni citate in precedenza per alcuni degli elementi. Da notare anche la diffusa anomalia di Pb, non evidenziata dai dati disponibili sulle rocce.

Le acque sono alcaline, di tipo bicarbonatico-calcico, con bassa conducibilità elettrica, carattere comune per drenaggi minerari associati a rocce vulcaniche acide. Tra i metalli, le concentrazioni più elevate sono state osservate per lo Zn (143 $\mu\text{g/l}$ a valle di Nogarè), l'elemento che per questi valori di pH ha la mobilità più alta. Relativamente elevate nello stesso campione a valle delle miniere di Nogarè sono le concentrazioni di As, Pb, Sb, Cd, elementi sicuramente presenti nella mineralizzazione e liberati dai processi di ossidazione dei solfuri e di lisciviazione del materiale di discarica.

Questo studio ha evidenziato la presenza di diffuse anomalie nel sedimento per elementi potenzialmente pericolosi dal punto di vista ambientale quali Zn, Pb e As che si ripetono anche nelle acque superficiali e che invitano ad un approfondimento futuro mirato a definire le associazioni degli elementi all'interno del sedimento. La presenza di altri tipi di discariche non sembra influenzare la qualità di acque e sedimenti.

LE ARGILLE DESTINATE AD USO COSMETICO E SALUTISTICO NEL MERCATO ITALIANO ED EUROPEO.

Ferraro G.

Argital snc di G.Ferraro & C. via F.lli Bressan, 21 -20126 Milano

Sede produttiva: C/da Fargione Z.I.Artig.Consorzio ASI 97916 Pozzallo (RG)

E:mail: agital@tin.it

Circa 30 anni fa nel 1987 fu fondata l'ARGITAL con lo scopo di studiare, formulare e commercializzare l'argilla e tutti i prodotti di natura cosmetica e salutistica che potevano essere formulati con questa preziosissima materia prima naturale.

Alla fine degli anni '90 in Italia e in Europa l'uso dell'argilla non era molto diffuso. In Francia c'era un certo consumo e così in Germania, ma erano comunque piccole realtà che riflettevano l'ignoranza che allora esisteva nei confronti di questa sostanza.

I medici, i farmacisti, gli erboristi, le estetiste, i centri di benessere di allora non sapevano nemmeno che sul nostro pianeta esistesse l'argilla!

Il nostro continuo lavoro di ricerca e di informazione ha fatto sì che un numero di persone via via crescente scoprisse l'argilla e i suoi innumerevoli benefici sia sul piano cosmetico che salutistico. Oggi i medici omeopatici, i medici antroposofici, i medici che hanno una certa simpatia per le cure a base di rimedi naturali, conoscono l'argilla, così come i vari canali di vendita quali le farmacie, le erboristerie, i centri estetici e i centri di benessere.

La conoscenza che i suddetti soggetti hanno delle proprietà dell'argilla purtroppo è ancora molto superficiale. E' solo l'inizio ma è comunque positivo.

Lo stesso fenomeno di crescita e di diffusione dell'argilla che c'è stato in Italia, si è verificato negli altri paesi europei e in particolare in Francia, Svizzera, Germania, Spagna, Inghilterra, Austria.

I consumi di argilla in Italia sono molto cresciuti rispetto a 30 anni fa, anche se rimangono molto piccoli paragonati ai consumi delle erbe officinali o dei farmaci tradizionali.

Noi stimiamo che il mercato italiano, oggi ,possa consumare in un anno dai 3000 ai 5000 Qli di argilla, dei quali il 25% sono impiegati per scopi salutistici mentre il restante 75% è impiegato per formulare prodotti cosmetici, tra cui i fanghi snellenti.

Gli stessi dati li riteniamo validi, con una certa approssimazione, anche per gli altri paesi dell'area europea.

Queste stime non tengono conto delle argille impiegate per la preparazione dei fanghi peloidi utilizzati nei vari centri termali, e che rappresentano sul piano ponderale una quantità considerevole.

L'attuale legislazione consente l'uso dell'argilla tal quale come materia prima per i prodotti cosmetici, mentre non ne prevede l'utilizzo, anzi implicitamente lo vieta, per uso interno e salutistico.

Credo che si debba lavorare perché l'argilla possa essere impiegata, nel rispetto delle norme, sempre di piu', anche come prodotto aventi finalità salutistiche e terapeutiche.

Voglio ricordare che l'argilla da bere, sotto forma di gel o di acqua argillosa, per la ricchezza di sali minerali e di oligoelementi è un:

- tonico e un antidepressivo per il sistema nervoso
- migliora enormemente la funzionalità di tutto l'apparato sensoriale
- fa bene al cuore

- depura il fegato
- depura il sangue
- è un forte antidoto contro i veleni (Mattioli, 1984) come si sa dalla tradizione e anche contro i radionuclidi come ha dimostrato il lavoro recente di Giorgio Fusconi (Fusconi, 1989)
- è un antiacido e un forte antinfiammatorio della mucosa gastrica e intestinale, da cui il suo impiego contro le gastriti e le coliti in genere
- è un antidiarroico (Medicamenta). Fu impiegato dal Prof. Julius Strumpf, medico di Berlino, durante il colera asiatico del 1903, con grande successo (Valnet, 2004).
- sotto forma omeopatica, grazie alla sua componente silicica, è un ottimo rimedio per risolvere le suppurazioni, le piaghe e le ferite che non guariscono, le unghie incarnite, i disturbi della crescita, gli ascessi e sul piano psichico le nostalgie (Dujany, 1988)
- infine con i suoi numerosi oligoelementi, stimola fortemente il sistema immunitario che come sappiamo tutti, è la nostra maggiore arma di difesa.

La stessa argilla sotto forma di cataplasma, preparato con acqua e olio di oliva e applicato sulla pelle, si è dimostrata efficace nei seguenti casi:

- posta sulla pelle fa riassorbire velocemente gli ematomi conseguenti a traumi
- è un eccellente rimedio contro i dolori alle articolazioni contro i dolori dovuti all'artrosi perché agisce grazie alla silice disinfiando il tessuto connettivo. I fanghi termali a base di argilla costituiscono a tal proposito una testimonianza storica
- è un eccellente rimedio contro le dermatiti e le malattie degenerative della pelle. In Buruli, regione dell'Africa nella costa d'Avorio, l'argilla sotto forma di cataplasma viene utilizzata per combattere la cosiddetta piaga del Buruli, una malattia simile alla lebbra che si mangia la pelle (www.actionburuli.com).

Le sue innumerevoli qualità salutistiche ne fanno a mio avviso un rimedio moderno, unico, di grande efficacia e senza effetti collaterali fino ad ora dimostrati.

Vorrei concludere con una domanda.

Sappiamo che la sostanza più diffusa nel nostro pianeta è il calore. Ad esso segue l'aria, quindi l'acqua e infine seguono le terre emerse.

Sappiamo anche che le argille assieme ai silicati e alla silice, sono i maggiori costituenti della superficie terrestre. Troviamo argille a tutte le latitudini.

Sappiamo anche che senza il calore, l'aria e l'acqua la vita non sarebbe possibile. Data la grande diffusione delle argille sul nostro pianeta, mi domando:

la vita della Terra, la vita del regno vegetale, del regno minerale e degli uomini, sarebbe possibile senza le argille?

Questa è la domanda che desideravo porre come tema di riflessione e di ricerca per il nostro prossimo incontro.

Referenze

P.A.MATTIOLI, 1984. I discorsi della Materia Medicinale. *A.Forni* Bologna

G.FUSCONI, 1989. Fallout radioattivo e contromisure alimentari. *Le Scienze* Ottobre 1989 N. 254.

MEDICAMENTA.

JEAN VALNET, 2004. Cura delle malattie con ortaggi, frutta e cereali. *Ed.Giunti*.

R. DUJANY, 1988. Materia Medica Omeopatica. *Ed.Raffaello Cortina* MI.

R. STEINER, 1987. Impulsi scientifico-spirituali per il progresso dell'agricoltura. *Editrice Antroposofica* MI
www.actionburuli.com

**PROGETTO PILOTA INTEGRATO PER IL MONITORAGGIO AMBIENTALE ED
EPIDEMIOLOGICO DELLA VALLE DEL SACCO**

Galante G.¹, Perretta V.², Coccioni R.³, Tateo F.⁴, Campanella L.⁵

¹ Asl RMG, ISPSEL. Via Filippo Meda 35, Roma, gina.galante@fastwebnet.it

² Asl RMG, via Tiburtina 22, 00019, Tivoli, Roma, vladimiro.perretta@poste.it

³ Istituto di Geologia e Centro di Geobiologia dell'Università di Urbino, Italy, cron@info-net.it

⁴ Istituto di Geoscienze e Georisorse CNR, Dip. Geologia, Paleontologia e Geofisica, Univ. Padova.

⁵ Istituto di Chimica Analitica dell'Università degli Studi La Sapienza di Roma.

Nell'estate 2005, a seguito di una indagine effettuata dal servizio veterinario della ASL RMG sono stati riscontrati alti valori del pesticida organoclorurato esaclorocicloesano in latte e derivati provenienti da allevamenti ed aziende casearie della valle del fiume Sacco. Una successiva indagine ha rilevato la presenza di grandi quantità di questo pesticida nelle acque del fiume. La IARC classifica l'esaclorocicloesano come possibile cancerogeno, tossico per ingestione, inalazione e contatto cutaneo e letale per gli organismi acquatici ed il loro ambiente. L'area interessata dal fenomeno è da sempre a forte vocazione industriale con insediamenti di industria pesante: chimica, metallurgica, cementizia e meccanica. Nella zona è anche presente un termovalorizzatore. Fino agli anni 90 era in funzione un insediamento chimico-industriale che produceva pesticidi. Studi effettuati dall'ARPA Lazio dieci anni or sono avevano evidenziato nei suoli della valle deposizioni di metalli pesanti. Negli anni antecedenti le disposizioni di legge in materia di smaltimento dei rifiuti, molte aziende chimiche interrirono nella valle e nei pressi dell'alveo del fiume materiali tossici di risulta e scorie di produzione sigillati fusti metallici che nel corso del tempo, a causa di processi di corrosione hanno rilasciato nel suolo i loro carichi venefici. Attualmente nella valle sono presenti attività di allevamento, agricoltura ed aziende casearie di rilievo per numero di capi di bestiame e quantità di prodotti. Dal punto di vista sanitario, i dati epidemiologici forniti dall'ASP per la zona coinvolta dall'evento di inquinamento indicano chiaramente che già a partire dal 1998 la popolazione residente risultava maggiormente interessata rispetto alle altre popolazioni del Lazio da patologie del SNC, malattie tumorali dell'apparato digerente, affezioni dell'apparato urinario. La causa quindi non può essere limitata al singolo drammatico episodio venuto alla luce di recente ma deve essere ricercata nell'effetto cumulato e protratto nel tempo di fenomeni di inquinamento diffuso in tutte le matrici ambientali.

Il Progetto Pilota Integrato per il monitoraggio ambientale ed epidemiologico della Valle del Sacco è nato dalla collaborazione tra il Dipartimento di Prevenzione della ASL RMG ed il centro di Geobiologia dell'Università degli Studi di Urbino e successivamente ha coinvolto la cattedra di Chimica Analitica dell'Università degli Studi La Sapienza di Roma. Il lavoro di ricerca prevede la collaborazione di specialisti di diverse discipline al fine di integrare le rispettive conoscenze e di elaborare un quadro complessivo della salute ambientale, ecosistemica e sanitaria dell'area. Gli interventi sono articolati per steps successivi: il progetto prevede di circoscrivere aree *hot spots* e di condurre in maniera mirata le indagini epidemiologiche. Il primo step è condotto da geologi e comprende il campionamento, la georeferenziazione e la caratterizzazione dei suoli, nonché la quantificazione e la qualificazione dei metalli pesanti presenti e le loro frazioni biodisponibili. Il secondo step condotto dai chimici ambientali fornisce quanti-qualificazione e localizzazione geografica di *hot spot* di POPs (Persistent Organic Pollutant). Il terzo step consentirà agli epidemiologi la raccolta dei dati sui casi di malattia e la loro georeferenziazione in maniera mirata: tra la popolazione effettivamente esposta in base agli *hot spots* identificati nelle indagini preliminari e alle sostanze nocive effettivamente presenti e biodisponibili. La qualificazione e la quantificazione delle frazioni biodisponibili degli inquinanti presenti negli *hot spots* permette di relazionare correttamente fattore di rischio e presenza di malattia. La logica conclusione prevede la fusione dei dati raccolti e la

loro elaborazione spaziale con produzione di mappe sovrapponibili. Operando per passi successivi si ottiene la razionalizzazione e l'ottimizzazione delle risorse umane ed economiche da impiegare e la conoscenza globale del fenomeno. I dataset raccolti nei primi due steps permetteranno successivi studi ecologici sul transito degli inquinanti nelle reti trofiche ed espliciteranno la risposta sulla migliore tecnica di bonifica applicabile. Gli obiettivi del progetto sono: identificazione, circoscrizione e mappatura in GIS delle aree interessate da livelli elevati di accumulo di metalli pesanti ed esaclorocicloesano e la caratterizzazione delle frazioni biodisponibili dei tossici presenti. L'identificazione delle possibili fonti di inquinamento ancora attive. Il rilievo dei dati epidemiologici relativi alle patologie prevalenti nelle aree circoscritte e lo screening mirato alle popolazioni esposte delle aree interessate.

La georeferenziazione dei casi di malattia risultati ad alta prevalenza con elaborazione di variogrammi e mappe. L'organizzazione e la selezione di una coorte tra la popolazione esposta in maniera continuativa al contatto cutaneo, per ingestione ed inalazione con i tossici oggetto di studio e la valutazione del danno a medio e lungo termine. L'organizzazione di uno studio caso-controllo specifico per patologie ed inquinanti nelle aree circoscritte dagli studi preliminari e tra la popolazione esposta. Calcolo del rischio attribuibile per area tra esposti e non esposti e messa in atto di interventi sanitari mirati alla prevenzione ed alla minimizzazione del danno. Produzione di un data base complessivo ottenuto dalla fusione dei dati raccolti nei tre steps. L'identificazione delle tecniche più idonee per la bonifica delle zone coinvolte dal fenomeno sulla base dello studio delle caratteristiche del suolo, del suo chimismo e delle attività produttive antropiche presenti (agricoltura, allevamento). Alla base del progetto c'è la convinzione che uomo ed ambiente non sono due distinte entità: l'uomo è un anello della catena ecosistemica, è parte delle funzioni che la compongono, esso inoltre è capace di modificarne ed alterarne processi e funzioni. Ogni variazione si trasmette a tutte le componenti del sistema, compreso l'uomo. Solo una visione olistica dei problemi ambientali permette di mettere in atto strategie efficaci per il raggiungimento dell'equilibrio tra uomo ed ambiente. Il progetto vuole essere anticipatore di un futuro di interdisciplinarietà ed integrazione delle conoscenze nel campo della tutela della salute umana ed ecosistemica e della sicurezza ambientale.

STUDI SULL'INTERAZIONE TRA ARGILLE E ACIDI NUCLEICI (DNA, RNA)

Gallori E.

Dipartimento di Biologia Animale e Genetica, Università di Firenze, enzo.gallori@unifi.it

In questa comunicazione saranno presentati i risultati degli studi condotti nel nostro laboratorio riguardo alla natura dell'interazione che si stabilisce tra il materiale ereditario degli organismi viventi (DNA, RNA) e le argille montmorillonite e caolinite, e alle caratteristiche chimico-fisiche e biologiche dei complessi acidi nucleici-argille risultanti.

Questi studi hanno avuto origine dall'osservazione fatta da Greaves e Wilson, agli inizi degli anni '70, che gli acidi nucleici possono sottrarsi, almeno in parte, alla degradazione cui vanno incontro negli ambienti naturali, associandosi stabilmente con determinate componenti minerali, in particolare le argille (Greaves & Wilson, 1969).

Studi condotti a partire dagli anni '90 hanno confermato il ruolo protettivo svolto dalle argille nei confronti del DNA presente sia in ambiente marino che terrestre, evidenziando una netta riduzione della degradazione delle molecole di DNA adsorbite alle particelle argillose rispetto a quelle libere (Khanna & Stotzky, 1992; Gallori et al., 1992). Non solo è stata dimostrata la persistenza, anche per lunghi periodi, di molecole di DNA esogeno nell'ambiente, ma l'associazione con le argille è in grado di preservarne anche la capacità biologica come, ad esempio, la capacità di "trasformare" altre cellule viventi, rendendolo quindi disponibile per processi di scambio di materiale genetico (Stotzky et al., 1996; Nielsen et al., 2002).

Il fatto che gli acidi nucleici, adsorbiti alle argille, possono "sfuggire" alla degradazione da parte di agenti sia biotici che abiotici, ha stimolato negli ultimi anni l'interesse della ricerca in campo farmacologico e biomedico per la messa a punto di sistemi di trasferimento di acidi nucleici con attività biologica (RNA "antisense", ribozimi,) adsorbiti a nanoparticelle di argilla (Kwak et al., 2002), alternativi rispetto a quelli classici virali e non-virali, da poter impiegare nella terapia genica o per la cura di malattie come il cancro.

Infine, l'osservazione che la persistenza e l'attività biologica del materiale genetico, al di fuori del contesto cellulare, è notevolmente favorita dalla sua interazione con le particelle argillose, ha suggerito che queste ultime possano aver svolto, così come suggerito più di cinquanta anni fa dal chimico-fisico inglese J.D. Bernal, un ruolo chiave nel processo che ha portato alla formazione sul nostro pianeta dei primi polimeri informativi. L'argilla avrebbe agito infatti "catturando" dal cosiddetto "brodo primordiale" i costituenti di detti polimeri (basi nucleotidiche, zuccheri,), proteggendoli dalla degradazione dovuta all'intenso irraggiamento (raggi UV) e catalizzando, quindi, la loro polimerizzazione, fino all'ottenimento delle prime molecole genetiche (Franchi et al., 1999;2005).

Referenze

- GREAVES M.P. AND WILSON M.J., 1969. The adsorption of nucleic acids by montmorillonite. *Soil. Biol. Biochem.* 2, 257-268.
- KHANNA M. AND STOTZKY G., 1992. Transformation of *Bacillus subtilis* by DNA bound on montmorillonite and effect of DNase on the transforming ability of bound DNA. *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 1930-1939.
- GALLORI E., BAZZICALUPO M., DAL CANTO L., FANI R., NANNIPIERI P., VETTORI C. AND STOTZKY G., 1994. Transformation of *Bacillus subtilis* by DNA bound on clay in non-sterile soil. *FEMS Microbiol. Ecol* 15, 119-126.
- STOTZKY G., GALLORI E. AND KHANNA M., 1996. *Mol. Microb. Ecol. Manual*, 5.1.2., 1-28. Kluwer Acad. Publisher.
- NIELSEN K.M., BONES A. M., SMALLA K. AND VAN ELSAS J. D., 1998. Horizontal gene transfer from transgenic plants to terrestrial bacteria a rare event? *FEMS Microbiol. Rev.* 22, 79-103.

INQUINAMENTO BELLICO E NANOPATOLOGIE UMANE ED ANIMALI

Gatti A.M.¹, Montanari S.², Gambarelli A.¹, Tossini D.¹

¹Laboratorio dei Biomateriali- Università di Modena e ReggioEmilia

²Nanodiagnosics, (San Vito), Modena

Nel 2002 è stato coniato un nuovo termine: nanopatologia cioè un insieme di patologie umane (di solito definite di origine ignota dal medico) indotte dall'inalazione od ingestione di micro e nanoparticelle di origine ambientale. Nanopathology è stato il titolo di un Progetto europeo che ha sviluppato una nuova tecnica diagnostica di microscopia elettronica a scansione di tipo ambientale atta a trovare ed identificare micro e nanoparticelle all'interno dei tessuti patologici. Un sistema di microanalisi a raggi X interno al sistema identifica la composizione di tale particolato.

Con questa tecnica sono stati analizzati campioni di tessuti di soldati italiani e stranieri che al ritorno dalle missioni di pace nei Balcani si sono ammalati e alcuni sono morti. I mass media hanno indicato come causa di tali patologie l'esposizione alle bombe all'Uranio impoverito

La tecnica ha evidenziato nei reperti biopsici o chirurgici che non vi era mai la presenza di Uranio impoverito, ma detriti in maggioranza di dimensioni nanometriche in genere di metalli pesanti. Questi non sono né biodegradabili né biocompatibili, quindi questi corpi estranei possono essere i responsabili delle patologie. La cosa stupefacente è che le barriere fisiologiche (polmonare, dell'apparato digerente, del sistema riproduttivo ecc.) non sono efficaci contro questo tipo di particolato. Polveri al di sotto di 1 micron possono raggiungere le parti più interne del corpo, concentrarsi in organi o tessuti filtro e lì esplicare la loro tossicità fisica e chimica.

Vengono presentati i risultati di analisi di 31 casi di giovani soldati che si sono ammalati di cancro di vari organi, di leucemie e di linfomi mettendo in evidenza le polveri trovate con la loro chimica. Vengono pure presentati 8 casi di Linfoma non Hodgkin di civili di Sarajevo presenti in zona durante i bombardamenti e di civili abitanti vicino al poligono di tiro di Salto di Quirra in Sardegna. Anche in questo caso si sono ritrovate all'interno dei tessuti patologici polveri riconducibili a inquinamenti correlabili con combustioni ad alta temperatura. Questi hanno generato micro e nanodetriti che hanno inquinato anche l'ambiente. Le analisi eseguite su feti di pecora malformati hanno dimostrato che questo particolare inquinamento contamina l'erba che se mangiata dalla pecora ha la possibilità di ingerirlo. In un momento molto delicato come durante i primi mesi di gravidanza questo particolato all'interno della circolazione sanguigna può interagire con l'embrione e incidere sulla corretta sua evoluzione.

BIOMINERALI E SALUTE UMANA: STORIA E FUTURO?

Giannossi M.L.¹, Summa V.¹, Tateo F.²

¹Istituto di Metodologie per l'Analisi Ambientale – CNR, Tito Scalo (Pz), Italy

²Istituto di Geoscienze e Georisorse - CNR, Padova, Italy

Una maggiore comprensione sulla composizione, sulla struttura e sui processi di formazione dei minerali che sono presenti nel corpo umano, sono ormai un bisogno a cui non si può più rinunciare.

Anche se ci sono molti esempi dove biologi, fisici, farmacologi, medici e, più in generale, professionisti che operano nel campo della tutela della salute umana, si avvalgono del *know how* dei mineralogisti, ancora modesto è il contributo richiesto alle scienze della terra, con particolare riferimento a quelle mineralogiche e cristallografiche.

Il processo mediante il quale gli organismi formano dei materiali compositi, costituiti da macromolecole e minerali, con una grande varietà di proprietà adeguate alle funzioni che debbono svolgere, è detto biomineralizzazione (Boskey, 1981; Dove et al., 2003; Lowenstam & Weiner, 1989).

A fronte di 3600 specie di minerali, i biominerali conosciuti sono circa 80, appartenenti prevalentemente a tre gruppi: fosfati di calcio (25%), carbonati di calcio (50%) e silice (Lowenstam & Weiner, 1989; Mann, 2001; Menni Turbanti, 2002; Simkiss e Wilbur, 1989).

I biominerali presenti nel corpo umano possono essere distinti in due gruppi: fisiologici (ossa, denti e smalto) e patologici (calcoli renali, dentali e biliari, depositi apatitici patologici) (Daculsi et al., 1997; Skinner, 2000).

Nelle biomineralizzazioni fisiologiche (ossa, dentina e smalto), si ritiene che la fase minerale consista principalmente di idrossilapatite, che si differenzia, per adattarsi alla natura e alla funzione (meccanica o fisiologica) del tessuto in cui si trova, per forma, dimensione, orientazione e concentrazione di elementi minori (area della superficie specifica, sostituzioni ioniche e proprietà di dissoluzione) (Daculsi et al., 1997; Lowenstam & Weiner, 1989; Skinner, 2000; Veis, 2003; Wopenka & Pasteris, 2005).

In particolare, nel tessuto osseo, il processo di biomineralizzazione consiste nella deposizione ordinata di cristalli di fosfato di calcio su una matrice collagenosa, con un processo del tipo controllato biologicamente con mineralizzazione extracellulare (Daculsi et al., 1997; Elliott, 2002; Lowenstam & Weiner, 1989; Veis, 2003). Alla luce di nuove ricerche e applicazione di nuove tecniche analitiche per lo studio della composizione mineralogica delle ossa, si è osservato che il minerale costituente le ossa è strutturalmente molto simile all'idrossilapatite, ma ci sono importanti differenze chimiche e strutturali se paragonata ad una idrossilapatite geologica o sintetica (Elliott, 2002; Wopenka & Pasteris, 2005).

Nelle biomineralizzazioni patologiche (calcoli dentali, urinari e biliari, calcificazioni in vari tessuti), la possibilità di osservare diverse fasi di fosfato di calcio (ACP, DCPD, OCP, β -TCMP e HA), dimostra che esistono cambiamenti di condizioni di pH e di composizione biologica del microambiente di formazione, cioè la presenza o assenza di specifici ioni o macromolecole che possono fungere da promotori o inibitori della nucleazione e crescita dei minerali (Ashok et al., 2003; Anee et al., 2004; Daculsi et al., 1997; Elliott, 2002; Jung et al., 2004). La formazione di cristalli urinari e calcoli renali, è sempre il risultato di interazioni tra la superficie di cristalli inorganici di nuova formazione e le macromolecole organiche (Khan, 1997; Ryall & Marshall, 1998), ma non sono da trascurare le correlazioni con i fattori ambientali e la tipologia del calcolo (Chen et al., 2000; Curhan et al., 1997; Leonetti et al., 1998).

Alcuni processi, come le sostituzioni ioniche (OH^- , F^- , Cl^- , As^{3+} , Pb^{2+}) nell'idrossilapatite (Elliott, 2002; Trueman & Tuross, 2002; Skinner, 1987), l'assorbimento dei carbonati (CO_3^{2-}) (Daculsi et al., 1997; Elliott, 2002; Zapanta & LeGeros, 1965; Ziv et al., 1994) e l'influenza esercitata da alcune molecole organiche sulla crescita dei minerali possono indurre alcune variazioni cristallografiche che, a sua volta, si traducono in una modificazione della stabilità del minerale

(variazione della solubilità, forma, dimensione e tossicità) che può dare origine a patologie umane (calcolosi, spondiloartriti, osteoporosi etc.) (Cohen et al., 1987; Daculsi et al., 1997; Elliott, 2002; LeGeros et al., 1995).

Da ciò si deduce che una approfondita conoscenza, dal punto di vista geologico (soprattutto geochimico, mineralogico e cristallografico), dei fattori ambientali che influenzano la formazione, la crescita e la tipologia di minerale che si forma nei processi di biomineralizzazione, permette di effettuare interventi mirati alla tutela della salute umana ed al miglioramento della qualità della vita dell'uomo.

Al fine di avviare una attività di ricerca scientifica sui processi di biomineralizzazioni patologiche, la nostra attenzione è stata rivolta ad uno studio epidemiologico sulla calcolosi renale in Basilicata, dove si registra una media regionale (> 2%), al di sopra di quella nazionale (Associazione Urologi Ospedalieri, 1997) con punte, che in qualche comune, raggiungono valori pari al 15%.

Lo studio tenterà di individuare quali siano i fattori geoambientali che possano favorire la calcolosi renale e quali siano i processi di nucleazione dei minerali costituenti i calcoli renali.

In particolare, saranno: i) valutati i fattori geologico-ambientali (chimismo delle acque potabili, caratterizzazione dei suoli di uso agricolo, clima etc.) sull'incidenza di biomineralizzazioni patologiche (con particolare attenzione ai calcoli renali); ii) caratterizzati, dal punto di vista mineralogico, chimico e tessiturale, i biominerali indicati al punto i) ed analizzate le influenze della composizione chimica dei fluidi presenti nei siti di biomineralizzazione; iii) chiariti gli aspetti essenziali sul ruolo dei componenti della matrice organica extracellulare sulla deposizione della fase inorganica minerale; iv) individuati i meccanismi che portano alla formazione dei biominerali come nucleazione e crescita.

Questo studio pilota, per raggiungere la *mission* stabilita, si avvarrà di altri contributi disciplinari, come quello medico, biologico e biochimico.

Referenze

- ANEE T.K., PALANICHAMV M., ASHOK M., MEENAKSHI SUNDARAM N., & NARAYANA KALKURA S., 2004. Influence of iron and temperature on the crystallization of calcium phosphates at the physiological pH. *Materials Letters* 58, 478-482.
- ASHOK M., MEENAKSHI SUNDARAM N., NARAYANA KALKURA S., 2003. Crystallization of hydroxyapatite at physiological temperature. *Materials Letters* 57, 2066-2070.
- ASSOCIAZIONE UROLOGI OSPEDALIERI, 1997. Linee guida per la calcolosi urinaria. 193pp.
- BOSKEY A.L., 1981. Current concepts of the physiology and biochemistry of calcification. *Clin. Orthop. Rel. Res.* 157, 225-257.
- CHEN Y., ROSEMAN J.M., DEVIVO M.J., HUANG C., 2000. Geographic variation and environmental risk factors for the incidence of initial kidney stones in patients with spinal cord injury. *Journal of urology* 164, 21-26.
- COHEN L., LAOR A., & KITZES R., 1987. Bone magnesium, crystallinity index and state of body magnesium in subject with senile osteoporosis, maturity onset diabetes and women treated with contraceptive preparations. *Magnesium* 2, 7-15.
- CURHAN G.C., WILLETT W.C., RIMM E.B., STAMPFER M.J., 1997. Family History and Risk of Kidney Stones. *J Am Soc Nephro*, 18, 1568-1573.
- DACULSI G., BOULER J.M. & LEGEROS R.Z., 1997. Adaptive crystal formation in normal and pathological calcifications in synthetic calcium phosphate and related biomaterials. *International Review of Cytology* 172, 129-191.
- DOVE P.M., DE YOREO J.J., & WEINER S. (eds), 2003. Biomineralization. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 54.
- ELLIOTT J.C. (2002) – Biominerals – overview. *Reviews in mineralogy and geochemistry* 48, 427-453.
- JUNG T., WOO-SIK KIM, CHANG KYUN CHOI, 2004. Biomineralization of calcium oxalate for controlling crystal structure and morphology. *Mater. Sci. Eng.* 24, 31-33.
- KHAN S.R., 1997. Interactions between stone-forming calcific crystals and macromolecules. *Urol. Int.* 59, 59-71.
- LEGEROS R.Z., LEGEROS J.P., KIM Y., KIKOWSKA R., ZHENG R., BAUTISTA C., & WONG J.L., 1995. Calcium phosphates in plasma-sprayed HA coatings. *Ceramic Trans.* 48, 173-189.
- LEONETI F., DUSSOL B., BETHEZENE P., THIRION X & BERLAND Y., 1998. Dietary and urinary risk factors for stones in idiopathic calcium stone formers compared with healthy subjects. *Nephrology dialysis transplantation* 13(3), 617-622.
- LOWENSTAM H.A., WEINER S., 1989. On biomineralization. *Oxford University Press*, New York, 324 pp.
- MANN S., 2001. Biomineralization, principles and concepts in bioinorganic material chemistry. *Oxford University Press*, Oxford.
- MENNI TURBANTI I., 2002. I biominerali: fasi, ambienti e processi. *PLINIUS* 27, 160-171.
- RYALL R.L., MARSHALL V.R., 1998. Mineralis in animals and vegetables (editorial comment). *Curr. Opin. Urol.* 8, 298-300.
- SIMKISS K., WILBUR K., 1989. Biomineralization. Cell biology and mineral deposition. *Academic Press*, Inc., San Diego.
- SKINNER W. C. H., 2000. Minerals and human health. *EMU Notes in Mineralogy* 2, cap. 11, 383-412.
- SKINNER W. C. H., 1987. Bone: mineral and mineralization. In: ALBRIGHT J.A., & BRAND R. (eds) – The scientific basis of orthopaedics. 2nd ed. Norwalk (Conn): *Appleton & Lange*, 199-211.
- TRUEMAN C.N., & TUROSS N., 2002. Trace elements in recent and fossil bone apatite. In: KOHN M.J., RAKOVAN J., & HUGHES J.M. (eds) – Phosphates: geochemical, geobiological and material importance. *Reviews in mineralogy and geochemistry* 48, 455-488.
- VEIS A., 2003. Mineralization in organic matrix frameworks. *Rev. Mineral Geochem.* 54, 249-289.

- WOPENKA B., & PASTERIS J.D., 2005. A mineralogical perspective on the apatite in bone. *Materials science & Engineering* 25, 131-143.
- ZAPANTA-LEGEROS R., 1965. Effect of carbonate on the lattice parameters of apatite. *Nature* 206, 403-404.
- ZIV V., & WEINER S., 1994. Bone crystal sizes: a comparison of transmission electron microscopic and X-ray diffraction line width broadening techniques. *Conn Tissue Res.* 30, 165-175.

SMECTITE NATURALE COME VEICOLO PER LA CESSIONE CONTROLLATA DI FARMACI: DATI PRELIMINARI SULL'IBUPROFENE

Lesci G.I.¹, Tateo F.², Foresti E.¹, Roveri N.¹

¹Laboratorio di Strutturistica Chimica Ambientale e Biologica (LEBSC), Dip. Chimica G. Ciamician dell'Università di Bologna

²Istituto di Geoscienze e Georisorse - CNR, c/o Dip. Geologia, Paleontologia e Geofisica dell'Università di Padova

Diversi tipi di minerali argillosi sono utilizzati nelle preparazioni farmaceutiche, sia come eccipienti che come principi attivi. In alcuni casi sono stati preparati anche complessi formati da un principio farmacologicamente attivo e un minerale (Browne et al., 1980; White & Hem, 1983). Nella maggior parte dei casi le interazioni farmaco-minerale migliorano l'azione del trattamento farmacologico in virtù di due aspetti, che possono anche dare effetti combinati: i) il farmaco risulta meno sensibile alla degradazione, ii) la cinetica di rilascio nell'organismo è modificata. Tali effetti sono dovuti ai legami che si formano fra il solido cristallino e la componente organica; considerando che i legami possono mostrare diverse caratteristiche (legami deboli, ionici, covalenti, Johnston, 1996), le possibili applicazioni appaiono innumerevoli. Solo in alcuni casi sono stati osservati effetti indesiderati dovuti a dissoluzione acida del farmaco provocata dall'addensamento di H⁺ sulla superficie del minerale (Porubcan et al., 1979) o a ossidazione causata da ossidi-idrossidi di Fe precipitati sulla superficie (Cornejo et al., 1983).

Il crescente interesse per le formulazioni farmaceutiche costituite da minerali e principi attivi coinvolge sia gli aspetti farmacologici che geologici. Tra i vantaggi farmacologici già accennati, il rilascio graduale del farmaco è ritenuto uno dei principali obiettivi della moderna farmacologia (Rosoff, 1989). Dal punto di vista geologico l'obiettivo principale è rappresentato dalla reperibilità di materie prime particolarmente adatte ad applicazioni di questo tipo. Infatti, soprattutto i depositi ricchi in smectite (bentoniti) sono distribuiti in aree molto ampie, essendo derivati dalla trasformazione di materiale vulcanico. Essi rappresentano depositi dal punto di vista mineralogico relativamente puri e di facile estrazione e quindi economicamente vantaggiosi a cui si aggiunge un ulteriore vantaggio economico poiché il rilascio controllato permette un uso più razionale del principio attivo.

Un materiale di tipo bentonitico è stato impiegato per valutare le interazioni tra un farmaco antinfiammatorio non steroideo (FANS) e una smectite. Il farmaco utilizzato è l'ibuprofene (composto derivato dall'acido propionico), usato per la sua azione analgesica in particolare modo nell'artrite reumatoide, nell'osteoartrite, nella spondilite anchilosante. L'ibuprofene (IBU), come tutti i FANS, produce tossicità gastrointestinale e renale e può interferire con la funzione piastrinica. Per limitare tali controindicazioni l'ibuprofene è stato già utilizzato in associazione a solidi cristallini, ma di tipo anionico (tipo hydrotalcite), cioè con selettività verso anioni in soluzione (Ambrogi et al., 2001). Tuttavia, al contrario delle bentoniti (materie prime naturali), i materiali tipo hydrotalcite sono sintetizzati industrialmente perché la reperibilità mineraria è sporadica, quindi la loro produzione ha maggiori costi e ricadute sull'ambiente.

La bentonite utilizzata contiene approssimativamente 80-85% di smectite diottaedrica, 10-15% di quarzo + opale e piccole quantità di feldspati. La bentonite è stata messa a contatto con Na-ibuprofene in soluzione acquosa utilizzando diverse concentrazioni di farmaco (da 1.5M a 0.005M) alla temperatura di circa 50°C, per 48 ore.

Il materiale ottenuto è stato caratterizzato con tecniche diffrattometriche di raggi X (XRD) spettroscopiche FT-IR. Successivamente sono state condotte prove di rilascio del farmaco in soluzione acquosa di tampone fosfato a pH 7.4, a 37°C. La quantità di ibuprofene liberata è stata determinata nel surnatante separato per centrifugazione per via spettrofotometrica UV.

I dati diffrattometrici indicano che l'interazione con il farmaco induce nella smectite una diminuzione del parametro strutturale c₀, probabilmente a causa dell'intercalazione di Na negli interstrati. Si è

osservato un sensibile allargamento dei riflessi 001, interpretabile come un aumento del grado di disordine anisotropo lungo l'asse *c*. Solo per le maggiori concentrazioni di farmaco (1M e 1.5M) sono stati osservati i riflessi tipici dell'IBU, indicando la presenza del farmaco come fase propria.

I dati FT-IR mostrano che le bande di assorbimento caratteristiche dell'IBU sono evidenziabili per tutte le concentrazioni di IBU, anche quando nei diffrattogrammi XRD non se ne evidenzia la presenza, probabilmente a causa del suo adsorbimento nella smectite. Inoltre, nei campioni ottenuti con basse concentrazioni di IBU (inferiori a 0.1M) si evidenziano spostamenti nella posizione di alcune bande di assorbimento nella regione 2925-2930 cm^{-1} e 1500-1600 cm^{-1} . Tali modificazioni indicano che l'interazione del IBU con la smectite modifica alcune caratteristiche spettroscopiche del farmaco e non quelle della smectite che risulta poco modificata dal trattamento con IBU. Gli esperimenti di cessione mostrano che per i preparati contenenti alte quantità di IBU la concentrazione di IBU ceduta in soluzione è molto variabile nel tempo, fornendo un comportamento non soddisfacente per un rilascio controllato di farmaco. E' probabile che in queste condizioni passi in soluzione l'IBU associato al minerale insieme all'IBU presente come seconda fase. Al contrario, l'intercalato ottenuto con basse quantità di farmaco (soluzione 0.005M) mostra una cinetica di rilascio ottimale per l'impiego ipotizzato inizialmente. Infatti si è messo in evidenza un rilascio di IBU elevato inizialmente fino al raggiungimento di un valore costante nel tempo. Questa cinetica di rilascio è interpretabile sulla base della formazione di legami deboli fra il minerale e il farmaco, interazioni che possono essere rimosse per semplice effetto della solvatazione.

I risultati ottenuti mostrano che la smectite può essere utilizzata come un valido dispensatore di farmaco in grado di fornire una reale risposta alle numerose esigenze della moderna farmacologia nell'ambito del controllo della cinetica di rilascio di sostanze farmacologicamente attive.

Referenze

- AMBROGI V, FARDELLA G, GRANDOLINI G, PERIOLI L., 2001. Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with antiinflammatory agents--I. Intercalation and in vitro release of ibuprofen. *International Journal of Pharmaceutics*, 220(1-2): 23-32.
- BROWNE J.E., FELDKAMP J.R., WHITE J.L., HEM S.L., 1980. Characterization and adsorptive properties of pharmaceutical grade clays. *J. Pharm. Sci.*, 69: 816-823.
- CORNEJO, J., HERMOSIN, M.C., WHITE, J.L., BARNES, J.R., HEM, S.L., 1983. Role of ferric iron in the oxidation of hydrocortisone by sepiolite and palygorskite. *Clays Clay Miner.* 31, 109-112.
- JOHNSTON, C.T. 1996. Sorption of Organic Compounds on Clay Minerals: A Surface Functional Group Approach, in CMS Workshop Lectures, Vol. 8, Organic Pollutants in the Environment, Sawhney, B. ed. *The Clay Mineral Society*, Boulder CO pp. 1-44
- PORUBCAN, L.S., BORN, G.S., WHITE, J.L., HEM, S.L., 1979. Interaction of digoxin and montmorillonite: mechanism of adsorption and degradation *J. Pharm. Sci.* 68, 358-361.
- ROSOFF, M., (EDITOR), 1989. Controlled Release of Drugs: Polymers and Aggregate Systems, Wiley, 315 pages.
- WHITE, J.L., HEM, S.L., 1983. Pharmaceutical aspects of clay-organic interactions. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 22, 665-671.

TERAPIA E FOSSILI: UTILIZZO DEI FOSSILI NELLA MEDICINA TRADIZIONALE

Marra A. C.¹, Germanò A.², Tomasello F.²

¹Dipartimento di scienze della Terra, Università degli Studi di Messina, amarra@unime.it

²Dipartimento di Neuroscienze, Scienze Psichiatriche ed Anestesiologiche, Università degli Studi di Messina, germano@unime.it, ftomasello@unime.it

Il riconoscimento della origine biologica dei fossili è un'acquisizione recente nella storia delle Scienze Naturali. Nonostante qualche felice intuizione precedente, è solo durante il XVI secolo che si comincia ad individuare i fossili come resti di organismi vissuti nel passato del nostro pianeta e conservati nelle rocce. L'origine organica dei fossili si affermerà definitivamente verso la fine del XVII secolo. Fino a quel momento, e sin da epoche precedenti, la formazione dei fossili è stata spesso attribuita a fenomeni magici, mitici o leggendari. Spesso, i fossili hanno trovato impiego nella medicina naturale simpatica, basata sull'assunzione che "il simile cura il simile". Le somiglianze tra fossili e organi malati o tra fossili e cause delle malattie ha decretato il loro vasto impiego in medicina, almeno fino al XVIII secolo e talvolta anche fino al XX secolo.

Le Ammoniti sono fossili di un gruppo di molluschi attualmente estinti, molto diffusi nei mari del mesozoico (245-65 milioni di anni fa), mentre sulla Terra dominavano i Dinosauri. Questi molluschi avevano una conchiglia arrotolata a spirale, spesso piana. Già nell'antica Grecia, le Ammoniti venivano impiegate nella cura nei morsi di serpente a causa della loro somiglianza con serpenti arrotolati. Erano inoltre ritenuti efficaci nelle cure contro la cecità, la sterilità e l'impotenza. Avevano inoltre una notevole rilevanza come simboli sacri, infatti la forma della conchiglia ricordava le corna arrotolate di un ariete che caratterizzavano Giove Ammone (Bassett, 1982). La forma contorta e raccolta delle ammoniti può aver richiamato le contratture muscolari se in Scozia, almeno fino al 1700, è attestato il loro utilizzo per la cura dei crampi del bestiame. I fossili venivano denominati "crampstones" e si usava lavare gli arti malati degli animali con acqua in cui un'ammonite fosse stata immersa per qualche ora (Martin, 1703). In Germania, venivano invece poste nei secchi da latte nel caso in cui le mucche ne producessero di meno o emettessero sangue, attendendone la guarigione. Le Belemniti sono conchiglie interne di molluschi cefalopodi oggi estinti, imparentati con seppie e polpi. La conchiglia ha una forma cilindrica appuntita ad una estremità. In Inghilterra si è ritenuto, anche in casi accertati fino al XX secolo, che fossero oggetti caduti dal cielo durante i temporali, una sorta di fulmini pietrificati. In medicina, la polvere ottenuta da questi fossili è stata utilizzata per le cure di occhi infiammati sia di uomini che di animali. In Scozia, almeno fino al 1700, sono state usate come cura contro affezioni da vermi. La cura consisteva in acqua in cui fossero state immerse Belemniti.

Griphaea è un Mollusco Bivalve, vissuto nel Mesozoico, in un periodo compreso tra 210 e 150 milioni di anni fa. Questi fossili consistono in una conchiglia a due valve, dalla forma ricurva e ad uncino, che ricorda un artiglio. In molte leggende, *Griphaea* compare come "artiglio del diavolo". In Scozia erano note come "conchiglie rannicchiate" e sono state utilizzate nel XVII e XVIII secolo come cure per i dolori alle articolazioni (Oakley, 1974), probabilmente per il loro aspetto contratto che richiama una contrattura. Nell'Inghilterra del XVII secolo erano utilizzate per le infiammazioni della schiena degli animali.

I denti fossili del pesce *Lepidotes* e di altri pesci simili agli attuali saraghi sono stati ritenuti in passato "pietre rospine". Si credeva che queste "pietre", dalla forma tondeggianti e levigata crescessero nella testa dei rospi, da cui venivano estratte con metodi cruenti nei confronti dei poveri animali. L'uso delle pietre rospine è attestato sin dall'antica Grecia e viene riportato da Plinio il Vecchio nella sua *Historia Naturalis*. Durante il XVII secolo, le pietre rospine erano molto utilizzate in medicina. Miscela di pietre rospine polverizzate poste in amuleti da mettere al collo o ai polsi

davano protezione contro le piaghe ed i bubboni, probabilmente in base a un principio medico simpatetico che metteva in relazione la pelle grinzosa del rospo con malattie che provocavano piaghe e bubboni (Baldwin, 1993). Erano considerate potenti antidoti al veleno, di cui segnalavano presenza riscaldandosi o trasudando. Queste proprietà si trasferivano anche alle cure delle punture d'insetti (Lupton, 1627). In Inghilterra, nel XVI e XVII secolo, sono state indicate come cure per infiammazioni, febbre, malattie intestinali (Topsell, 1658) e da affaticamento.

I denti di pesce sono stati ritenuti anche occhi di serpente ed utilizzati come amuleti protettivi. In medicina simpatetica sono stati usati contro i morsi di serpente, utilizzando acqua bollita con i fossili o aggiungendo i fossili polverizzati in acqua o vino. L'idea che fossero occhi di serpente pietrificati è legata alla leggenda che vuole che S. Paolo, arrivato a Malta, maledicesse i serpenti che infestavano l'isola. San Paolo, arrivato a Malta, venne morso da un serpente uscito da un fuoco appena acceso. Il santo non soffrì del veleno e ricacciò il serpente nel fuoco (Atti degli Apostoli, 28: 2-7). Inoltre, tolse a tutti i serpenti dell'isola la capacità di produrre veleno e li privò degli occhi e delle lingue, che rimasero pietrificate nelle rocce (Zammit-Maempel, 1989). Questa leggenda alimentò la credenza che gli occhi (denti di pesce fossili) e le lingue (denti di squalo fossili) dei serpenti fossero ottime cure o amuleti contro i veleni. Nel 1768, i denti di squalo fossili erano nelle liste delle medicine utilizzate nella farmacia dell'ospedale di Santo Spirito a Rabat, Malta (Zammit-Maempel, 1989). Sembra che l'uso contro i veleni sia attestato fino al 1940. Sempre a Malta, in tempi a noi vicini, è attestato l'uso da parte delle madri maltesi di porre una "lingua di serpente" in bocca ai figli che tardano a parlare (Zammit-Maempel, 1966). I denti di squalo sono stati a lungo utilizzati come amuleti contro i veleni. Nel XV secolo erano montati su oro o argento in ricchi accessori per la tavola, le Languires, proprio con lo scopo di tenere lontani i veleni.

Anche i ricci di mare fossili sono stati oggetto della medicina naturale. Nel Kent (UK), i fossili di ricci di mare sono stati ritenuti cure contro l'acidità di stomaco ed il mal di mare. Tenuto conto che i fossili sono di carbonato di calcio, potrebbero aver avuto qualche efficacia.

Referenze

- BALDWIN, M.R. 1993. Toads and plague: amulet therapy in seventeenth-century medicine. *Bulletin of the History of Medicine* 67 : 227-247.
- BASSETT, M.G. 1982. Formed stones, folklore and fossils. *National Museum of Wales. Geological Series No. 1*, Cardiff.
- LUPTON, T. 1627. A thousand Notable things of sundrie sortes: Whereof some are wonderfull, some strange, some pleasant, divers necessary, a great sort profitable, and many very precious. London: Wright and R. Bird.
- MARTIN, M. 1703. A Description of the Western Islands of Scotland. London: A. Bell.
- OAKLEY, K. P. 1974. Folklore of fossils. Part I. *New York Palaeontological Society Notes* 5 (1-2) 9-17.
- TOPSELL, E. 1658. The Historie of Serpents. London: Jaggard.
- ZAMMIT-MAEMPEL, G. 1966. St Paul's tongues and Maltese folklore. *Antiquity* 40 (159): 220.
- ZAMMIT-MAEMPEL, G. 1989. The Folklore of Maltese fossils. Papers in *Mediterranean Social Studies* 1 :1-29.



Estrazione e somministrazione della pietra rospina, da una incisione d'epoca.

INQUINAMENTO DA MICRO- E NANOPARTICOLATO INORGANICO NATURALE ED ANTROPICO

Montanari S.¹, Gatti A.M.²

¹ Nanodiagnostics – San Vito (Modena)

² Laboratorio di Biomateriali Università di Modena e Reggio Emilia

Il progetto europeo Nanopathology (QLRT-2002-147) ha dimostrato che particelle inorganiche di dimensioni inferiori a qualche decina di micron sono in grado di penetrare nell'organismo, fissandosi nei tessuti. Le modalità di penetrazione sono piuttosto varie, ma, tra esse, l'inalazione e l'ingestione sono le più comuni.

Con meccanismi la cui comprensione è ancora assai incompleta, le particelle di dimensioni nanometriche passano dall'alveolo polmonare direttamente al sangue in tempi dell'ordine di qualche decina di secondi, per poi essere intrappolate da organi o tessuti (Nemmar et al, 2002; Oberdörster et al., 2004).

Le particelle più grossolane, invece, vengono fagocitate dai macrofagi senza, tuttavia, essere tramite questi completamente eliminate, stante la loro non biodegradabilità (Renwick et al., 2001). Una volta raggiunto il tessuto bersaglio, il particolato origina reazioni da corpo estraneo che conseguono generalmente nella formazione di tessuto di granulazione o, comunque, danno luogo a reazioni di tipo infiammatorio cronico. Durante il trasporto che subiscono da parte del sangue, in soggetti particolarmente predisposti le particelle esercitano un'azione trombogenica, il che può rendere conto delle tutt'altro che infrequenti embolie polmonari apparentemente senza focolaio (Gatti & Montanari, 2005; Gatti et al., 2005).

Oltre all'essere corpo estraneo, numerosi altri sono i fattori che influenzano la patogenicità di quel tipo di particolato. La composizione chimica pesa indubbiamente parecchio, ma particolarmente notevole è l'azione esercitata dalle dimensioni. Nei nostri studi, fondati su di un metodo di microscopia elettronica a scansione di tipo ambientale e microanalisi a raggi X, ci siamo imbattuti in particelle a base di ferro penetrate all'interno di nuclei cellulari senza ledere la membrana. Comprendere con quale meccanismo ciò avvenga è l'obiettivo di un progetto europeo incipiente (DIPNA), ma, indipendentemente dai risultati che questo studio potrà fornire, non si possono non sospettare interferenze con il metabolismo cellulare.

Di fatto, forme d'inquinamento da micro- e nanoparticolato inorganico sono sempre esistite e l'uomo si è trovato fin dalle origini a confrontarsi con la loro presenza. I circa 1.500 vulcani in attività espellono quantità ragguardevoli di particelle la cui composizione chimica può variare di caso in caso e la cui granulometria dipende in modo inverso dalla temperatura: più questa è elevata, minore è la granulometria che ne consegue. Gli incendi boschivi disperdono in atmosfera polveri sia organiche sia inorganiche, la sabbia del deserto viene trasportata dal vento a distanze notevoli (la sabbia del Sahara si trova comunemente nell'arcipelago delle Bahamas) e perfino il mare produce particolato secondario disperso in aria. Al giorno d'oggi, però, le fonti d'inquinamento maggiori sono quelle antropiche: dal traffico automobilistico agli inceneritori di rifiuti, dai cementifici alle fonderie e, comunque sia, quelle fonti si trovano inevitabilmente laddove esistano processi di combustione. L'inquinamento provocato dall'uomo che oggi dispone di tecnologie capaci di raggiungere temperature anche assai elevate a costi relativamente modesti è, però, particolarmente insidioso. Particolato così fine come è almeno una parte di quello antropico, dell'ordine, cioè, dei pochi nanometri, non è certo comune in natura, così come mai rilevate prima sono le composizioni di elementi in lega, frutto della loro presenza casuale nel crogiolo di un inceneritore o dove esplose un proiettile ad alta temperatura come, ad esempio, quelli all'uranio impoverito o al tungsteno. Granulometria e composizione così insolite sono un cimento che trova del tutto impreparato l'organismo di uomini ed animali.

Tuttavia, a causa della globalizzazione che stiamo vivendo, anche l'inquinamento di origine naturale sta acquisendo una portata senza precedenti. A titolo d'esempio minore, basalto in forma micrometrica

uscito dall'Etna è stato rinvenuto in un cavolo acquistato a Modena. Materie prime alimentari come, ad esempio, il grano, vengono commerciate a livello planetario e recano con loro l'inquinamento di zone anche lontanissime da quelle in cui il cibo sarà effettivamente consumato.

In qualche misura, tutti gli esseri viventi portano nel loro organismo quantità più o meno cospicue di particolato di cui non sono capaci di liberarsi. Solo una parte di essi, tuttavia, sviluppa reazioni patologiche. Il motivo principale di questo fenomeno è il fatto che paiono esserci concentrazioni di soglia variabili da individuo a individuo e da tessuto a tessuto al di sotto delle quali nulla sembra accadere, se non altro dal punto di vista clinico. Questo almeno per quanto riguarda particelle relativamente grossolane, incapaci, comunque, di penetrare nell'intimo delle cellule. Tutta da chiarire è, invece, l'interferenza tra nanoparticelle e nucleo cellulare.

Referenze

- A. NEMMAR, P.H.M. HOET, B. VANQUICKENBORNE D. DINSDALE, M. THOMEER, M.F. HOYLAERTS, H. VANBILLOEN, L. MORTELMANS, B. NEMERY., 2002.. Passage of inhaled particles into the blood circulation in humans. *Circulation* 105 (4): 411-414
- G. OBERDÖRSTER, Z. SHARP, V. ATUDOREI, A. ELDER, R. GELEIN, W. KREYLING, C. COX, 2004. Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain. *Inhalation Toxicology* 16 437-445
- L.C. RENWICK, K. DONALDSON, A. CLOUTER, 2001. Impairment of alveolar macrophage phagocytosis by ultrafine particles. *Toxicology and Applied Pharmacology* 172, 119-127
- A.M. GATTI, S. MONTANARI, Retrieval analysis of clinical explanted vena cava filters. *Journal of Biomedical Materials Research: Part B*. pubblicato online 16/11/2005 PMID: 16292760
- A.M. GATTI, S. MONTANARI, A. GAMBARELLI, F.CAPITANI, R.SALVATORI, 2005. In-vivo short- and long-term evaluation of the interaction material-blood. *Journal of Materials Science:Materials in Medicine* 16 1213-1219

**SORGENTE SALINA SOLFATO SODICA POTASSICA:
UN'ACQUA MINERALE IPERTONICA (SELLIA - CATANZARO)**

Procopio F.¹, D'Ambrosio F.,¹ Procopio A.², Tagarelli A.³

¹Ecocontrol S.r.l. Caraffa di Catanzaro;

²Università della Magna Graecia Catanzaro Scienze Farmaco-Biologiche

³Università della Calabria Dipartimento di Chimica

A circa 25 chilometri da Catanzaro sul versante ionico affiora la Sorgente Salina di Sellia, in passato nota anche con il nome di "Acqua Sila". Attualmente lo studio più completo sulla sorgente risulta quello eseguito nel 1914 dal Prof. Vincenzo Gautier, ordinario di Idrologia presso la Regia Università di Napoli che in quegli anni pubblica in modo accurato e completo uno studio chimico e idrologico, che individua un'acqua minerale solfato-sodica-potassica, determinata come la più ricca d'Italia di solfato di sodio, quindi un'acqua dalle particolari proprietà terapeutiche per uso interno (purgativa e decongestionante). Ma la fonte era conosciuta già nel 1660, Donato Antonio De Marinis, studioso del Regno di Napoli e incaricato dal Vice Re spagnolo di relazionare sui danni provocati dal terremoto del 5 novembre 1659, così descriveva il paese di Sellia e la sua sorgente: *"Da Soveria salendo più suso nel monte degli Appennini e declinando sempre verso grecolevante, li sorge Sellia, tre miglie distinte. E' celebre questa terra per una famosa sorgente di acqua salsa, donde si trae copia grandissima di un sale che ha i caratteri del mirabile, ed è quasi l'ostesso del vero della fontana di Epsom in Inghilterra e de fa gran d'uso in medicina"*

Con l'opera del Gautier si riuscì a diffondere l'interesse per la sorgente e infatti, con D.M. n.°54 del 4 luglio 1925, la Società Serventi di Roma otteneva la concessione mineraria per il commercio dell'acqua col nome di Acqua Sila. La sorgente rappresentò agli inizi del XX secolo, una vera e propria fonte di benessere economico per gli abitanti del piccolo centro calabrese e per le sue proprietà venne apprezzata in tutta Europa e oltre oceano. Negli anni '30 la società sospese l'imbottigliamento che riprese durante la 2^a guerra mondiale con una commessa per i soldati al fronte, ma nel 1949 in seguito ad una frana la sorgente e lo stabilimento andarono completamente distrutti. Nella tabella sono riportate le principali caratteristiche secondo il Prof. Gautier:

Residuo fisso	80.5330 g/l
Ph	7.72
Conducibilità elettrica	64560 μScm^{-1}
Ione Calcio Ca	0.74393 g/l
Ione potassio K	2.69170 g/l
Ione magnesio Mg	0.23335 g/l
Ione Cloro Cl	6.03640 g/l
Ione solforico SO ₄	46.45200 g/l
Ione sodio Na	23.42814 g/l
Ione idrocarbonico HCO ₃	0.40650 g/l

La sorgente salina di Sellia scaturisce sul versante ionico a nord del Golfo di Squillace, all'interno del bacino del Fiume Simeri e precisamente nel Vallone Mazzotta, con una portata che si mantiene costante tutto l'anno. Lungo il suo percorso l'acqua lascia un abbondante deposito cristallino di colore bianco, costituito prevalentemente da solfato di sodio, conosciuto come sale di Sellia. Le sue proprietà farmacologiche e terapeutiche sono il risultato di una lenta circolazione delle acque sotterranee che attraversano le evaporiti del miocene ricchi di strati gessosi. Le condizioni geomorfologiche individuano una zona in continua evoluzione morfologica in cui la rottura di pendenza, particolarmente accidentata, raccorda l'altopiano silano, costituito da rocce del complesso igneo-metamorfico e le colline terrigene (miocene e pliocene) del medio Ionio catanzarese. Questa condizione geomorfologica favorisce la venuta a giorno di più sorgenti particolarmente interessanti come quella della fonte del Castoro, un'altra sorgente minerale ipertonica, che affiora a circa 4 chilometri dalla sorgente di Sellia. Questi fenomeni idrologici sono diffusi su tutto il versante ionico, dove è facile scovare sorgenti saline, localmente dette "Salinelle", in prossimità di affioramenti gessosi (Lungro, Marcellinara, vallata del Neto e del Tacina), ma queste polle si presentano sempre di deboli portate e a carattere stagionale, con una particolare variabilità nella composizione durante l'anno, tali da risultare di limitato interesse.

Per la sua storia e caratteristiche idrologiche la sorgente e tutta la vallata del fiume Simeri, che presenta complesse condizioni geologiche e geomorfologiche dalle fragili condizioni idrologiche, è una rarità geologica e mineralogica e costituisce un Geosito tra i più rappresentativi censiti nella provincia di Catanzaro, che merita particolare attenzione ed adeguati interventi di protezione e valorizzazione.

Lo studio che si è iniziato, in collaborazione con l'Amministrazione Comunale, ha l'obiettivo di monitorare la sorgente per verificare e confermare le caratteristiche idrologiche e chimico-fisiche del giacimento riconosciute in epoca storica. La sorgente oltre ad avere avuto un lungo periodo di abbandono (circa 50 anni), nel 1994 ha subito un tentativo di nuova captazione che è risultato non idoneo e una sistemazione idrogeologica con risultati fallimentari che si spera non abbiano pregiudicato completamente il bene idrologico e mineralogico.

Al momento, presso il Dipartimento di Chimica dell'Università della Calabria e il laboratorio Ecocontrol, sono in fase di preparazione le analisi chimico-batterologiche delle acque prelevate di recente, mediante l'impiego di tecniche analitiche sofisticate quali: ICP-AES, ICP-MS (per l'analisi di cationi anche in tracce) e cromatografia ionica (per l'analisi degli anioni) che permetteranno di verificare ad oggi le condizioni della sorgente e proporre nuove applicazioni mediche.

**FATTORI DI CONTROLLO DELLA DISTRIBUZIONE DI METALLI PESANTI
IN AMBIENTE DI PIANA COSTIERA E ALTA PIANURA:
L'ESEMPIO DELLA PIANURA EMILIANO-ROMAGNOLA**

Sammartino I. & Amorosi A.

Università di Bologna, Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico-Ambientali, Via Zamboni 67, 40127 Bologna

Nell'ambito di un Dottorato di Ricerca in Scienze della Terra e di una successiva convenzione accesa tra Università di Bologna e Regione Emilia-Romagna è in corso da ormai alcuni anni uno studio di caratterizzazione geochemica di una vasta porzione della Pianura Padana, volto alla definizione dei tenori naturali di metalli potenzialmente tossici e di eventuali anomalie geochemiche all'interno di sedimenti superficiali. La ricerca, in fase avanzata, è stata condotta attraverso la stretta integrazione dell'analisi geochemica con lo studio geologico, geomorfologico e pedologico dei terreni in esame. Per assicurare la massima varietà in termini di ambienti deposizionali, lo studio è stato sviluppato sia in aree di piana costiera (settori ferrarese e ravennate della pianura) che al margine del Bacino Padano (pedeappennino e pianura parmense).

Analogamente a quanto suggerito da studi di geochemica dei sedimenti (Darnley, 1997; Salminen & Tarvainen, 1997; Plant et al., 2001) e da recenti lavori in settori di più limitata estensione nell'area padana (Amorosi et al., 2002; Amorosi & Sammartino, 2005; 2006), questo lavoro mette in luce come la variabilità geochemica regionale dei suoli dipenda essenzialmente i) dalla composizione del sedimento, che è funzione delle caratteristiche del materiale di provenienza e quindi della composizione dei bacini di drenaggio, e ii) dalla sua granulometria, funzione dei processi attivi nel trasporto e nella deposizione del sedimento, ossia dell'ambiente deposizionale. Lo studio dei sedimenti di terrazzo e conoide alluvionale affioranti al margine appenninico parmense mostra che un terzo fattore gioca un ruolo determinante nella definizione dei tenori naturali degli elementi chimici in aree di alta pianura: l'età dei depositi. Sedimenti più antichi, caratterizzati da livelli di alterazione superficiale e pedogenesi progressivamente più spinti, presentano arricchimenti o impoverimenti selettivi in alcuni elementi chimici, in risposta all'esposizione subaerea prolungata. E' il caso, ad esempio, di Zr e Cr, che presentano tenori relativamente elevati in conseguenza della concentrazione residuale di zirconi e cromite nelle sabbie; al contrario, Ca risulta sensibilmente impoverito entro depositi antichi, per via della dissoluzione del carbonato negli orizzonti più superficiali dei suoli e della sua riprecipitazione in profondità.

La complessa interazione tra questi tre fattori può far sì che localmente la concentrazione naturale nei suoli di alcuni metalli pesanti potenzialmente tossici possa persino eccedere i valori limite designati per le aree contaminate (Miller, 1997; Box & Wallis, 2000; Myers & Thorbjornsen, 2004). La comprensione del ruolo svolto da ogni singolo fattore nel determinare la composizione geochemica osservata nei sedimenti richiede dunque un accurato studio mineralogico-petrografico per la definizione della provenienza, uno studio sedimentologico per l'identificazione delle facies e infine un accurato rilevamento geologico e geomorfologico per comprendere l'assetto stratigrafico delle unità in esame. Troppo spesso l'assenza di informazioni relative alla composizione geochemica del substrato nell'area campionata spinge a utilizzare, per la definizione dei livelli di *background*, valori internazionali di riferimento, tipici del materiale analizzato, ma derivati da altri studi (Vignati et al., 2003). Questa operazione determina un forte grado di imprecisione nella definizione del *background* geochemico nell'area in esame, con conseguente ricaduta negativa sulla corretta stima delle anomalie geochemiche.

La conoscenza approfondita della storia geologica recente di un bacino, unitamente alla caratterizzazione geochemica delle facies eseguita su campioni prelevati a un metro di profondità, pone le premesse per la costruzione di una carta geochemica dei valori di *background* di nuova concezione,

fortemente innovativa rispetto alla tradizionale cartografia basata su criteri di mera interpolazione statistica del dato (vedi ampia discussione in Amorosi & Sammartino, 2005). Una carta geochemica dei tenori naturali degli elementi chimici fortemente integrata con la cartografia geologica consente una interpretazione immediata del dato geochemico su base geologica presentando, di conseguenza, un forte potere predittivo per la stima delle concentrazioni naturali di metalli in aree prive di dati (Amorosi & Sammartino, 2005).

Dal confronto tra valori di *background* e concentrazioni di metallo misurate in suoli a 20-30 cm di profondità è possibile infine ottenere un'immagine realistica di fenomeni di inquinamento antropico. Vengono presentate, a questo proposito, carte delle anomalie geochemiche, costruite per punti e basate sul calcolo dell'Indice di geoaccumulo, I_{geo} (Müller, 1979; Förstner & Müller, 1981) e del Fattore di arricchimento (Rubio et al., 2000). A differenza della "Carta dei valori di *background*", che definisce il tenore naturale in metalli sull'intera area in esame, il carattere puntiforme della "Carta delle anomalie geochemiche" fornisce indicazioni della presenza di eventuale inquinamento antropico a scala locale. Tali anomalie devono necessariamente essere valutate caso per caso, alla luce di eventuali ulteriori approfondimenti di indagine.

Referenze

- AMOROSI A., CENTINEO M.C., DINELLI E., LUCCHINI F., TATEO F., 2002. Geochemical and mineralogical variations as indicators of provenance changes in Late Quaternary deposits of SE Po Plain. *Sedimentary Geology*, 151, 273-292.
- AMOROSI A., SAMMARTINO I., 2005. Geologically-oriented geochemical maps: a new frontier for geochemical mapping? *GeoActa*, 4, 1-12.
- AMOROSI A., SAMMARTINO I., 2006. Influence of sediment provenance on background values of potentially toxic metals from near-surface sediments of Po coastal plain (Italy). *International Journal of Earth Sciences*, in press.
- BOX S., WALLIS J.C., 2002. Surficial geology along the Spokane River, Washington and its relationship to the metal content of sediments. *US Geol Survey, Open-File Rep 02-126*: 1-16
- DARNLEY A.G., 1997. A global geochemical reference network: the foundation for geochemical baselines. *J Geochem Expl* 60: 1-5.
- FÖRSTNER U., MÜLLER G., 1981. Concentrations of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments: geochemical background, man's influence and environmental impact. *Geojournal* 5, 417-432.
- MILLER J.R., 1997. The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites. *J Geochem Expl* 58: 101-118.
- MÜLLER G., 1979. Schwermetalle in den sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. *Umschau* 79, 778-783.
- MYERS & THORBJORNSEN, 2004. Identifying Metals Contamination in Soil: A Geochemical Approach. *Soil and Sediment Contamination* 13, 1-16.
- PLANT J., SMITH D., SMITH B., WILLIAMS L., 2001. Environmental geochemistry at the global scale. *Applied Geochemistry* 16, 1291-1308.
- RUBIO B., NOMBELA M.A., VILAS F., 2000. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Mar Poll Bull* 40, 968-980.
- SALMINEN R., TARVAINEN T., 1997. The problem of defining geochemical baselines A case study of selected elements and geological materials in Finland. *J Geochem Expl* 60: 91-98.
- VIGNATI D., PARDOS M., DISERENS J., UGAZIO G., THOMAS R., DOMINIK J., 2003. Characterisation of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions. *Water Res* 37: 2847-2864.

**DEVELOPMENT AND APPLICATION OF COMBINED μ -XRF/ μ -XRD
AND μ -XANES AT A SYNCHROTRON FACILITY
FOR HEAVY METALS SPECIATION IN POLLUTED SOILS**

**Terzano R.¹, Spagnuolo M.¹, Vekemans B.², De Nolf W.², Janssens K.², Falkenberg G.³,
Fiore S.⁴, Medici L.⁴, Ruggiero P.¹**

¹ Dipartimento di Biologia e Chimica Agroforestale ed Ambientale, University of Bari, Italy. E-mail: r.terzano@agr.uniba.it

² Department of Chemistry, University of Antwerp, Belgium

³ HASYLAB at DESY, Beamline L, Hamburg, Germany

⁴ Istituto di Metodologie per l'Analisi Ambientale – IMAA, CNR, Tito Scalo (PZ), Italy

The urgent environmental concern posed by heavy metals pollution in soil and the widespread awareness of the limitations and drawbacks of the methods generally adopted for assessing heavy metals speciation in soil have given rise, in recent years, to the development of new analytical methods to directly speciate metal pollutants in the solid constituents of soil.

Soil is an environmental matrix heterogeneous down to the nanometer scale but, quite often, the nanometer-sized constituents can be found grouped in micrometer-sized aggregates. For such environmental samples, the use of analytical techniques exploiting X-ray microbeams has proved to be particularly suitable for the determination of the geochemical forms of heavy metals in soil (Manceau, 2002). With such techniques it is possible to reduce the heterogeneity and complexity of soil samples thus allowing for the identification even of microscopic but significant sources of pollution otherwise not detectable with other bulk techniques. These analytical problems are typical of industrial polluted soils or of soils that have been subjected to a high anthropogenic impact.

The hazard and toxicity of heavy metals are connected to their chemical and mineralogical forms which strongly influence their mobility in soil and therefore the danger they can pose to other environmental compartments. Correctly identifying these chemical and mineralogical forms can be of paramount relevance to define a correct risk assessment and to elaborate proper and effective remediation strategies.

At Beamline L of HASYLAB/DESY in Hamburg (Falkenberg, 2001), we are being developing and implementing an analytical system to simultaneously acquire μ -XRF and μ -XRD spectra with a lateral resolution down to 10 μ m, exploiting high energy and high intensity synchrotron generated X-rays. Such a set up allows to microscopically locate heavy metals in a heterogeneous sample with a very high sensitivity, find elemental relations among different elements in a microscopic area (μ -XRF), and determine the mineralogical forms in which heavy metals are present or related to in that microscopic area (μ -XRD). Using a scanning system, 2D μ -XRF and μ -XRD maps can be easily obtained. In addition, at the same beamline, μ -XANES (micro X-ray Absorption Near Edge Structure) spectra can be acquired in selected spots of interest in the sample. This other analytical tool allows for the determination of the oxidation state of heavy metal pollutants and, by comparison with suitable standards, can provide further information on metal-minerals interactions.

Such an analytical set up has been used to analyse soil samples collected in the industrial polluted site of “Val Basento” (Basilicata, Italy). Soil thin sections, after an initial preliminary characterisation by SEM-EDX analyses, have been studied using the above described microspectroscopic techniques to determine the geochemical forms of heavy metals such as Hg, Cr, Zn, Cu, Ni, V, and Pb strongly exceeding, in the investigated soils, the Italian legislation limits (D.M. 471/99).

At last, the information on heavy metals speciation in soil, obtained using the X-ray microspectroscopic techniques, has been compared with data resulting from bulk extraction methods

carried out on larger amounts of soil samples. This comparison confirmed the limitations of a sequential extraction approach and put into evidence the advantage that can derive from the detailed information obtained using the proposed microspectroscopic techniques to develop a correct risk assessment and to propose effective remediation strategies.

References

- MANCEAU A., MARCUS M.A., TAMURA N., 2002. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In: P. Fenter, N.C. Sturchio (Eds.), Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Mineralogical Society of America*, Washington, DC, USA, Vol. 49, pp. 341-428.
- FALKENBERG G., CLAUSS O., SWIDERSKI A., TSCHENTSCHER T., 2001. Upgrade of the x-ray fluorescence beamline at HASYLAB/DESY. *X-ray Spectrometry*, 2001, 30 (3), 170-173.

**I METABOLITI LICHENICI DIMINUISCONO LA REATTIVITÀ SUPERFICIALE
DELL'AMIANTO: UN POSSIBILE APPROCCIO BIOMIMETICO ALL'INATTIVAZIONE
DEL CRISOTILO**

**Turci F.¹, Favero-Longo S. E.², Tomatis M.¹, Castelli D.³, Martra G.¹,
Piervittori R.² e Fubini B.¹**

Centro Interdipartimentale "G. Scansetti" per lo Studio degli Amianti e di altri Particolati Nocivi,
Università di Torino, via P. Giuria 7, 10125 Torino (Italy) – francesco.turci@unito.it

¹ Dipartimento di Chimica I.F.M. e Centre of Excellence of Nanostructured Interfaces and Surface (NIS)

² Dipartimento di Biologia Vegetale e Centre of Excellence for Plant and Microbial Biosensing (CEBIOVEM)

³ Dipartimento di Scienze Mineralogiche e Petrologiche

In un recente studio in campo, alcune specie licheniche sono risultate capaci di alterare la composizione chimica delle fibre di crisotilo (Favero-Longo et al., 2005). La lisciviazione del layer brucitico del crisotilo da parte dei metaboliti lichenici è la probabile causa di questo cambiamento composizionale. L'azione dei licheni, che colonizzano spontaneamente le rocce asbestifere ed i tetti di cemento-amianto nell'ex-miniera di Balangero (Val di Lanzo, Piemonte), è stata considerata come una possibile via naturale all'inattivazione dei substrati asbestiferi. E' infatti noto che alcune sostanze, dotate di funzionalità acide e/o chelanti, siano in grado di diminuire la reattività o addirittura la patogenicità delle fibre di amianto (Lund et al, 1992; Fubini, 1997; Kamp et al, 1999).

Con queste premesse, abbiamo iniziato una ricerca tesa a chiarire alcuni aspetti chimico-fisici relativi alle modificazioni indotte dai metaboliti lichenici sul crisotilo. Seguendo un approccio bio-mimetico, si è cercato di riprodurre in laboratorio l'azione dei licheni sulle fibre di due campioni di amianto: un crisotilo relativamente puro (prelevato in Val Malenco, nell'arco alpino centro-settentrionale) ed un campione caratterizzato da un rilevante concrescimento di balangeroite (una fibra asbestiforme ricca in ferro caratteristica dell'area di Balangero) (Compagnoni et al., 1983) sono stati incubati per 35 giorni in soluzioni contenenti tre metaboliti lichenici, primari e secondari, a diverse concentrazioni. L'acido ossalico (0.005, 0.5 and 50 mM), l'acido norstictico e l'acido pulvinico, molecole dotate contemporaneamente di proprietà acide e chelanti, hanno provocato la solubilizzazione di ioni e la conseguente modificazione chimica delle fibre di crisotilo. Si è inoltre osservata la variazione dello stato coordinativo degli ioni ferro esposti alla superficie (ioni ritenuti responsabili della reattività chimica delle fibre di amianto⁴) e la diminuzione, in alcuni casi, della capacità delle fibre di produrre radicali liberi, specie chimiche ritenute centrali nei meccanismi patogeni dell'asbesto (Kamp et al., 1992; Fubini, 2003).

In accordo con studi precedenti (Jaurand et al., 1981; Thomassin et al., 1997, 1980), l'incubazione con acido ossalico a maggior concentrazione (50 mM) ha determinato, in entrambi i campioni, una completa solubilizzazione del magnesio ed una conseguente amorfizzazione del crisotilo. Tuttavia, riproducendo in laboratorio l'azione di degrado indotta dai metaboliti licheni, questo studio ha evidenziato come il processo di inattivazione del crisotilo, precedentemente attribuito al crollo della struttura cristallina delle fibre, avvenga a causa della modificazione dello stato di coordinazione superficiale degli ioni Fe del crisotilo stesso e/o dei minerali accessori (come ad esempio la balangeroite). Tale processo di inattivazione, infatti, è stato osservato in seguito all'incubazione con metaboliti lichenici a bassa concentrazione, quando la struttura cristallina del crisotilo era ben lontana dal disgregarsi. L'acido ossalico a bassa concentrazione ed i metaboliti lichenici secondari, pur non modificando chimicamente o strutturalmente le fibre di crisotilo, sono risultati essere in grado di diminuire il rilascio di radicali liberi da parte delle fibre di amianto. Le fibre liscivate che hanno mostrato un'attenuazione della reattività radicalica sono risultate essere modificate similmente alle fibre trovate in natura ed interessate da colonizzazione lichenica (Favero-

Longo et al., 2005). Questa osservazione suggerisce che gli affioramenti di fibre di crisotilo in cui si osserva una presenza di specie licheniche possano andare incontro ad un naturale processo di bio-attenuazione della reattività chimica delle fibre e dunque della patogenicità.

Va evidenziato tuttavia, come i due campioni di crisotilo studiati non abbiano subito analoghe modificazioni, in termini di reattività, in seguito al processo di lisciviazione, suggerendo che le caratteristiche chimiche di ogni campione di crisotilo dovrebbero essere valutate indipendentemente in relazione alla sua pericolosità. Da questo studio è inoltre risultato chiaro che l'associazione di minerali ricchi in ferro (come la balangeroite) influenzi profondamente la reattività e la complessiva risposta ai processi di lisciviazione del crisotilo.

Referenze

- FAVERO-LONGO, S. E.; TURCI, F.; TOMATIS, M.; CASTELLI, D.; BONFANTE, P.; HOCELLA, M. F.; PIERVITTORI, R.; FUBINI, B., 2005. Chrysotile asbestos is progressively converted into a non-fibrous amorphous material by the chelating action of lichen metabolites. *J. Environ. Monit.* 7 (8), 764-766.
- LUND, L. G.; AUST, A. E., 1992. Iron mobilization from crocidolite asbestos greatly enhances crocidolite-dependent formation of DNA single-strand breaks in phi X174 RFI DNA. *Carcinogenesis* 13 (4), 637-642.
- FUBINI, B., 1997. Surface reactivity in the pathogenic response to particulates. *Environ. Health Perspect.* 105 Suppl 5, 1013-1020.
- KAMP, D. W.; WEITZMAN, S. A., 1999. The molecular basis of asbestos induced lung injury. *Thorax* 54 (7), 638-652.
- COMPAGNONI, R.; FERRARIS, G.; FIORA, L., 1983. Balangeroite, a new fibrous silicate related to gageite from Balangero, Italy. *Am. Mineral.* 68, 214-219.
- KAMP, D. W.; GRACEFFA, P.; PRYOR, W. A.; WEITZMAN, S. A., 1992. The role of free radicals in asbestos-induced diseases. *Free Radic. Biol. Med.* 12 (4), 293-315.
- FUBINI, B.; HUBBARD, A., 2003. Reactive oxygen species (ROS) and reactive nitrogen species (RNS) generation by silica in inflammation and fibrosis. *Free Radic. Biol. Med.* 34 (12), 1507-1516.
- JAU RAND, M. C.; MAGNE, L.; BOULMIER, J. L.; BIGNON, J., 1981. In vitro reactivity of alveolar macrophages and red blood cells with asbestos fibres treated with oxalic acid, sulfur dioxide and benzo-3,4-pyrene. *Toxicology* 21 (4), 323-342.
- THOMASSIN, J. H.; GONI, J.; BAILLIF, P.; TOURAY, J. C.; JAU RAND, M. C., 1977. An XPS study of the dissolution kinetics of chrysotile in 0,1 N oxalic acid at different temperatures. *Phys. Chem. Minerals* 1, 385-398.
- THOMASSIN, J. H.; TOURAY, J. C.; BAILLIF, P.; JAU RAND, M. C.; MAGNE, L.; GONI, J., 1980. Surface interaction between chrysotile and solutions (dissolution and adsorption): systematic x-ray photoelectron spectroscopy studies. *IARC Sci. Publ.* (30), 105-112.

ELENCO AUTORI

Amorosi A.	39	Ruggiero P.	41
Annunziatellis A.	4	Sammartino I.	39
Bargossi G.M.	19	Signoriello G.	19
Berti S.	7	Spagnuolo M.	41
Bonina F.P.	10	Summa V.	10, 27
Boschetti T.	19	Tagarelli A.	37
Campanella L.	23	Tateo F.	10, 23, 27, 30
Castelli D.	43	Terzano R.	41
Cetraro N.	19	Tomasello F.	32
Ciotoli G.	4	Tomatis M.	43
Coccioni R.	12, 14, 23	Tossini D.	26
Compagnoni R.	16	Turci F.	43
Cortecchi G.	17	Vekemans B.	41
D'Ambrosio F.	37	Zanicchi M.	7
De Nolf W.	41		
Deruto V.	7		
Dinelli E.	19		
Falkenberg G.	41		
Favero-Longo S.E.	43		
Ferraro G.	21		
Fiore S.	41		
Foresti E.	30		
Frontalini F.	14		
Fubini B.	43		
Galante G.	23		
Gallori E.	25		
Gambarelli A.	26		
Gatti A.M.	26, 35		
Germanò A.	32		
Giannossi M.L.	10, 27		
Janssens K.	41		
Lesci G.I.	30		
Lombardi S.	4		
Maffini M.	19		
Marra A.C.	32		
Marsili A.	14		
Martra G.	43		
Medici L.	10, 41		
Montanari S.	26, 35		
Pecci I.	19		
Perretta V.	23		
Piccin G.	19		
Piervittori R.	43		
Procopio A.	37		
Procopio F.	37		
Puglia C.	10		
Roveri N.	30		

Lista dei partecipanti

Bevilacqua Rosanna

INAIL – Direzione Regionale Marche
Via Piave, 25 – Ancona
R.bevilacqua@inail.it
rosanna.bevilacqua@tiscali.it

Ciotoli Giancarlo

Dipartimento di Scienze della Terra
Università di Roma “La Sapienza”
P.le Aldo Moro, 5 – 00185 Roma
Tel. 06.49914918 fax 06.49914919
giancarlo.ciotoli@uniroma1.it

Coccioni Rodolfo

Istituto di Geologia e Centro di Geobiologia
Campus Scientifico, Località Crocicchia
61029 Urbino
tel. 0722-304237
cron@info-net.it

Compagnoni Roberto

Dipartimento di Scienze Mineralogiche e
Petrologiche
Via Valperga Caluso 35-37 - I-10125 Torino
tel.011-6705104
roberto.compagnoni@unito.it

Cornale Paolo

C.S.G. Palladio s.r.l.
Via Saviabona 278/1 – 36100 Vicenza
tel. 044.4304091 fax 044.4313136
pcornale@csgpalladiosrl.it

Cortecci Gianni

Istituto di Geoscienze e Georisorse
Area della Ricerca del CNR
Via Moruzzi 1 - I-56124 Pisa
tel. 050 3152394 fax 050 3152323
g.cortecci@igg.cnr.it

D'Errico Davide

Agenzia Regionale Tutela Ambiente
Regione Abruzzo
Sistema Informativo Regionale Ambientale
C.da San Martino, 17 – 64032 Atri (TE)
tel. 0858.798891 fax 0858.798886
d.derrico@artaabruzzo.it
info@studioderrico.it

Deruto Viviana

Architetto
Via Crispi, 33 – 19123 La Spezia
tel 0187-715684 fax 0187-715684
v-arch@libero.it

Dinelli Enrico

CIRSA (Centro di Ricerca Interdipartimentale
di Ricerca per le Scienze Ambientali)
Università di Bologna
Sede di Ravenna Via Sant'Alberto 163 - 48100
Ravenna
tel. 0544-937341 fax. 0544-937411
enrico.dinelli@unibo.it

Ferraro Giuseppe

Argital snc di G. Ferraro & C.
Via F.lli Bressan 21 - 20126 Milano
Tel. 335.8272357 fax 0932.77902
argital@tin.it

Fiore Saverio

Istituto di Metodologie per l'Analisi
Ambientale CNR
C.da S. Loia - 85050 Tito Scalo (PZ) – Italia
Tel.0971.427246 Fax 0971.427222
fiore@imaa.cnr.it

Fubini Bice

Centro Interdipartimentale “G. Scansetti”
e Dipartimento Chimica I.F.M.
Università di Torino
Via Pietro Giuria, 7 - 10125 Torino
Tel. 011-6707566 Fax 011-6707855
bice.fubini@unito.it

Frontalini Fabrizio

Istituto di Geologia e Centro di Geobiologia
Campus Scientifico, Località Crocicchia
61029 Urbino
tel. 0722-304309
fabrizio_frontalini@virgilio.it

Galante Gina

ASL RMB-ISPSEL
Via Imera, 10 – 00183 Roma
tel. 06.77200783
gina.galante@fastwebnet.it

Gallini Luigi

c/o Eleonora Bonifacio
Dip. di Valorizzazione e Protezione
delle Risorse Agroforestali
DIVAPRA – Chimica Agraria
via L. da Vinci, 44 – 10095 Grugliasco (TO)
tel. (39) 011 6708556 fax (39) 011 6708557
eleonora.bonifacio@unito.it

Gallori Enzo

Dipartimento di Biologia animale e genetica
Università di Firenze
Via Romana, 17 - 50125 Firenze
tel. 055-2288241 fax 055-222565
enzo.gallori@unifi.it

Gatti Antonietta Morena

Dipartimento di Neuroscienze, Testa e Collo,
Riabilitazione
Laboratorio dei Biomateriali
Università di Modena e Reggio Emilia
Via Campi, 213/a - 41100 Modena
tel. 059-2055686 fax 059-2055687
gatti@unimo.it
<http://www.biomat.unimo.it/nanopat.htm>

Giannossi Maria Luigia

Istituto di metodologie per l'analisi ambientale
CNR
Contrada Santa Loja - 85050 Tito Scalo (PZ)
tel. 0971-427224 fax 0971-427222
giannossi@imaa.cnr.it

Lesci Isidoro Giorgio

Dipartimento di Chimica "G. Ciamician"
Via Selmi 2 - 40126 Bologna
tel. 051-2099485 fax. 051-2099593
isidorogiorgio.lesci@unibo.it

Lombardi Salvatore

Dipartimento di Scienze della Terra
Università di Roma "La Sapienza"
P.le Aldo Moro, 5 – 00185 Roma
Tel. 06.49914918 fax 06.49914919
salvatore.lombardi@uniroma1.it

Marra Antonella Cinzia

Dipartimento di Scienze della Terra
Via Sperone 31 - 98166 S. Agata, Messina
tel 090-6765508/6764288
Fax 090-392333/6764265
amarra@unime.it

Marsili Andrea

Istituto di Geologia e Centro di Geobiologia
Campus Scientifico, Località Crocicchia -
61029 Urbino tel. 0722-304309
andrea.marsili@uniurb.it

Montanari Stefano

Nanodiagnosics Srl
Via Enrico Fermi, 1/L - 41057 San Vito di
Spilamberto (Modena) tel. 059 798778
fax 059 7579182
info@nanodiagnosics.it

Mugnai Marianna

via Campo Felice , 45 Pescara
marianna.mugnai@tin.it

Perretta Valdimiro

Dip Prevenzione ASL RMG
via F.lli Gualandi 35, Guidonia Montecelio
tel. 0774.6545731 fax 0774355073
Vladimiro.perretta@poste.it

Procopio Fabio

via Cosenza n.°36 - 88063 Catanzaro Lido
tel 0961738771 fax 0961738771
fabioprocopio@libero.it

Rapti Caputo Dimitra

Dipartimento di Scienze della Terra
Università di Ferrara via Saragat,
1 44100 Ferrara
Dimitra.rapticaputo@unife.it

Sammartino Irene

Dipartimento di Scienze della Terra e
Geologico-Ambientali
Piazza di Porta San Donato, 1 - 40126 Bologna
tel. 051-2094930 fax 051-2094522
irene@geomin.unibo.it

Sassi Raffaele

Dipartimento di Mineralogia e Petrologia
Corso Garibaldi 37 - 35137 Padova
tel. 049-8272019 fax 049-8272010
raffaele.sassi@unipd.it

Summa Vito

Istituto di metodologie per l'analisi ambientale
– CNR
Contrada Santa Loja - 85050 Tito Scalo (PZ)
tel. 0971-427251 fax 0971-427222
summa@imaa.cnr.it

Tateo Fabio

Istituto di Geoscienze e Georisorse - CNR
c/o Dip. di Geologia
Via Giotto, 1 - 35137 Padova
tel. 049.827.2062
tateo@igg.cnr.it

Turci Francesco

Centro Interdipartimentale "G. Scansetti"
e Dipartimento Chimica I.F.M.
Università di Torino
Via Pietro Giuria, 7 - 10125 Torino
Tel. 011-6707506 Fax 011-6707855
francesco.turci@unito.it

Zanicchi Marco

EPTA CONSULT S.C.R.L.
Via del Prione 82 - 19121 La Spezia
tel. 0187-770500 fax 0187-770634
eptacons@tin.it
mz.geologo@tiscali.it