

Relazioni presentate al 68° Congresso Nazionale Rimini 9-10 giugno 2018

I DERIVATI DEGLI SCISTI BITUMINOSI NELLA PRATICA MEDICA

Vittorio Iammarino (*)

Nell'arco dei secoli la pratica medica si è avvalsa di numerosi prodotti di origine minerale. Alcuni hanno origine dagli scisti bituminosi, fasce geologiche di roccia, facilmente sfaldabile in lastre, con odore caratteristico, pungente e leggermente nauseante⁽¹⁾. Sono costituiti di sostanza minerale, in prevalenza argillosa, impregnata d'idrocarburi diversi; bruciano facilmente e, per distillazione, forniscono un olio minerale di costituzione analoga al petrolio grezzo, chiamato generalmente olio di scisto, considerato un succedaneo del petrolio greggio. Lo scisto bituminoso può anche essere bruciato direttamente come combustibile di bassa qualità, ma la resa è scarsa per la produzione di energia elettrica.

Secondo uno studio condotto dall'ENEA (Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile) gli idrocarburi "non convenzionali", come quelli estratti dalle rocce bituminose, stanno diventando sempre più convenienti, sia perché i prezzi degli idrocarburi "convenzionali" tendono a salire, sia perché è diminuito il costo delle tecnologie *fracking*, che servono a fratturare le rocce bituminose bombardandole con acqua sotto pressione e additivi chimici per estrarre il petrolio ed il gas in esse contenuto⁽²⁾. È logico quindi che gli scisti bituminosi acquisiscano una particolare attenzione, come potenziale fonte di petrolio, ogni volta che il prezzo del greggio aumenta, come si è verificato a partire dal 2003⁽³⁾.

Ancora l'ENEA evidenzia però che la produzione di queste sostanze in quantità ri-

(1) MILLOSEVICH F., *Bituminosi, Scisti*, in Enciclopedia italiana, 1930 (URL: http://www.treccani.it/enciclopedia/scisti-bituminosi_%28Enciclopedia-Italiana%29/). Tutti gli URL citati nella bibliografia sono stati consultati il 25/09/2018.

(2) MOLINAS P., *Combustibili fossili: scisti bituminosi a tutto gas*, in Energia Ambiente e Innovazione n. 3-2012 (URL: <http://www.enea.it/it/seguici/publicazioni/EAI/anno-2012/n.-3-maggio-giugno-2012/world-view/combustibili-fossili-scisti-bituminosi-a-tutto-gas>).

(3) OFFICE OF FOSSIL ENERGY, U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, *Oil Shale and Other Unconventional Fuels Activities* (URL: <https://www.energy.gov/fe/services/petroleum-reserves/naval-petroleum-reserves/oil-shale-and-other-unconventional-fuels>).

(*) L'autore, stimato socio e amico, ci ha lasciati poco dopo averci offerto quest'ultimo contributo.



Fig. 1 – “Fiamme eterne” della valle di Baba Gurgur, in Iraq.

Fig. 2 – Catrame di Carbon Fossile.



levanti porrà enormi problemi sia dal punto di vista ambientale che per l'accettabilità sociale. La tecnica del *fracking*, infatti, è molto invasiva per il territorio, è ad altissimo consumo di acqua e molto inquinante per il suolo e le falde idriche. Può inoltre provocare micro terremoti e emissioni incontrollate di metano.

In alcuni luoghi, ove la produzione e la fuoriuscita di liquidi e gas infiammabili è più abbondante e costante, si creano delle vere “fiamme eterne”. Ad esempio, dal punto di vista storico è interessante ricordare che nei testi di alcuni autori dell'antichità classica, quali Plinio il Vecchio e Strabone, troviamo riferimenti alle fiamme che, da migliaia di anni, si sprigionano dal terreno lungo la catena del Monte Chimera in Licia.

Erodoto e, successivamente, Plutarco raccontano dei fuochi e delle fiamme naturali nella valle di Baba Gurgur (letteralmente “Padre di fuoco”) in Iraq, nei pressi della cittadina di Kirkuk (fig. 1). Il sito ha una forte valenza sacrale per gli abitanti della zona, tanto che le donne curde, ancora oggi, vi si recano a pregare per chiedere di avere un figlio maschio: una tradizione probabilmente risalente ai tempi in cui si adorava il fuoco.

Nel sottosuolo di questa area è stata accertata la presenza di uno dei più grandi giacimenti di petrolio e scisti bituminosi del mondo, conteso politicamente e militarmente da curdi, iracheni sciiti, arabi, assiri, caldei che non riescono a trovare un accordo per sfruttare questa immensa risorsa naturale⁽⁴⁾.

CATRAME DI CARBON FOSSILE

Tra i prodotti, derivanti dagli scisti bituminosi, maggiormente utilizzati in farmacia troviamo il Catrame di Carbon Fossile (fig. 2), che non deve essere confuso con i catrami

⁽⁴⁾ BONGIORNI R., *Il destino irrisolto della città contesa*, in *Il Sole 24 Ore*, 22 ottobre 2016 (URL: https://www.ilsole24ore.com/art/mondo/2016-10-22/il-destino-irrisolto-citta-contesa-081203.shtml?uuid=ADLFNVhB&refresh_ce=1).

ottenuti dalla combustione del legno e che hanno composizione quali-quantitativa diversa⁽⁵⁾.

Il Catrame minerale (chiamato anche *Coal tar* dall'inglese) si ottiene dalla distillazione del carbone bituminoso e si presenta come un liquido nero, denso e viscoso. Ha un'azione più intensa rispetto a quello di origine vegetale, ma risulta anche maggiormente irritante per la cute.

Il catrame ha proprietà cheratoplastiche e blandamente cheratolitiche: una volta applicato localmente determina una riduzione del numero e della grandezza delle cellule dell'epidermide. Il meccanismo d'azione non è ancora totalmente chiaro. Possiede anche un'azione anti-pruriginosa ed anti-irritativa (dipendente dalla dose); grazie alla presenza di fenoli, svolge inoltre una attività batteriostatica ed antibatterica.

Nel suo testo di farmacologia del 1979, Vittorio Erspamer (*fig. 3*) afferma che il catrame di carbon fossile (o di litantrace) contiene naftoli ed altri composti aromatici, numerose basi anilinarie, piridiniche e chinoliniche. È utilizzato in pomata al 5-10%; secondo il farmacologo dava buoni risultati nel trattamento della psoriasi, delle dermatiti eczematose e perfino nella scabbia⁽⁶⁾.

Attualmente il catrame, sia vegetale che minerale, con percentuali diverse, è impiegato nella formulazione di shampoo e di saponi dermatologici, utilizzati per dermatite seborroica, psoriasi del capillizio e forfora⁽⁷⁾.

Gli shampoo e le lozioni a base di catrame minerale (talvolta in associazione all'acido salicilico all'1%, per sfruttare l'effetto cheratolitico e disinfettante di quest'ultimo) sono utilizzati, prevalentemente sotto prescrizione del dermatologo, per combattere la psoriasi del cuoio capelluto, mentre l'applicazione diretta di lozioni o di unguenti a base di catrame minerale al 3-5% sulle chiazze cutanee è indicata per la psoriasi della pelle. È molto importante, specialmente per le zone del corpo esposte e durante la stagione estiva, ricordare la sua azione fotosensibilizzante. Di contro, il carbone minerale è talvolta utilizzato proprio per incrementare l'azione terapeutica della luce UV nel trattamento della psoriasi.

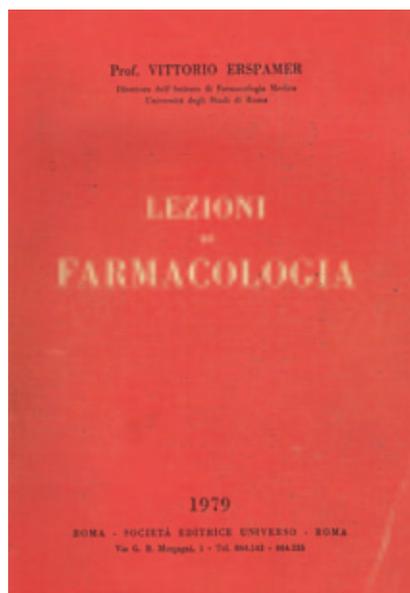


Fig. 3 – Copertina del volume di Vittorio Erspamer, Lezioni di Farmacologia, Roma, 1979.

⁽⁵⁾ I catrami di origine vegetale sono liquidi viscosi dall'odore pungente ed intenso, di colore bruno nerastro, ottenuti per distillazione a secco del legno di alcune specie arboree (betulla, faggio e pino). Il catrame di Norvegia, considerato il più pregiato, è ottenuto per distillazione secca dei pini norvegesi.

⁽⁶⁾ ERSPAMER V., *Lezioni di farmacologia*, Roma, Soc. Editrice Universo, 1979.

⁽⁷⁾ FOOD AND DRUG ADMINISTRATION, *Dandruff, seborrheic dermatitis, and psoriasis drug products containing coal tar and menthol for over-the-counter human use; amendment to the monograph. Final rule*. Fed Regist. 2007, Mar. 6; vol. 72, n. 43, pp. 9849-9852.



A sinistra

Fig. 4 – *Quillaja saponaria* Molina.

In alto

Fig. 5 – Rivista *La Farmacia*, numero 5 dell'agosto 1879.

È evidente che l'effetto sensibilizzante nei confronti della luce rappresenta il principale effetto collaterale di una terapia a base di catrame minerale. Questa fotosensibilizzazione può rendere la pelle più sensibile al sole, aumentando il rischio di scottature.

Anche se sono commercializzati prodotti cosmetici, con percentuali di principio attivo molto basse, il rischio di una colorazione dei capelli (in particolare di quelli chiari o bianchi) semipermanente, dovuta all'impiego di shampoo al catrame, è concreta.

Altro problema legato all'impiego di questi prodotti è l'odore sgradevole ed il fatto che possano macchiare indumenti e biancheria.

Inoltre, lozioni, creme, unguenti e pomate, a prescindere dalla percentuale di catrame in essi contenuta, non devono mai essere applicati sulla pelle lesa o in presenza di ferite aperte. Su pelli sensibili o in caso di uso eccessivo, possono determinare effetti collaterali quali irritazioni cutanee (dermatiti da contatto), eruzioni acneiformi, formazione di comedoni, reazioni di ipersensibilità e follicoliti.

È importante che questi prodotti siano utilizzati in concentrazioni adeguate (non superiori al 2%), oppure sotto il controllo del medico. Esistono in commercio numerosi cosmetici a base di catrame in gel in basse concentrazioni, più gestibili perché privi di odore e facilmente lavabili.

Dal punto di vista della storia della farmacia, è interessante riportare la formulazione originale del *Liquor carbonis detergens* presente nel testo *Droghe e piante medicinali* di Paolo Emilio Alessandri, del 1915⁽⁸⁾:

Liquor carbonis detergens (Tintura di Quillaja al coal tar):

Catrame di carbon fossile p 1

Tintura di Quillaja saponaria p 4

Preparazione: mescola, macera per otto giorni, filtra.

Disinfettante. Adoprasi diluito 1:10-20.

La presenza di questa formulazione anche nell'ultimo *Medicamenta*⁽⁹⁾ ci lascia im-

⁽⁸⁾ ALESSANDRI P.E., *Droghe e piante medicinali*, Milano, Ulrico Hoepli, 1915.

⁽⁹⁾ *Medicamenta*, Milano, Società Cooperativa Farmaceutica, Ed. VII, 2016.

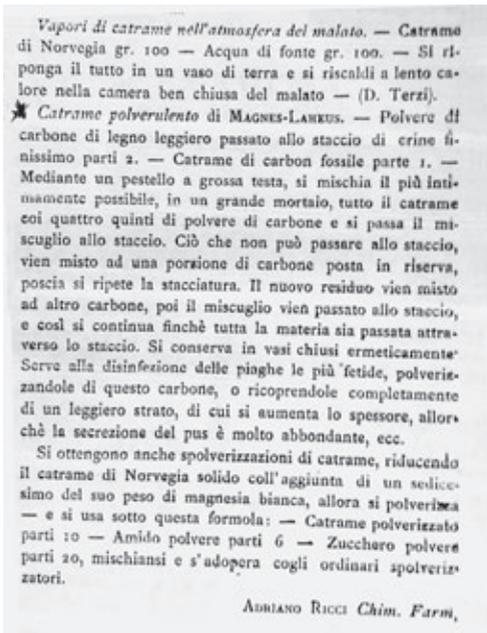


Fig. 6 – Rivista *La Farmacia*, numero 5 dell'agosto 1879, particolare con la formulazione originale del *Catrame polverulento di Magnes-Laheus*.

maginare che l'impiego, come detergenti, di soluzioni contenenti catrame di carbon fossile sia ancora frequente.

In riferimento alla formulazione sopra citata, è opportuno precisare che il genere *Quillaja*, della famiglia delle Quillajaceae, comprende specie arboree sempreverdi che crescono in paesi dell'America Meridionale (fig. 4). La pianta non deve essere confusa con la più utilizzata *Saponaria* (*Saponaria officinalis* L.).

Il catrame di carbone fossile, così come quello di origine vegetale, era in realtà utilizzato in farmacia già da diversi decenni.

Alcuni numeri della rivista settimanale *La Farmacia*, edita a Roma da Casimiro Capaccini, riportano una curiosa diatriba legata all'utilizzo di catrame di carbon fossile. Nel numero 5 del primo anno, datato agosto 1879 (fig. 5), il chimico farmacista Adriano Ricci⁽¹⁰⁾ elenca ed analizza le principali preparazioni a base di catrame.

Si riportano di seguito due formulazioni tra le tante descritte da Ricci:

Fumigazioni di catrame (o miscuglio per rimpiazzare l'esalazione dei depuratori del gas utilizzato nella tosse convulsiva) di Deschamps e Adrien:

Pr. Calce viva 100 g
Catrame di carbon fossile 200 g

Si estingue la calce con l'acqua sopra 1000 g di sabbia; si mescola la calce al cloridrato d'ammoniaca e si aggiunge il catrame; si tritura e si mescola intimamente. Da questo miscuglio si svolgono i principi volatili terapeutici delle officine a gas, ed il medico potrà secondo il caso aumentarne o diminuirne l'intensità.

Altra formulazione originale pubblicata nel medesimo articolo (fig. 6):

Catrame polverulento di Magnes-Laheus:

Polvere di carbone di legno leggiero passato allo staccio di crine finissimo parti 2
Catrame di carbon fossile parte 1

⁽¹⁰⁾ Adriano Ricci è anche autore di un *Prontuario di tossicologia chimica compilato per cura del farmacista Adriano Ricci*, pubblicato nel 1870 nello Stabilimento Tipografico di F. Fiori e Comp, disponibile in rete grazie ad un progetto della Biblioteca Nazionale di Firenze (URL: https://archive.org/details/bub_gb_0PrBV86GITIC).

Mediante un pestello a grossa testa si mischia il più intimamente possibile, in un grande mortaio, tutto il catrame coi quattro quinti di polvere di carbone e si passa il miscuglio allo staccio. Ciò che non può passare allo staccio vien misto ad una porzione di carbone posta in riserva, poscia si ripete la stacciatura. Il nuovo residuo vien misto ad altro carbone, poi il miscuglio vien passato allo staccio e così si continua finché tutta la materia sia passata attraverso lo staccio. Si conservi in vasi chiusi ermeticamente. Serve alla disinfezione delle piaghe le più fetide, polverizzandole di questo carbone o ricoprendole completamente di un leggero strato, di cui si aumenta lo spessore, allora ché la secrezione del pus è molto abbondante.⁽¹¹⁾

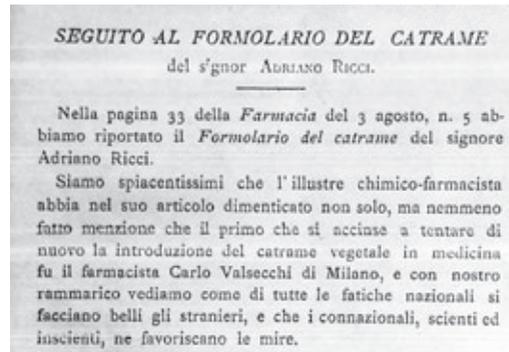


Fig. 7 – Rivista *La Farmacia* numero 26 del novembre 1879, particolare con “Seguito al formulario del Catrame del signor Antonio Ricci”.

Sul numero 26 della stessa rivista, pubblicato nel novembre 1879, troviamo un veemente articolo (*fig. 7*), purtroppo anonimo, in cui si fa notare che tutte le formulazioni riportate da Ricci sono riprese da colleghi francesi, senza tenere conto del fatto che negli stessi anni, presso l'ospedale Maggiore di Milano, il dottor Valsecchi sperimentava gli stessi preparati con grande successo. L'articolo fa riferimento esplicito ad una lesa dignità nazionale: «di tutte le fatiche nazionali si facciano belli gli stranieri, e che i connazionali, scienti ed inscienti, ne favoriscano le mire»⁽¹²⁾. È evidente che il periodo storico, a pochi anni dall'Unità nazionale, era caratterizzato da un nazionalismo e da un desiderio di affermazione a livello internazionale molto pronunciato.

Un formulario, pubblicato nel 1995, in memoria di Marcello Marchetti, Nobile Collegiale, professore di legislazione farmaceutica all'Università La Sapienza, raccoglie alcune ricette classiche insieme ad altre sicuramente più originali. Di seguito, se ne riportano due:

Crema Coaltar:

Coaltar	5 g
Olio di vaselina	50 g
Acido salicilico	1 g
Benzocaina	2 g
Alcool a 80°	40 g

Commento Farmacologico: Psoriasi. Pennellare una volta al dì. Risolvente, parasitica.

⁽¹¹⁾ RICCI A., *Formulario del catrame*, in *La Farmacia* n. 5 - agosto 1879, pp. 33-35.

⁽¹²⁾ ANONIMO, *Seguito al Formulario del catrame*, in *La Farmacia* n. 26 - novembre 1879, p. 155.

Pasta al Catrame:

Catrame minerale	2,5 g
Acido salicilico	5 g
Olio di Cade (Ginepro rosso)	2,5 g
Pasta di Lassar	q.b. a 100 g

Preparazione: preparata la Pasta di Lassar (classica formulazione contenente ossido di zinco, acido salicilico ed amido di frumento, molto utilizzata come emolliente in varie forme eczematose, dermatiti, acne e talvolta emorroidi), si aggiunge l'acido salicilico, l'olio di Cade ed il catrame minerale levigando su piastra fino a completa omogeneità.

Commento farmacologico: l'aggiunta del catrame minerale rende il preparato indicato nella psoriasi, nelle dermatiti in genere ed in particolare nelle dermatiti lichenificate.

Il catrame è presente anche in alcune preparazioni galeniche inserite nelle principali Farmacopee e Formulari europei. In merito alla loro preparazione, nei laboratori galenici delle farmacie, è importante ricordare che non tutte sono allestibili senza prescrizione medica.

Si riportano di seguito due preparazioni presenti nella *British Pharmacopoeia* del 2015:

Calamine and Coal tar ointment:

Calamina e Coal tar unguento	
Calamina:	125 g
Zinco ossido:	125 g
Coal tar soluzione forte:	25 g
Lanolina idrata:	250 g
Vaselina filante:	475 g

La Calamina è un principio attivo che presenta diverse proprietà farmacologiche, tra le quali spiccano la sua azione protettiva, lenitiva ed antipruriginosa sulla cute sana o danneggiata. Chimicamente è la Polvere di ossido di zinco contenente circa lo 0,5% di ossido di ferro. Molto usata nel passato, ora è stata soppiantata da altri medicinali, ma rimane sempre un farmaco efficace e a basso costo.

Sempre dalla *British Pharmacopoeia* del 2015, si riporta quest'altra preparazione:

Coal tar ed acido salicilico unguento:

Catrame minerale:	20 g
Tween 80:	40 g
Acido salicilico:	20 g
Cera emulsionante:	114 g
Vaselina filante:	190 g
Olio di cocco:	540 g
Paraffina liquida:	76 g

Anche in questo caso le scarse indicazioni dei colleghi britannici sono: eczemi e psoriasi.

Facendo un altro confronto, il NRF *Neues Rezeptur Formularium* tedesco del 2003 riporta:

Unguentum acidi salicylici cum Spiritus Picis SR:

Acido salicilico 5% e catrame minerale 10% crema idrofila

Acido salicilico 25% in crema idrofila: 10 g

Catrame minerale lozione alcolica: 5 g

Crema idrofila non ionica q. b. a: 50 g

L'interesse scientifico nei confronti del catrame minerale è dimostrato anche da numerosi studi e *review* che fanno il punto sullo stato dell'arte dell'impiego di questa sostanza nei confronti di psoriasi e dermatite atopica⁽¹³⁾.

ITTILO ED ICTAMMOLO

Un altro prodotto, ancora oggi molto utilizzato, ottenuto per distillazione a secco dagli scisti bituminosi è l'Ittiolo. Il nome deriva dal fatto che gli scisti estratti dalle miniere sono ricchi di residui di pesci fossili (greco antico ἰχθύς, «pesce») e di altri animali marini.

Il luogo di estrazione del minerale determina delle piccole variazioni quali-quantitative nel prodotto da raffinare e da salificare. Il liquido ottenuto per distillazione secca dalla zona di Seefeld, ad esempio, è oleoso trasparente, mobile, giallo-bruno, costituito di idrocarburi non saturi e zolfo in combinazione organica nella proporzione del 10,7%, di azoto sotto forma di basi piridiche e chinoliniche.

Esistono diversi minerali simili a quelli di Seefeld anche in Svizzera, in Scozia e nella Francia meridionale; in varie parti d'Italia (Trento, Besano, Salerno,...), si ottengono, per distillazione e lavorazione degli oli, prodotti analoghi all'Ittiolo che prendono nomi diversi: bitumol, isarol, mollarolo, tionolo, ecc. Dal trattamento, invece, di materie diverse dagli scisti si ottengono prodotti che si possono considerare surrogati o imitazioni dell'Ittiolo. Fra questi il più importante è il cosiddetto tiolo (Thiol) ottenuto dal trattamento di petroli ricchi di idrocarburi non saturi (petroli di Galizia o del Caucaso), o di oli di paraffina provenienti dalle ligniti, con lo zolfo per ottenere dei prodotti solforati. Il Tiolo si trova in commercio allo stato solido o in soluzione acquosa concentrata.

Con il nome **Ittiolo** si fa normalmente riferimento al sale ammonico dell'acido solfoittiolico, ottenuto per reazione dell'olio greggio con anidride solforosa e purificato mediante filtrazione con cloruro di sodio.

⁽¹³⁾ Si riportano, a titolo di esempio, i riferimenti bibliografici di due *review*:

SEKHON S., et al., *Review of the mechanism of action of coal tar in psoriasis*, in *Journal of Dermatological Treatment*, 2018, vol. 29, n. 3, pp. 230-232.

SLUTSKY J.B., et al., *An evidence-based review of the efficacy of coal tar preparations in the treatment of psoriasis and atopic dermatitis*, in *Journal of Drugs in Dermatology*, 2010, vol. 9, n. 10, pp. 1258-1264.

L'ammonio solfoittiolato è un fluido viscoso, denso di colore nero-bruno, di odore pungente e caratteristico, agliaceo, di sapore nauseante e leggermente piccante. Si scioglie in acqua e in glicerina, parzialmente nell'alcool e nell'etere.

Comunemente, vi è confusione tra Ittiolo ed Ictammolo. I termini sono spesso utilizzati in maniera indifferente in quanto le proprietà terapeutiche sono sovrapponibili. Vi è però una notevole differenza pratica: l'Ictammolo è propriamente lo scisto bituminoso scuro, chiamato in inglese DSSO (*Dark Sulfonated Shale Oil*), liquido scuro e denso, di colore tendente al nero, con un odore e un sapore bituminoso, dall'impiego sicuramente più fastidioso. È solubile in acqua e miscibile con glicerina, quasi insolubile in alcool od etere concentrato, è quello che normalmente si trova in commercio (fig. 8). L'Ittiolo invece è lo scisto bituminoso chiaro, detto PSSO (*Pale Sulfonated Shale Oil*).

È quindi chiaro che, a prescindere dalla formula chimica utilizzata per identificarlo, Solfoittiolato di Ammonio, esistono numerose versioni di questa sostanza. Tra le più studiate e commercializzate, vi è il **Saurolo**, noto per le proprietà terapeutiche a livello del derma, ma anche per i fossili in esso contenuti.

Il Saurolo si estraeva in provincia di Varese, poco sopra Besano, ove esiste una grande cava, attualmente chiusa, sfruttata per secoli. In alcuni punti, in superficie, affiorano strati rocciosi nerastri bituminosi, intercalati a strati più chiari che, nel loro complesso, prendono il nome di scisti ittiolici di Besano. Dal punto di vista geologico, si tratta di strati di spessore variabile da quattro a otto metri, attribuiti al periodo Triassico medio.

Furono gli scisti bituminosi a destare l'interesse dei pionieri della ricerca mineraria nella zona. Tra il 1774 e il 1790 si scavò nella zona di Besano per sopperire alla penuria di combustibili⁽¹⁴⁾. Nel 1842 esisteva già una miniera lunga circa 50 metri.

Nel 1863 e nel 1878 l'abate Antonio Stoppani (1824-1891), concordemente considerato il padre della geologia italiana, condusse i primi scavi su base razionale e scientifica sul Monte San Giorgio, nella zona di Besano, portando alla luce fossili di pesci e di rettili che in seguito si rivelarono estremamente interessanti dal punto di vista paleontologico.

Il vero sfruttamento industriale degli scisti ittiolici della zona iniziò nel 1902. Se ne voleva ricavare, per distillazione secca, una sostanza simile all'Ittiolo, che veniva utilizzato già da alcuni anni con successo nella cura delle infiammazioni della pelle e dei reumatismi. Si aprì così, sopra Besano, una cava a cielo aperto su un fronte di alcune decine di metri e, in seguito, si optò per lavori in galleria, più pericolosi per gli operai ma più redditizi.

Il prodotto ottenuto dagli scavi fu ritenuto di buona qualità per un utilizzo sia farmaceutico che cosmetico e fu avviata in breve la commercializzazione con il nome di Saurolo, per distinguerlo dall'Ittiolo d'oltralpe. Il nome avrebbe dovuto evocare il mondo dei fossili e dei ritrovamenti paleontologici. In effetti per alcuni decenni l'estrazione delle rocce bituminose per la produzione di Saurolo portò alla luce numerosissimi reperti



Fig. 8 – Preparazione a base di Ictammolo.

⁽¹⁴⁾ MARITAN E., *Il Saurolo* (URL: <https://www.paleonature.org/conglomerate/176-il-saurolo>).

fossili che non passarono inosservati. L'Università di Zurigo favorì la ricerca scientifica, rimborsando alla fabbrica di Spinirolo le ore che gli operai impiegavano per il recupero dei fossili.

Il marchio Saurolo (*ammonium sulfosaurolicum*) fu registrato e commercializzato in forma di pomata, saponetta e polvere aspersoria (fig. 9). Accanto al Saurolo veniva fabbricata anche la Saurolina, un prodotto meno puro, destinato all'uso veterinario. Il Saurolo era raccomandato come medicinale antisettico nella cura delle malattie della pelle (psoriasi, eczemi), ma era indicato anche come espettorante e per cure oftalmiche.



Fig. 9 – Confezione dell'unguento medicinale (di pomata) "Saurolo" della ditta Adroka (Basilea).

In particolare questo prodotto ebbe una notevole diffusione e fu molto apprezzato per la cura delle malattie della pelle contratte dai soldati italiani nelle campagne militari d'Africa. In seguito, l'estrazione andò diminuendo e cessò definitivamente alla fine della Seconda guerra mondiale, quando i costi di produzione non erano più in grado di concorrere con altri prodotti di sintesi.

L'Ittiolo, e la gran parte dei prodotti simili, è stato per un certo periodo di tempo utilizzato anche per via interna. Il *Medicamenta*, V edizione, riporta l'uso come disinfettante del tubo digerente, come anticatarrale in particolare nel trattamento di catarrhi sia gastroenterici che polmonari, come complemento alle applicazioni di Ittiolo per uso topico, sia nelle forme urogenitali che cutanee. È interessante l'impiego, a cavallo tra XIX e XX secolo, dell'Ittiolo per via interna contro le forme tubercolari polmonari. La posologia per via orale consisteva in capsule gelatinose, o in pillole, da 0,25 - 0,50 grammi più volte al giorno, fino ad un massimo di 5 grammi al dì nelle forme più gravi; in età pediatrica la dose si riduceva notevolmente in base all'età ed al peso del paziente.

Tra i primi medici che studiarono ed apprezzarono le proprietà del solfoittiolo di ammonio per uso dermatologico ricordiamo Paul Gerson Unna (1850-1929), medico tedesco specializzato in malattie della pelle e padre della patologia dermatologica. Egli promosse per primo l'impegno dell'Ittiolo e del Resorcinolo (alla base di numerosi farmaci in pomata e lozione, ad esempio la Fucsina fenica, usata come disinfettante ed antimicotico). Il professor Unna trovò valida applicazione dell'Ittiolo nei confronti dell'impetigine e della sicosi⁽¹⁵⁾. Nei suoi formulari, il medico tedesco ha lasciato varie preparazioni contenenti Ittiolo⁽¹⁶⁾. Tra le più interessanti si riporta la seguente:

⁽¹⁵⁾ Infiammazione che colpisce la base del pelo ed il tessuto connettivo circostante. L'agente abitualmente responsabile è lo Stafilococco (*Staphylococcus aureus*), batterio molto diffuso nell'ambiente e difficile da debellare.

⁽¹⁶⁾ UNNA P.G., *About Ichthyol*, in Monatshefte für praktische Dermatologie, Band XXV, 1897.

Gelatina di Zinco ed Ittiolo:

Ittiolo	g 2
Ossido di Zinco	g 10
Gelatina bianca	g 12,5
Glicerina	g 38
Acqua	g 40

Nella formulazione che segue, tratta dagli appunti del dott. Unna, viene impiegata un'altra sostanza di origine minerale molto importante per il trattamento della psoriasi; si tratta della Cignolina, ottenuta dal catrame bituminoso:

Unguento di Cignolina composito:

Cignolina	1-2 grammi
Ittiolo	5 grammi
Unguento molle	q.b. a 100 grammi

Il **Ditranolo** è un principio attivo che, applicato sulla cute, presenta azione cheratolitica ed antisettica. Questo effetto deriva dalla riduzione della sintesi di DNA con successiva inibizione della funzione mitocondriale; riducendo l'attività mitocondriale, inoltre, si riduce l'energia a disposizione della cellula che quindi più difficilmente riuscirà ad entrare in mitosi. In questo modo si può ridurre l'iperproliferazione cheratocitica che caratterizza la malattia.

Nella pratica dermatologica, il Ditranolo, chiamato anche Antralina o Cignolina, è spesso associato anche ad esposizioni con luce UV. L'utilità del trattamento con Ditranolo sta soprattutto nel tempo che intercorre tra una crisi psoriatca ed un'altra: circa un anno (molto di più rispetto ad altri trattamenti).

La *British Pharmacopoeia* 2015 ha mantenuto diverse formulazioni contenenti Ditranolo; particolarmente interessante è una scheda tecnica su Ditranolo pasta, realizzata con Ditranolo ed una idonea base idrofoba contenente Zinco Ossido 24%, Amido di frumento 24% ed Acido Salicilico 2%.

Anche l'ultima edizione del *Medicamenta* raccomanda di aggiungere acido Salicilico ed acido Benzoico allo scopo di evitare il cambiamento di colore e la riduzione di attività del Ditranolo.

Di poco successivi a quelli di Unna sono gli studi di Gustav Nussbaum, dermatologo tedesco di origine ebraica deceduto ad Auschwitz nel 1944. Egli sosteneva che l'applicazione topica di pomate contenenti Ittiolo fosse utile nel trattamento dell'erisipela⁽¹⁷⁾.

In Italia il meccanismo d'azione dell'Ittiolo fu indagato da Giusto Coronedi (1863-1941), farmacologo bolognese, che dedicò parte dei suoi studi ad analizzare l'attività terapeutica e le proprietà dello zolfo. A suo parere il meccanismo d'azione dell'Ittiolo è in parte dovuto allo zolfo, in parte all'energica attività riducente⁽¹⁸⁾.

⁽¹⁷⁾ Si tratta di un'infezione acuta della pelle, che coinvolge il derma profondo e l'ipoderma, causata da batteri piogeni.

⁽¹⁸⁾ CORONEDI G., *La farmacologia del solfo in rapporto all'odierne sue applicazioni terapeutiche*, Torino, 1932.

Nella quinta edizione del *Medicamenta* è riportato che il Solfoittiolato di Ammonio svolge anche azione vasocostrittrice, risolvente; era molto utilizzato anche in ambito ginecologico per trattare catarri uterini e vescicali, leucorree ed ooforiti (processi infiammatori a carico delle ovaie). In questi casi la forma farmaceutica da prediligere erano i tamponi vaginali al 5-10% in glicerina, gli ovuli (0,5 - 1 grammo di Ittiolo per ovulo di gelatina solidificata) e le supposte (0,15 - 0,5 grammi per supposta preparata con cera e burro di cacao). Utilizzate anche le irrigazioni vaginali ed i lavaggi vescicali all'1%, infine soluzioni al 2-5% di Solfoittiolato di Ammonio per iniezioni uretrali.

Per curare le patologie genitourinarie di varia natura sono state utilizzate associazioni tra Ittiolo ed altre sostanze. Interessante è la formulazione, presente nel *Medicamenta* VII edizione, attribuita alla FOM, di ovuli vaginali e supposte contenenti Solfoittiolato di Ammonio (0,80 grammi) ed estratto idroalcolico di Belladonna (0,05 grammi).

Sempre contenenti Belladonna sono le supposte antiemorroidarie riportate nel *Manuale delle preparazioni galeniche* di Franco Bettiol⁽¹⁹⁾:

Per 10 supposte:	
Ammoniosolfoittiolato	0,075 g
Zinco Ossido	0,120 g
Bismuto gallato basico	0,075 g
Belladonna E.M. idroalcolico	0,015 g
Etile p-aminobenzoato (Benzocaina)	0,045 g
Gliceridi semisintetici solidi	q.b. a 2,9 g

Talvolta, anche al giorno d'oggi, una soluzione glicerica (5-10%) di Ittiolo è istillata nel canale uditivo esterno per combattere stati infiammatori e foruncolosi⁽²⁰⁾.

Per quel che riguarda l'aspetto della sicurezza, il *Medicamenta*, VII edizione, mette in guardia da una possibile riepitelizzazione, effetto controproducente e da evitare, in particolare se il trattamento è mirato contro la psoriasi.

Chiudiamo questa breve storia dell'Ittiolo ricordando che l'interesse per questa sostanza non è mai scemato, come dimostrato dalla recente letteratura scientifica disponibile. A questo proposito mi piace ricordare due articoli pubblicati negli ultimi anni su autorevoli riviste⁽²¹⁾.

Anche l'Agenzia Medica Europea ha recentemente pubblicato un rapporto sulle ICHTHYOL-substances (sinonimo: bituminosulfonates) ad uso veterinario nel quale ha stabilito che, a causa della buona tolleranza e sicurezza d'uso, non sussiste la neces-

⁽¹⁹⁾ BETTIOL F., *Manuale delle preparazioni galeniche*, Milano, Tecniche Nuove, 1995.

⁽²⁰⁾ MASOOD A., et al., *A randomised controlled trial comparing Triadcortyl with 10% glycerine-ichthammol in the initial treatment of severe acute otitis externa*, in *European Archives of Oto-Rhino-Laryngology*, 2008, vol. 268, n. 8, pp. 881-885.

⁽²¹⁾ Si riportano, a titolo di esempio, i riferimenti bibliografici di due articoli:

BOYD A.S., *Ichthammol revisited*, in *International Journal of Dermatology*, 2010, vol. 49, n. 7, pp. 757-60 (doi: 10.1111/j.1365-4632.2010.04551.x).

GAYKO G., *Anti-inflammatory, antibacterial and antimycotic effects of dark sulfonated shale oil (ichthammol)*, in *Berliner und Münchener tierärztliche Wochenschrift*, 2000, vol. 113, n. 10, pp. 368-373.

sità di fissare un MRL (Limite per Residui Massimi) per le sostanze a base di Ittiolo. Ciò significa che i farmaci a base di Solfoittiolato di Ammonio possono essere applicati a livello topico su tutte le specie mammifere, allevate per la produzione di cibo, senza restrizioni⁽²²⁾.

Vittorio Iammarino

Nobile Collegio Chimico Farmaceutico
Accademia Italiana di Storia della Farmacia

THE DERIVATIVES OF BITOUMINOUS SCHISTS IN THE MEDICAL PRACTICE

ABSTRACT

The bituminous schists are sedimentary rocks, of fine granulometry, of blackish or dark brown colour, rich in a particular organic substance derived from the transformation of the remains of organisms buried together with the sediment. They consist of mineral elements, mainly clay, impregnated with diverse hydrocarbons which occupy the place of their original deposit in the sedimentation. Organic residues, especially vegetal ones, visible to the naked eye are abundant. The oil of schist is a substitute for crude oil, but its extraction is more expensive and complex.

Many important components used for centuries in the pharmaceutical industry have been extracted from bituminous schists. The aim of this work is the historical analysis of the utilisation of these components, still present in pharmacies both as industrial pharmaceutical products and as galenic preparations. In recent years, interest in these raw substances has also increased in the cosmetics industry. Among the main derivatives used as active pharmaceutical elements, the Mineral Tar and Ichthyol will be highlighted in this study. Some galenic preparations drawn from ancient texts of Pharmaceutical Technique will also be considered, as well as formulations included in current pharmacopoeias. It has to be noted that scientific research has never stopped to deal with substances such as bituminous schists: recently new possibilities for therapeutic uses have been identified, in particular against increasingly widespread dermatological diseases such as psoriasis.

⁽²²⁾ EUROPEAN MEDICINES AGENCY, *Committee for Medicinal Products for Veterinary Use. Bituminosulfonates, Ammonium and Sodium Salts. Summary Reports*, EMEA 2005/MRL/910/04-FINAL September 2004.

Ricordo di un amico fraterno: Vittorio Iammarino

Difficilissimo parlare di Vittorio al passato. È una di quelle persone che, una volta incontrata, lasciano una traccia indelebile. Amante della vita e della scoperta, probabilmente per la cardiopatia che lo ha accompagnato sin dalla nascita, Vittorio è stato sempre un curioso insaziabile e attento, ha sempre saputo cercare dietro l'angolo nascosto, trovando sempre quel qualcosa in più che ci era sfuggito, andando sempre oltre, sempre davanti a tutti, con ancora una domanda nuova in mano. Questa sua attitudine era presente tanto nei viaggi, quanto nelle innumerevoli ricerche che quotidianamente faceva.

Con Vittorio abbiamo cominciato a lavorare assieme nei gruppi di ricerca del prof. Giulio Cesare Porretta nel '98, continuando a studiare e ricercare nella Commissione "Farmacia Oggi" dell'Assiprofar, nella "Commissione Cultura e rapporti con l'Università" dell'Ordine dei Farmacisti di Roma ed al Nobile Collegio Chimico Farmaceutico di Roma.

Particolarmente in quest'ultima realtà Vittorio ha cominciato a pubblicare un numero elevatissimo di articoli, appassionandosi sempre più alle tematiche della Fitoterapia e della Storia della Farmacia.

La passione per queste tematiche si è trasformata molto rapidamente in una conoscenza approfondita e metodica, che Vittorio ha voluto e saputo condividere con un numero sempre crescente di colleghi nei corsi e nei Master che negli ultimi vent'anni ha organizzato meticolosamente.

Questo è quello che rende il mio fraterno amico vivo nelle persone che lo hanno conosciuto, il desiderio costante di condividere il sapere e di crescere assieme, non pensando mai la nostra professione come un "Horto conclusus" ma come un posto dove è sempre possibile crescere stimolandosi reciprocamente.

Così ora anche se non potremo più calpestare la stessa strada di Vittorio cercheremo di camminare con la sua stessa curiosità per vedere cosa c'è dietro l'angolo.

Per questo vi mando il mio miglior augurio per il futuro, di conservare con voi un pezzetto di Vittorio, continuando a guardare il mondo anche con i suoi occhi, non smettendo di fare domande.

Tito Piccioni