



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

**LA PRODUZIONE CLANDESTINA DI METANFETAMINA: UN'ANALISI
CHIMICO-FORENSE SULLA SUA RIVELAZIONE SUCCESSIVA ALLA
BONIFICA DI LABORATORI CLANDESTINI**

Relatrice: Prof.ssa Carla Marega

**Laureando: Alessandro Viotto
matricola 2007980**

Anno accademico 2022/2023

INDICE

Introduzione

1. La produzione di metamfetamina
 - 1.1. La molecola
 - 1.2. Tecniche di sintesi della metamfetamina
 - 1.3. Rischi per la salute e problematiche sociali associati alla produzione della metamfetamina

2. Metodi di campionamento ed analisi
 - 2.1. Il protocollo NIOSH 9111
 - 2.2. Investigazione per la scoperta di nuovi laboratori clandestini

3. Bonifica dei laboratori clandestini
 - 3.1. Procedure di bonifica dei laboratori clandestini
 - 3.2. Valutazione sull'efficacia di alcuni prodotti per la pulizia e la loro interazione con la metamfetamina
 - 3.3. La spettrometria a mobilità ionica (IMS) come metodo per valutare la corretta bonifica

4. Conclusioni

Bibliografia

Introduzione

Nel seguente elaborato verranno discusse brevemente le proprietà e i principali metodi di produzione della molecola della metamfetamina, uno degli stupefacenti più consumati negli Stati Uniti, Nuova Zelanda e Australia. Verranno esposti i rischi per la salute derivanti dall'occupazione di ambienti nei quali è stata consumata o prodotta la metamfetamina e, in aggiunta, le ripercussioni sul mercato immobiliare della Nuova Zelanda. Inoltre, verranno descritti i principali tipi di sensori di gas impiegati nell'attività investigativa per l'individuazione dei laboratori clandestini. In seguito, ci si concentrerà principalmente sui metodi di campionamento ed analisi impiegati dal personale forense, in particolare sul protocollo NIOSH 9111. Si indagheranno le principali modalità di bonifica presenti in letteratura, con particolare riferimento ai prodotti per la pulizia più adatti allo scopo e le loro interazioni con lo stupefacente. Infine, si analizzerà il funzionamento della tecnica IMS, impiegata come mezzo di verifica dell'avvenuta decontaminazione.

Capitolo 1 - LA PRODUZIONE DELLA METAMFETAMINA

1.1 La molecola

La metamfetamina è uno stupefacente appartenente alla classe delle feniletilammine, la cui struttura consiste in un benzene legato ad una funzione amminica tramite una catena etilica.

La molecola presenta una pKa di 9.87: la forma protonata risulta presente al 99% a pH minori di 7.9. Nella forma base si presenta come un solido incolore, volatile ed insolubile in acqua; può dare reazioni acido-base con acidi come quello cloridrico, nitrico e solforico per dare la metamfetamina sottoforma di sale. Il più comune è il cloridrato che si presenta come polvere bianca o sottoforma di cristalli solubili in acqua. Mentre la forma protonata è idrofila, la forma base non lo è ($\log P=2.07$: riesce ad oltrepassare la barriera ematoencefalica); dunque, la forma base è relativamente lipofila.^[1]

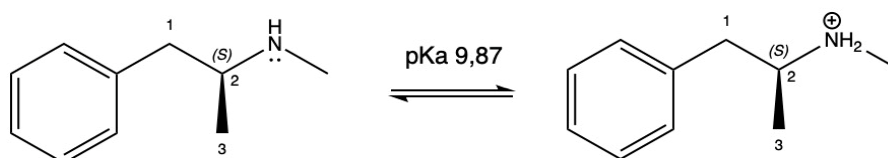


Figura 1: (2S)-N-metil-1-fenilpropan-2-ammina, nome sistematico della metamfetamina

La molecola presenta un centro chirale in corrispondenza del C-2. In figura 1 è riportato l'enantiomero (S), il quale presenta un'attività biologica più elevata rispetto all'enantiomero (R)^[2]; quest'ultimo è contenuto come principio attivo in molti farmaci da banco con azione decongestionante (Vicks[®] Vapor Inhaler nel Nord America ne contiene 50mg)^[3]. Tuttavia, l'uso improprio di questo enantiomero è meno frequente: quasi tutta la metamfetamina oggetto di abuso è sottoforma di enantiomero S o composta da una miscela di entrambe le forme^[2].

1.2 Tecniche di sintesi della metamfetamina

I laboratori clandestini adibiti alla produzione di metamfetamina si possono trovare nei luoghi più disparati: dalle camere dei motel alle stanze degli hotel più lussuosi, all'interno di veicoli, come camper e roulotte, accampati nelle zone rurali più remote. All'interno di questi laboratori possono essere prodotte grandi quantità di sostanza: i cosiddetti "super-lab" producono, in media, più di 5 kg di droga per ciclo produttivo. Questi laboratori molto attivi vengono solitamente collocati in zone isolate per evitare di essere individuati. [4]

I metodi di produzione della metamfetamina sono tra i più svariati e spesso impiegano sostanze facilmente reperibili. Molti processi di sintesi consolidati in passato sono caduti in disuso, dal momento che sono divenuti noti alle autorità, che hanno sottoposto il commercio dei precursori utilizzati a maggiori restrizioni. Questo ha portato ad una continua evoluzione dei metodi di sintesi, impiegando reagenti e solventi nuovi. Un altro fattore, più recente, che ha spinto i metodi di produzione a svilupparsi viene attribuito in parte agli effetti che il COVID-19 ha provocato sulla disponibilità dei precursori, reagenti e strumenti di laboratorio impiegati prima della pandemia. [5]

Ogni processo di produzione lascia una sua cosiddetta "impronta chimica temporale". Essa si origina dai reagenti, solventi e prodotti secondari che vengono rilasciati nell'atmosfera e che possono dunque essere rivelati allo scopo di distinguere il loro rilascio improprio, e dunque la presenza di un possibile laboratorio clandestino, da altre fonti legali di tali composti (per esempio le industrie che si trovano nelle vicinanze) [4]. Conoscere l'impronta chimica di un processo, simulandolo in condizioni sperimentali diverse, risulta fondamentale per la progettazione di sistemi di rivelazione investigativi il più possibile specifici.

Si riassumono brevemente di seguito i metodi di sintesi della metamfetamina più comuni, ponendo l'attenzione soprattutto sulla loro impronta chimica temporale.

Metodo di Birch

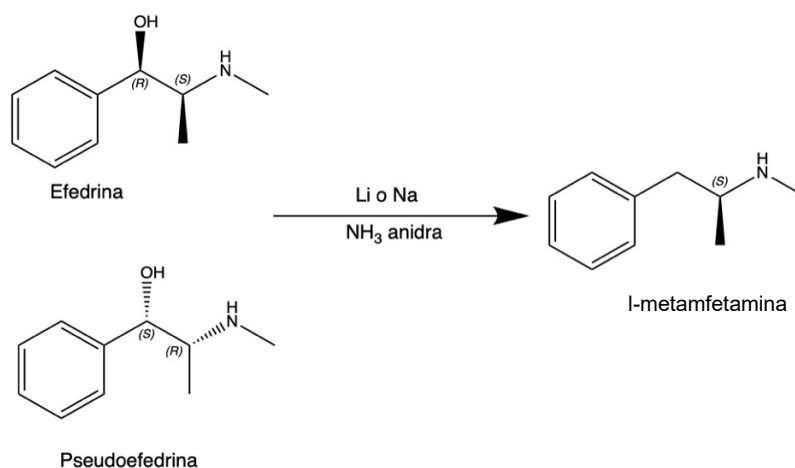


Figura 2: Rappresentazione semplificata del metodo di Birch

Questo metodo, praticato sin dagli anni '90 negli Stati Uniti, consiste nella riduzione a opera dell'ammoniaca anidra, catalizzata da metalli come il litio o il sodio, dell'efedrina o della pseudoefedrina. Questi ultimi due precursori sono reperibili facilmente in farmacia, dal momento che costituiscono i principi attivi di molti farmaci da banco decongestionanti (Sudafed[®], Actifed[®], Aspirin Complex[®]). Tali farmaci, tuttavia, stanno subendo una progressiva regolamentazione in molti Paesi; dal 2011 in Nuova Zelanda, dove i laboratori clandestini di metamfetamina sono più diffusi che in altri Stati, i farmaci contenenti pseudoefedrina ed efedrina sono stati riclassificati rispettivamente come farmaci controllati di classe B (alto rischio) e farmaci che necessitano di prescrizione medica^[5]. In Italia, il più recente riferimento presente nella Gazzetta Ufficiale a tali sostanze risale al 28 luglio 2020 nel quale si impone il "*Divieto di prescrizione e di esecuzione di preparazioni magistrali a scopo dimagrante contenenti il principio attivo della pseudoefedrina*" ^[6]. Per quanto riguarda i farmaci decongestionanti, invece, essi vengono venduti senza restrizioni come farmaci da banco.

Il metodo di Birch consente di ottenere metamfetamina ad alta purezza ed è facilmente sviluppabile su scala rilevante procedendo con più processi in parallelo. Gli stadi coinvolti sono rapidi, e vengono ultimati nell'ordine di una decina di minuti. I reagenti e i catalizzatori sono relativamente facili da reperire dall'operatore: l'ammoniaca anidra è largamente utilizzata nel settore agrario, il litio è estraibile dalle batterie mentre il sodio può essere prodotto tramite la cella di Downs dalla soda caustica. La maggior parte dei laboratori clandestini che impiegano questo metodo sono stati individuati in zone remote rurali, dal momento che l'ammoniaca utilizzata presenta un odore forte e ben distinguibile. ^[4]

Esistono delle varianti a tale metodo in base al tipo di solventi utilizzati. Per la conversione della metamfetamina base in sale ("salting-out") si utilizza l'acido cloridrico, specialmente se la metamfetamina base è stata estratta tramite un apparato di distillazione. Se, invece, la metamfetamina è stata estratta con dei solventi organici, viene più frequentemente utilizzato il cloruro di idrogeno in fase gas, che viene prodotto per reazione tra l'acido solforico e l'acido cloridrico liquido, o rocce di salgemma o anche cloruro di calcio. L'approvvigionamento di solventi, reso difficile dalle restrizioni nel commercio, ha fatto in modo che il primo metodo di estrazione, via distillazione, sia divenuto il più utilizzato recentemente^[5]. I solventi organici più utilizzati sono il toluene, THF e dietilere, ma anche il gasolio per autotrazione (contenente una miscela di idrocarburi lineari).^[4]

L'impronta chimica di questo processo è costituita principalmente dal rilascio nell'atmosfera di composti volatili impiegati nel processo (ammoniaca, toluene, cicloesano, eptano, esano, cloruro di idrogeno, THF). In tre test condotti da Martyny et al ^[4], che simulavano la sintesi di metamfetamina tramite questo processo in ambienti più o meno ventilati, le concentrazioni di ammoniaca e HCl_(g) sono state misurate utilizzando dei sensori di gas, aventi un limite di rivelabilità superiore di 200 ppm,

(per l'ammoniaca sono stati utilizzati anche dei tubi colorimetrici di Dräger). Non sono state riportate nello studio le concentrazioni rivelate dei composti organici volatili perché presenti in quantità irrisorie rispetto ad ammoniaca e cloruro di idrogeno. Peraltro, probabilmente la concentrazione di acido cloridrico misurata è sottostimata rispetto a quella effettiva, dal momento che i sensori potrebbero essere stati in parte saturati dall'ammoniaca; inoltre, probabilmente parte del cloruro di idrogeno non è stato rivelato perché ha reagito con l'ammoniaca per formare cloruro di ammonio, non rivelabile.

I risultati ottenuti dimostrano che negli ambienti più ventilati, anche solo per l'uso di un ventilatore, le concentrazioni di ammoniaca e $\text{HCl}_{(g)}$ risultano più basse che in ambienti più chiusi.

Metodi a partire dal P2P (fenil-2-propanone)

Questo processo risultava il più diffuso prima degli anni '90 ed è oggi meno impiegato a causa dell'inserimento del fenilacetone, il reagente principale, nella lista delle sostanze controllate negli Stati Uniti. Infatti, tale metodo era diffusamente impiegato dalle gang di motociclisti in California. [4] Esso risulta essere molto produttivo per quanto riguarda le quantità; tuttavia, confrontato con metodi più moderni, produce metamfetamina di qualità più bassa. La metamfetamina ottenuta è in miscela racemica [7].

La reazione rappresentata in figura 3 è una tra le più diffuse vie di sintesi che coinvolge il fenilacetone come precursore, ovvero la reazione di Leuckardt-Wallach. Come si può notare, i precursori non risultano facilmente reperibili. Ad ogni modo, il P2P può essere sintetizzato da acido fenilacetico e anidride acetica, mentre la N-metilformammide può essere prodotta dalla metilammina e dall'acido formico [4].

Le sostanze inorganiche che compaiono in tale processo sono l'idrossido di sodio, $\text{HCl}_{(g)}$ e l'anidride carbonica, ottenuta come prodotto secondario. Per quanto riguarda le sostanze organiche, si trovano i precursori (e i reagenti per la loro produzione), i solventi organici per le estrazioni, tra cui toluene, etere dietilico e gasolio; come prodotto secondario si trova l'acido formico [4].

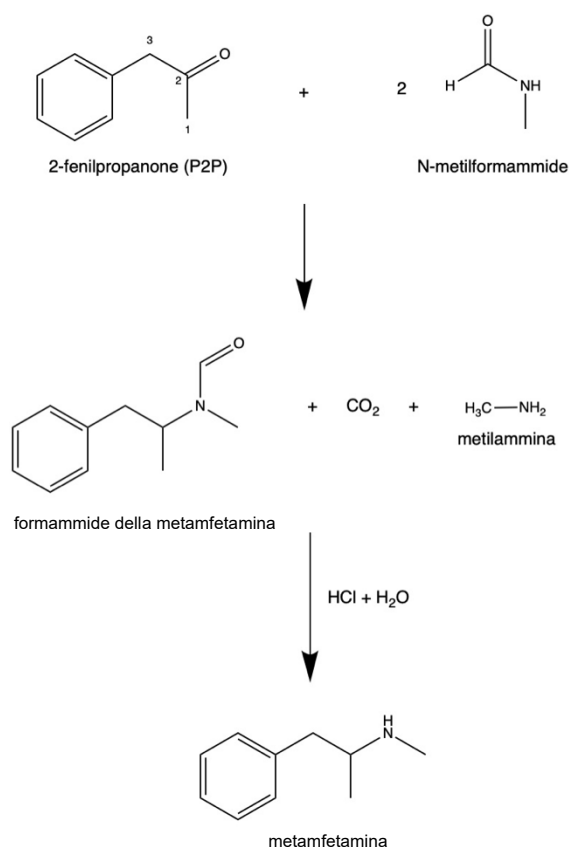


Figura 3: Rappresentazione del metodo P2P di Leuckardt-Wallach

Conseguentemente al disuso di tale metodo, non si trovano in letteratura dati riguardanti la sua impronta chimica temporale. Ad ogni modo, si possono ipotizzare le sostanze che vengono rilasciate e quindi sicuramente rivelabili. Si può assumere che siano sicuramente presenti vapori dei precursori, P2P e N-metilformammide (quest'ultima a 150°C ha una tensione di vapore pari a 22,6 kPa); le temperature coinvolte nel processo sono sempre minori dei punti di ebollizione dei precursori. Per recuperare la metilammina dal secondo stadio, riciclabile per la sintesi del precursore N-metilformammide, si vanno a produrre vapori della stessa. Dopo aver recuperato la N-metilformammide non reagita, si va a trattare con $\text{HCl}_{(g)}$, i cui vapori possono essere rivelati. Il toluene può essere impiegato per l'estrazione della metamfetamina base prodotta ed è quindi rivelabile. Infine, nella fase di cristallizzazione si vanno ad utilizzare acido cloridrico in fase gas e solventi organici volatili; quest'ultimi continuano ad evaporare anche nella fase di asciugatura dei cristalli e perciò sono anche in questo caso rivelabili [4].

Un'altra versione di questo metodo consiste nella riduzione della base di Schiff, derivata da P2P con amalgama di alluminio [7]. Tale metodo risulta particolarmente dannoso per la salute dei produttori e dei futuri consumatori, dal momento che il mercurio impiegato è volatile e tossico.

Metodi che utilizzano il fosforo

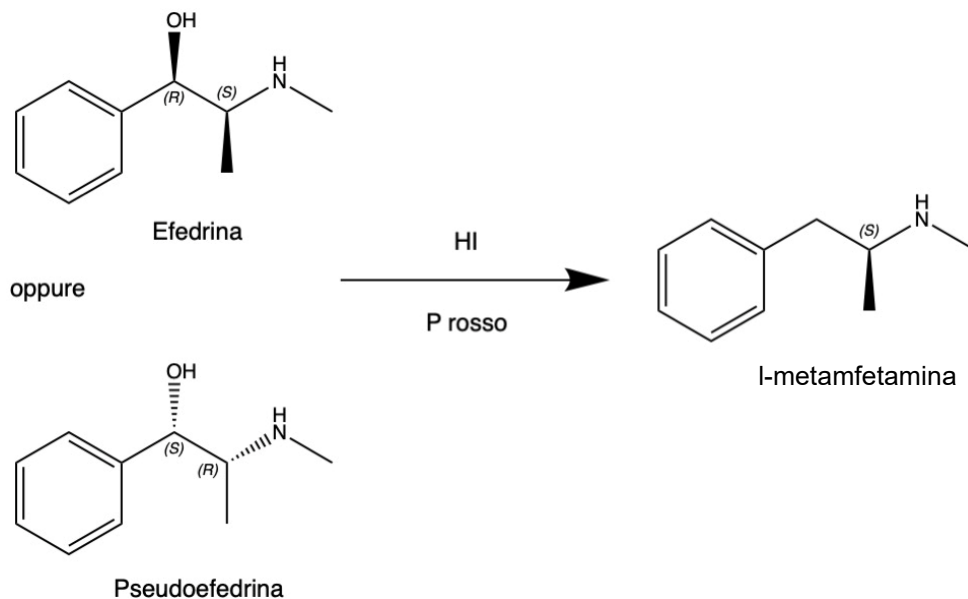


Figura 4: rappresentazione semplificata del metodo al fosforo rosso

Questo via di produzione si è sviluppata in particolare da quando il commercio del P2P è stato sottoposto a restrizioni. La versione più popolare impiegava il fosforo rosso, un agente riducente, ottenibile dalle bande di accensione dei fiammiferi, le quali ne sono costituite per circa il 40%. Successivamente, il fosforo rosso è stato sostituito dall'acido ipofosforoso (metodo "Hypo") [4]. Oggi, in Nuova Zelanda, la fonte di fosforo maggiormente impiegata per questi scopi è probabilmente

l'acido fosforoso, il quale risulta più facilmente reperibile, dal momento che è largamente impiegato in agricoltura ^[5].

L'acido fosforoso trova la sua utilità come agente riducente per ottenere l'acido iodidrico a partire dallo iodio, il quale può essere sottoforma di cristalli oppure estratto da sali iodati o ancora dalle tinture allo iodio comunemente utilizzate in casa. Lo iodio viene quindi aggiunto alla fonte di fosforo per ottenere l'acido iodidrico e come prodotto secondario la fosfina, un gas altamente tossico^[4]. Il processo di produzione della metamfetamina viene ultimato in 24 ore circa.

Le fonti di efedrina e pseudoefedrina risultano le stesse impiegate nel metodo di Birch; in Nuova Zelanda, prima del 2011, un farmaco decongestionante molto utilizzato a tale scopo, contenente pseudoefedrina (120mg), era il ContacNT[®], importato dalla Cina. Chiaramente, è di fondamentale importanza la purezza del principio attivo estratto: spesso quest'ultimo viene associato ad altri farmaci come la clorfeniramina nel caso del ContacNT[®], un antistaminico ^[5]. La rivelazione di queste sostanze presenti come impurezze nello stupefacente permette di investigare la modalità di produzione della metamfetamina e quindi di ricondurre più sequestri allo stesso laboratorio.

Per quanto riguarda i solventi organici impiegati per l'estrazione dell'efedrina/pseudoefedrina e della metamfetamina, i più comuni sono il toluene e il cosiddetto "Fuelite", composto da una miscela di eptano, esano e 2-metilpentano (simile al gasolio per autotrazione). Per aumentare la purezza della pseudoefedrina estratta, è comune scaldare il solvente: questo risulta essere una delle cause principali degli incendi accidentali che si originano nei laboratori clandestini ^[5].

Per quanto riguarda l'impronta chimica di questo processo, le principali sostanze rivelabili nell'aria risultano essere i solventi organici, lo iodio (che sublima) e il cloruro d'idrogeno gassoso. Quest'ultimo risulta abbondante specialmente durante la fase di cristallizzazione, con concentrazioni fino a 150 ppm (da esperimenti effettuati dalla Drug Enforcement Administration degli Stati Uniti e dal National Jewish Medical Center). La concentrazione media di iodio risulta essere pari a 0,12 ppm; mentre per quanto riguarda i solventi organici essi sono stati rivelati a concentrazioni massime di circa 0,28 ppm per ciascun composto (test effettuati su esano, eptano e cicloesano) ^[4].

Un altro metodo di produzione che impiega come precursori l'efedrina o la pseudoefedrina è la riduzione catalizzata da metalli come Pt o Pd su carbone ^[7].

1.3 Rischi per la salute e problematiche sociali associati alla produzione e consumo della metamfetamina

Il consumo di metamfetamina è associato ad un aumento del battito cardiaco (tachicardia), ipertensione e ad una percezione più accentuata delle proprie capacità sociali. Inoltre, provoca una diminuzione del senso di appetito e di stanchezza. Gli effetti collaterali immediati sono irritabilità,

ansia e depressione. Più pericolosi sono gli effetti collaterali a lungo termine, tra cui dipendenza, psicosi, nonché deficit nel formulare frasi e nel memorizzare [7].

La metamfetamina viene assunta con diverse modalità: può essere iniettata, ingerita ed inalata ("snorting"). Se consumata per via orale, agisce in circa mezz'ora. La via di assunzione più comune, specialmente nei consumatori alle prime armi, è l'inalazione fumandola, dal momento che è ritenuta, dagli stessi, la modalità di consumo più sicura e ne rende più semplice lo spaccio. Negli ultimi anni è divenuta diffusa anche la sua assunzione vaporizzata all'interno di sigarette elettroniche; in questo caso le temperature raggiunte sono tra i 200 e i 400°C alle quali la decomposizione della metamfetamina è minima.

Meno frequentemente, la metamfetamina viene consumata aggiunta al tabacco delle sigarette; in questo caso le temperature raggiunte dopo l'accensione arrivano fino ai 950°C. Man mano che il consumatore la inala, la metamfetamina raggiunge una regione di pirolisi in assenza di ossigeno, nella quale vengono prodotte sostanze tossiche conseguenti alla decomposizione termica dello stupefacente (pyrolytic breakdown). Le sostanze principali nocive sono: amfetamina, dimetilamfetamina, P2P, N-formil-, N-acetil-, N-propionil- e N-cianometil-metamfetamina (quest'ultima per interazione tra la metamfetamina e il tabacco). Tali sostanze sono in realtà prodotti secondari ed intermedi ossidativi che si ritrovano anche durante i processi di sintesi della metamfetamina: per questo la loro rivelazione nei siti sospetti complica, durante le investigazioni, la distinzione degli stessi tra luoghi di produzione o di consumo [8].

Il consumo della metamfetamina, inalata o vaporizzata all'interno degli ambienti, causa una certa contaminazione chimica, anche se di minor entità se confrontata con quella generata da un processo di sintesi in un laboratorio clandestino. Tuttavia, il consumo ripetuto della sostanza nel tempo può anch'esso portare alla deposizione significativa della stessa sulle superfici e divenire, perciò, fonte di pericolo per la salute dei futuri abitanti. La produzione dello stupefacente risulta, dunque, la maggior fonte di contaminazione e rappresenta un serio pericolo per la salute sia dei produttori sia di chi occupa gli spazi adibiti in precedenza a laboratori clandestini. Pertanto, la bonifica di tali siti risulta una questione di importanza considerevole per quanto riguarda la tutela della salute pubblica. Nondimeno, non bisogna dimenticare che anche i professionisti incaricati alla decontaminazione di questi ambienti sono assoggettati a rischi rilevanti e devono perciò seguire dei protocolli, se esistenti; infatti, anche l'interazione tra i prodotti per la pulizia e le sostanze rilasciate ed usate nella sintesi dello stupefacente può dare origine a composti tossici per la salute degli operatori [8].

Si stima che, senza la bonifica degli ambienti, la concentrazione di metamfetamina impregnata sulle superfici diminuisce dal 50 al 60% dopo 47 giorni di assenza di attività illecite e fino all'80% dopo 6

mesi. Questo indica che la sostanza viene gradualmente rilasciata nell'aria circostante e può persistere anche per molto tempo. Le molecole di metamfetamina vanno, inoltre, ad aggregarsi alle particelle di pulviscolo naturalmente presenti nell'aria producendo un particolato di diametro inferiore ai 2µm. Esso può depositarsi nei tessuti polmonari provocando patologie respiratorie^[8].

In Nuova Zelanda, questo genere di problema è più rilevante che in altri Paesi. La possibilità della contaminazione da metamfetamina degli ambienti è divenuta nota alla popolazione: molti hanno abbandonato le proprietà a seguito dei test effettuati nelle loro abitazioni. A causa della crescente preoccupazione, gli affittuari si sono visti costretti a prendersi carico economicamente dei test preventivi e delle eventuali attività di bonifica; tutto ciò ha determinato una ingente crisi immobiliare^[8].

Capitolo 2 - METODI DI CAMPIONAMENTO E ANALISI

2.1 Il protocollo NIOSH 9111

Il più noto protocollo di campionamento ed analisi specifico per la metamfetamina è il NIOSH 9111, redatto dal National Institute for Occupational Safety and Health degli Stati Uniti, la cui prima bozza risale al 2009. La sua ultima revisione risale al 2011 ed è stata inserita nella quinta edizione del *Manual of Analytical Methods (NMAM)*^[9]. Tale protocollo descrive in maniera rigorosa la procedura da adottare per il campionamento e l'analisi della metamfetamina, la quale avviene attraverso la tecnica LC-MS. Esso riporta anche i reagenti e i materiali da impiegare, nonché le indicazioni per la preparazione delle soluzioni.

SAMPLING		MEASUREMENT	
SAMPLER:	Wipe	TECHNIQUE:	LIQUID CHROMATOGRAPHY/MASS SPECTROMETRY-SIM mode. See Table 2.
SAMPLE AREA:	100 cm ² or 1000 cm ²	ANALYTE:	Methamphetamine
SHIPMENT:	Ship refrigerated preferably	DESORPTION:	0.1 M sulfuric acid
SAMPLE STABILITY:	At least 7 days at 22 °C At least 30 days at <6 °C	INJECTION VOLUME:	50 µL
FIELD BLANKS:	2 to 10 blanks per set	MOBILE PHASE:	A: 5/95 acetonitrile/water, 0.1% acetic acid B: 95/5 acetonitrile/water, 0.1% acetic acid
MEASUREMENT ACCURACY		COLUMN:	150 mm x 4.6 mm, 5 µm Zorbax Eclipse XDB C18 x or equivalent. Column temperature 40 °C.
RANGE STUDIED:	Not Determined	GRADIENT:	100% A for one min, gradient to 100% B (9 min), hold 5 min, gradient to 100% A (2 min), hold 8 min. Flow rate is 0.50 mL/min
BIAS:	Not Determined	CALIBRATION:	Media spiked standards to cover the range (See Table 3)
OVERALL PRECISION ($\hat{\sigma}_{RT}$):	Not Determined	RANGE:	0.1 – 100 µg/sample
ACCURACY:	Not Determined	ESTIMATED LOD:	0.1 µg/sample
		PRECISION ($\hat{\sigma}_{RT}$):	0.067 [1]
APPLICABILITY: For methamphetamine the range is approximately 0.1 to 100 µg/sample (sample = 100 cm ²).			
INTERFERENCES: No chromatographic interferences detected.			
OTHER WIPE METHODS: NIOSH 9106 uses liquid-liquid extraction and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) to measure multiple drugs [2]. NIOSH 9109 uses solid-phase extraction and GC/MS to measure multiple drugs [3].			

Figura 5: Indicazioni sul campionamento e analisi della metamfetamina tramite LC-MS contenute nel protocollo NIOSH 9111^[9]

Per il campionamento deve essere impiegata una garza in cotone da 7,6 cm x 7,6 cm in 12 veli, oppure di dimensioni 10,2 cm x 10,2 cm in 8 veli, o altre equivalenti. Si procede bagnando la parte centrale della garza con 3 o 4 mL di metanolo o isopropanolo, il quale permette l'estrazione della metanfetamina dalle superfici. Durante tale operazione, si deve evitare di usare guanti in vinile per non contaminare il campione da ftalati, impiegati come plastificanti^[9]. Il campionamento viene effettuato all'interno di sagome (templates), caratterizzate da una ben definita superficie di campionamento; le più comuni sono da 100 o 1000 cm². Esso avviene tramite tre passaggi con la garza: il primo applicando una certa pressione seguendo una forma a S verticale; si piega la garza e si ripete il procedimento seguendo una forma a S orizzontale; infine, l'ultimo passaggio si esegue piegando un'ulteriore volta la garza e seguendo una forma a S verticale. Viene riportato anche un ulteriore metodo di campionamento valido, che prevede di procedere con dei movimenti a forma di quadrato concentrici. A questo punto, il tessuto deve essere conservato a temperature minori di 6°C all'interno di un contenitore chiuso ed etichettato univocamente. Devono essere incluse anche delle garze pulite, preferibilmente appartenenti allo stesso lotto di quelle usate per il campionamento, che verranno utilizzate in laboratorio per il controllo della qualità dell'analisi. Al termine delle operazioni, deve essere compilata tutta la documentazione necessaria, la quale andrà a costituire la catena di custodia dei campioni.

Per quanto riguarda la preparazione del campione alla successiva analisi, si procede con il desorbimento dello stesso dalle garze. Tale procedimento deve essere effettuato nello stesso contenitore impiegato per la raccolta del campione. Ogni garza viene trattata con 50µL di una soluzione contenente uno standard interno, preparata diluendo una soluzione standard 1000µg/mL di metamfetamina-D₁₄ in metanolo (C₆D₅CD₂CD(CD₃)NHCD₃, commercializzata da Cerilliant[®]) a 100µg/mL in metanolo. In seguito, si tratta ogni garza con 30 mL di acido solforico 0,1M. Se si ritiene che i campioni raccolti sulle garze possano essere troppo alcalini per il desorbimento in queste condizioni, il pH deve essere abbassato a valori minori di 4 aggiungendo qualche goccia di acido solforico 2.5 o 3 M; ciò spesso accade se il campionamento è stato effettuato su cemento non verniciato o dove è stato applicato dello stucco. Infine, la soluzione desorbita viene filtrata attraverso una siringa con filtro resistente agli acidi (Ion Chromatography Acrodisc[®]) e conservata in delle vial^[9].

Il campionamento può essere eseguito anche dagli abitanti del luogo contaminato, tramite dei kit venduti dall'azienda MTK Group, previa frequentazione di un corso di formazione. I campioni raccolti vengono inviati ai laboratori per le analisi; secondo il sito ufficiale di vendita si ottiene un

riscontro in 2-5 giorni. Una confezione contenente l'occorrente per 100 campionamenti viene a costare 120 dollari australiani^[10].

Per l'analisi dei campioni, il protocollo prevede l'utilizzo della tecnica LC-MS. Essa prevede la separazione dei

componenti della soluzione da analizzare attraverso una colonna cromatografica e la rivelazione tramite uno spettrometro di massa. Si preparano due soluzioni standard madri di spiking contenenti l'analita, ovvero la metamfetamina. Esse vengono preparate diluendo una soluzione di metamfetamina 1000µg/mL in metanolo, commercializzata da Alltech[®], rispettivamente a 200µg/mL e 20µg/mL in metanolo. Tali soluzioni verranno utilizzate per la preparazione degli standard per la calibrazione esterna con standard interno. L'aggiunta di standard interno consiste in 50µL di soluzione 100µg/mL di metamfetamina-D₁₄, precedentemente preparata. Infine, agli standard vengono addizionati 30mL di soluzione di desorbimento (H₂SO₄ 0,1M). Viene riportata nel protocollo la seguente tabella guida, che permette di ottenere 8 standard aventi un range di concentrazioni sufficientemente inclusivo.

Why test properties for Methamphetamine

If you are considering buying or renting a property, you should be aware of the possible meth contamination issues associated with the excessive use of methamphetamines and clandestine meth labs. If you are looking at purchasing a rental property in Sydney, Melbourne, Brisbane, Perth, or Adelaide, using Australia's only validated Meth Testing Kits may be a good idea.

A contaminated property can cause negative health effects to the occupants and be costly to decontaminate. It is therefore important to ensure the methods you are using are reliable and valid. So, book one of our [Meth Decontamination courses](#) to find out more today! Furthermore, If you're here because you have been told your property is contaminated and fixing it will cost you in excess of \$5000, contact us today to get a second opinion.

Our meth testing kits are accurate to 98% and will give you a positive or negative result within minutes. Buy the #1 Methamphetamine testing kit in Australia. Thinking of adding a new revenue stream to your business? Book our training course today.

Figura 6: immagine informativa tratta dal sito web dell'azienda ufficiale MTK Group, venditrice dei kit per il campionamento della metamfetamina^[10]

Table 3. Suggested spiking schedule for calibration standards

Standard	Volume (µL) of Methamphetamine Spiking Solution Spiked on Media		Internal Standard Spike (µL)	Desorption Solution (mL)	Final Concentration (µg/sample)
	200 µg/mL solution	20 µg/mL solution			
1	500		50	30	100
2	100		50	30	20
3	25		50	30	5
4	5		50	30	1
5		25	50	30	0.5
6		5	50	30	0.1
7		2.5	50	30	0.05
8		1.2	50	30	0.024

Figura 7: Tabella guida per la preparazione di 8 soluzioni standard^[9]

Devono essere preparate anche tre soluzioni per il controllo della qualità dell'analisi: il campione di controllo di qualità arricchito nella matrice (QC), il campione di controllo di qualità arricchito nella matrice duplicato (QD) e il bianco di controllo di qualità (QB). Il QC viene preparato trattando una

delle garze pulite incluse nella fase di campionamento con una certa quantità di analita standard a titolo noto, in questo caso una delle due soluzioni madre di spiking; in questo modo si va a valutare la presenza di un possibile effetto matrice e di interferenti presenti sulla garza. Il QD viene preparato allo stesso modo del QC ma componendo due soluzioni equivalenti, al fine di determinare la riproducibilità del metodo analitico. Sia il QD, sia il QC contengono, inoltre, la soluzione dello standard interno (metamfetamina-D₁₄) e la soluzione di acido solforico per il desorbimento, affinché venga riprodotta in maniera più accurata possibile la matrice dei campioni. Infine, il QB viene preparato trattando la garza con la sola soluzione di desorbimento e di standard interno, senza aggiungere l'analita.

L'analisi delle soluzioni tramite LC-MS avviene nel seguente ordine: 8 standard di calibrazione; QC e QD ogni 20 campioni eluiti; un QB ogni 20 campioni eluiti, i campioni (fino ad un massimo di 10, incluso uno analizzato due volte); uno standard per la verifica continua della calibrazione (CCV), che viene scelto tra gli 8 preparati; infine, un altro bianco QB. Le condizioni di eluizione della colonna cromatografica sono specificate in figura 5: viene descritto accuratamente il gradiente di eluizione della fase mobile da rispettare, costituita da due soluzioni contenenti acetonitrile ed acqua in percentuali differenti. Per determinare il tempo di eluizione della metamfetamina (all'incirca 8 minuti), si eluisce un'aliquota della soluzione. Successivamente, si iniettano 50µL di ogni soluzione da analizzare, nell'ordine riportato sopra^[9].

Il rivelatore consiste in uno spettrometro di massa funzionante in modalità SIM (Single Ion Monitoring), tramite l'impiego di un analizzatore a triplo quadrupolo fissato su valori di m/z pari a 119, 150 e 164. Come tecnica di ionizzazione si impiega l'Electrospray Ionization (ESI), molto utilizzata quando si ha a che fare con la cromatografia liquida accoppiata alla spettrometria di massa. Infatti, ESI è una tecnica di ionizzazione soft, la quale non permette una grande frammentazione della molecola, ma permette la rivelazione degli ioni molecolari e addotti (in questo caso l'addotto $M-H^+$). L'accoppiamento tra le due tecniche analitiche risulta problematico, dal momento che l'analita deve trovarsi in fase gas per essere rivelato dall'MS; esso, infatti, viene eluito dalla colonna cromatografica in fase liquida assieme ad un'eccessiva quantità di solvente. Per questo, la tecnica ESI è adatta a questo tipo di analisi: essa, oltre alla ionizzazione dell'analita, permette anche una sua desolvatazione e vaporizzazione. Inoltre, è una tecnica che opera a pressione ambiente ^[11].

La massa molecolare della metamfetamina è pari a 149.2 g/mol; la ionizzazione positiva fa sì che lo ione molecolare rivelato sia la metamfetamina protonata, avente un m/z pari a 150. Il picco a m/z 119 deriva dalla frammentazione caratteristica che avviene tra il C-2 e l'azoto (vedi figura 1). Il picco a m/z 164 corrisponde invece allo ione molecolare della forma protonata della metamfetamina

deuterata, usata come standard interno, la quale viene eluita essenzialmente assieme alla metamfetamina.

Dall'analisi delle soluzioni, si ottengono dei cromatogrammi come il seguente.

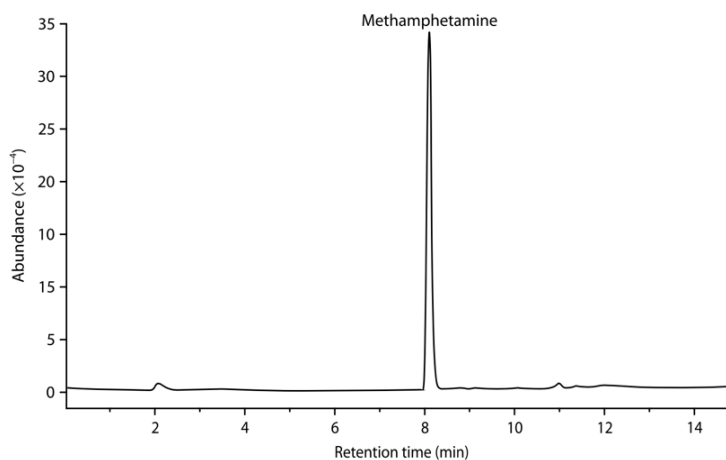


Figura 8: Cromatogramma ottenuto tramite LC-MS della metamfetamina sugli ioni a m/z 119,150,164. Esso viene riportato nel protocollo come "Total ion chromatogram", ovvero mostra in un unico picco la somma delle intensità dei 3 picchi rispettivamente a m/z 119,150 e 164^[9].

A questo punto, è possibile estrapolare dai cromatogrammi le aree sottese ai picchi, proporzionali alle concentrazioni di analita. Queste verranno quindi divise per l'area sottesa al picco dello standard interno. Infatti, l'influenza di possibili fattori esterni sull'analisi, come una quantità iniettata inconsistente, si manifesta sia sull'analita sia sullo standard interno e viene, dunque, annullata calcolando il rapporto tra i due. In questo modo si può costruire una retta di calibrazione riportando le aree relative dei picchi contro i μg di analita per campione. In seguito, si calcola la concentrazione di metamfetamina del campione sostituendo il valore della sua area, divisa per lo standard interno, all'interno dell'equazione della retta di calibrazione. La concentrazione ottenuta (c) può essere moltiplicata per un certo fattore di diluizione (D), nel caso in cui il volume di soluzione di standard interno con cui si era trattato il campione fosse differente rispetto al volume aggiunto agli standard. Infine, per ottenere la concentrazione finale del campione (C), si sottrae alla concentrazione calcolata la concentrazione del bianco, estrapolata come intercetta della retta di calibrazione (b).

$$C = c \cdot D - b \quad (1)$$

La concentrazione di metamfetamina nel campione da riportare nei risultati dell'analisi deve essere divisa per l'area di campionamento in cm^2 ($C' = C/A$).

Test statistici effettuati dimostrano che il LOD associato a tale metodo di analisi corrisponde a $0.05\mu\text{g}/\text{campione}$, mentre il LOQ a $0.15\mu\text{g}/\text{campione}$. È possibile raggiungere valori di LOD inferiori utilizzando strumenti più sensibili, come ad esempio la tecnica tandem LC/MS/MS.

Sono stati svolti dei test simulando il consumo e la produzione di metamfetamina tramite il metodo "Hypo", procedendo con il campionamento seguendo il protocollo NIOSH 9111. Tale simulazione ha avuto lo scopo di dimostrare che anche il consumo di metamfetamina poteva causare,

dopo molteplici utilizzi, alte concentrazioni di contaminazioni sulle superfici. Si è stimato che nei luoghi in cui il consumo è avvenuto con particolare frequenza, le concentrazioni possono raggiungere i $30\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ (all'incirca con 1200 fumate), valori che solitamente vengono raggiunti nei luoghi di produzione dello stupefacente^[12].

2.2 Investigazione per la scoperta di nuovi laboratori clandestini

I laboratori clandestini vengono raramente scoperti a seguito di una vera e propria attività investigativa: la polizia del Queensland, in Australia, ha attribuito l'80% delle loro identificazioni per casualità o a seguito di esplosioni e incendi accidentali. Lo sviluppo di tecnologie di rilevazione applicate per l'investigazione potrebbe fornire un importante aiuto alle autorità, dal momento che permetterebbe la localizzazione anche approssimativa della presunta attività illecita e consentirebbe la focalizzazione delle indagini in una certa area. Poche tra queste tecnologie sono presenti in commercio e vengono effettivamente sfruttate: la maggior parte sono state sviluppate solo a livello di ricerca^[4].

Le tecnologie progettate consistono nella rilevazione, tramite dei sensori di gas, degli analiti contenuti nei fumi rilasciati durante i processi produttivi della metamfetamina. Le piattaforme a cui vengono applicate possono essere stazionarie o mobili. Essendo tali tecnologie basate essenzialmente su dei metodi di rivelazione analitica già consolidati, le caratteristiche fondamentali che devono possedere sono: un limite di rivelabilità basso, selettività alta e un tempo di risposta breve. Quest'ultima caratteristica è fondamentale in particolare se il sistema deve essere applicato ad un'unità di rilevazione mobile. Altre caratteristiche da tenere in considerazione sono il costo di produzione e la grandezza dell'apparato. Per garantire limiti di rivelabilità accettabili, che in questi casi sono dell'ordine dei ppb, si può pre-concentrare il campione su un materiale adsorbente, come carbone grafitizzato oppure una resina. Ciò permette di diminuire di almeno due volte il limite di rivelabilità del sistema. In ogni caso, per rispettare tutti i requisiti di rivelabilità ed avere un apparato il più completo possibile, la soluzione migliore è combinare più sensori sulla stessa piattaforma^[4].

Esistono cinque principali categorie di sensori: capacitivi, a misure di conduttanza, a ionizzazione, gravimetrici e ottici. Vengono descritti, di seguito, alcuni tra i più adatti all'investigazione.

Uno dei sensori disponibili a livello commerciale più impiegati oggi a scopo investigativo è il PID (photoionization detector, ossia rivelatore a fotoionizzazione), un sensore a ionizzazione utilizzato per misurare i livelli dei composti organici volatili (VOCs) nell'aria. Il dispositivo garantisce bassi limiti di rivelabilità e un tempo di risposta rapido, minore di 20 secondi, ed è perciò adatto ad essere applicato su una piattaforma mobile. Esso sfrutta una fonte UV in grado di ionizzare

tutti i gas aventi un potenziale di ionizzazione minore della sorgente; questo permette di evitare la rivelazione di sostanze presenti in abbondanza nell'aria, come l'ossigeno e l'azoto. Dunque, sono sistemi non selettivi, dal momento che la ionizzazione avviene in maniera indiscriminata, ma lo diventano applicando dei filtri selettivi verso alcuni componenti. Questa tecnologia può essere applicata sia a piattaforme mobili sia stazionarie. Il costo del sensore si aggira attorno ai \$250, sorgente inclusa.

La classe dei sensori ottici è sicuramente molto valida dal momento che possiede la selettività più alta tra tutti i dispositivi. Un vantaggio molto importante di questo tipo di sensori è la possibilità di rilevamento da remoto. Molto utilizzata è la spettroscopia IR: l'analita viene eccitato dalla radiazione e si ottiene uno spettro IR univoco per ogni composto. Tuttavia, essendo essenzialmente un sensore di calore, la risposta viene molto influenzata dalle fluttuazioni di temperatura nell'ambiente. Lo sviluppo recente di tale metodo ha portato all'introduzione della spettrometria infrarossa a trasformata di Fourier (FTIR), già impiegata a livello industriale per rivelare le perdite di gas, in grado di rivelare quasi tutti i componenti emessi. Il costo per questo tipo di sensori raggiunge i \$60000 per l'intera unità [4].

Altra tecnica promettente è la spettrometria a mobilità ionica (IMS). Essa permette di analizzare la composizione di una miscela gassosa, inclusi i gas interessanti come ammoniaca, cloruro di idrogeno, ioduro di idrogeno, iodio, fosfina, anidride acetica, esano, metilammina e tanti altri. Presenta bassi limiti di rivelabilità, tempi di risposta attorno ai 10 secondi e buona selettività. Tuttavia, il sensore a ionizzazione è costoso (tra i \$10000 e i \$50000) e di dimensioni relativamente grandi (36cm x 11cm x 13cm).

In conclusione, nessun sensore da solo risulta sufficiente per un'analisi completa: è essenziale, quindi, costruire un apparato eterogeneo che comprenda più sensori [4].

Capitolo 3- BONIFICA DEI LABORATORI CLANDESTINI

3.1 Procedure di bonifica dei laboratori clandestini

La bonifica di laboratori clandestini consiste nell'insieme delle operazioni di decontaminazione e risanamento di ambienti adibiti a luoghi di produzione o consumo di stupefacenti, che permette la loro riconversione in luoghi vivibili in sicurezza. La procedura di decontaminazione di un certo spazio deve essere scelta in maniera accurata, valutando anche i rischi derivanti dall'interazione dei prodotti per la pulizia con le sostanze presenti.

In Nuova Zelanda, il Ministro della Salute ha emanato nel 2010 delle linee guida specifiche per la bonifica dei laboratori clandestini di metamfetamina (*Guidelines for the Remediation of Clandestine Methamphetamine Laboratory Sites*). All'interno di questo protocollo viene inizialmente

imposto un limite generale di decontaminazione da rispettare pari a $0.5\mu\text{g}/100\text{cm}^2$. Nel 2016, sono stati distinti i limiti riguardanti i siti di solo consumo dello stupefacente, fissati a $1.5\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ e $2.0\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ rispettivamente per gli ambienti ricoperti e non da moquette. Nel 2017 le soglie sono state aumentate e distinte in base al livello di esposizione, mentre è stata eliminata la distinzione tra luoghi di consumo e di produzione: $1.5\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ per le aree di produzione o consumo più intensivi e $3.8\mu\text{g}/100\text{cm}^2$ per le altre zone^[8]. Dopo la crisi immobiliare generata dai costi elevati delle operazioni di bonifica, per promuovere la ripresa della compravendita di abitazioni, nel 2018 le misure adottate negli anni precedenti sono state imprudentemente allentate: la soglia limite di sicurezza sufficiente per garantire un ambiente sano, nelle aree in cui la metamfetamina fosse stata solo consumata, è stata aumentata a $15\mu\text{g}/100\text{cm}^2$. Inoltre, secondo questa revisione, i test divengono obbligatori solo in caso di fondato sospetto di produzione della sostanza in una data area; tale distinzione, tuttavia, spesso non è accertabile, dal momento che recenti studi hanno dimostrato che la mera presenza di alcuni precursori, utilizzati per la produzione della sostanza stupefacente, sui campioni repertati negli ambienti, non è sufficiente a dimostrare che in quel luogo la metamfetamina sia stata prodotta e non solo consumata. D'altro canto, anche se i valori rivelati risultassero inferiori ai $15\mu\text{g}/100\text{cm}^2$, ciò non precluderebbe che in quel luogo la sostanza possa essere stata prodotta in passato^[8].

Le operazioni di bonifica risultano spesso molto costose e gli importi vengono calcolati, in molti casi, in base ai risultati delle analisi condotte, non alla metratura dell'abitazione. Housing New Zealand Corporation ha stimato che nel 2010 i costi di decontaminazione di un ambiente variavano tra i 5000 e gli 80000 dollari neozelandesi, mentre negli Stati Uniti tra i 5000 e i 50000 dollari americani^[8]. In molti casi si è proceduto con la demolizione diretta della struttura, più conveniente dal punto di vista economico^[1].

Non esiste attualmente un protocollo univoco che guidi le operazioni di bonifica per i laboratori clandestini di metamfetamina. Sono stati imposti, tuttavia, anche in alcuni Stati degli USA, dei valori limite che devono essere rispettati di concentrazione di stupefacente rivelata sulle superfici tramite il metodo NIOSH 9111^[9]. Esistono anche delle linee guida generali e considerazioni avanzate su prodotti per la pulizia più o meno adatti alla decontaminazione. Tuttavia, è evidente il vuoto normativo riguardo alle operazioni di bonifica, il cui corretto svolgimento risulta fondamentale per il risanamento delle abitazioni. Le uniche strategie di bonifica, più o meno efficaci, sono nate dall'azione volontaria di alcuni operatori del campo, ma non risultano disciplinate dalla giurisdizione locale. Nonostante tra queste emergano procedure più rigorose, che per esempio impongono di ripetere più volte le operazioni di pulizia fino a che non si raggiungono dei valori di contaminazione al di sotto delle soglie imposte dalle norme vigenti, altrettante affermano che è sufficiente eseguire

accuratamente quanto riportato, senza iterare il campionamento finale per l'accertamento della corretta decontaminazione. Peraltro, molte guide indicano prodotti per la pulizia non adatti allo scopo; studi recenti hanno dimostrato che un semplice lavaggio con acqua e detersivi molte volte non risulta sufficiente ad evitare una successiva riesposizione alla metamfetamina ^[8].

Per quanto riguarda il campionamento di verifica successivo alla bonifica, il potere decisionale incombe sull'operatore e sulla sua esperienza nel campo: non esiste consenso riguardo al minimo numero di campioni rappresentativi che debbano essere raccolti per la verifica dell'avvenuta decontaminazione. Molte linee guida non differenziano nemmeno le modalità di campionamento su superfici aventi composizioni diverse, pur essendo noto che quelle più porose, come quelle in legno, trattengono una maggiore quantità di sostanza rispetto a superfici più lisce, come quelle metalliche^[1]. Inoltre, un campionamento limitato alle sole superfici esposte non è sicuramente rappresentativo della contaminazione totale dell'ambiente, dal momento che si trascura la metamfetamina presente libera nell'aria come particolato ed adsorbita sulle superfici meno accessibili.

3.2 Valutazione sull'efficacia di alcuni prodotti per la pulizia e la loro interazione con la metamfetamina

Varie linee guida riportano l'uso di detersivi commerciali come l'Ultra Clorox Bleach[®] (contenente ipoclorito di sodio) e il Simple Green[®] (un detersivo multiuso a base di tensioattivi anionici e carbonato di sodio). Uno studio condotto nel 2012 da Serrano et al.^[8] affermava che dopo la prima applicazione del detersivo Simple Green[®], veniva rimossa il 100% della metamfetamina, su una superficie non porosa, e l'81% su una superficie di compensato verniciato. Confrontato con il detersivo a base di ipoclorito, esso risultava più efficace nella rimozione.

Studi più recenti sul meccanismo di azione dei detersivi sopraccitati, hanno tuttavia portato alla luce l'inefficacia e la pericolosità dell'impiego sia di prodotti sbiancanti a base di cloro, sia contenenti tensioattivi anionici. Nakayama ha identificato il prodotto di reazione tra la metamfetamina e l'ipoclorito di sodio contenuto nella candeggina, ovvero l'N-cloro-metamfetamina^[8]. Pham et al. hanno analizzato l'interazione tra la candeggina e l'MDMA presente nelle urine di un consumatore ed è emersa la presenza del composto N-cloro sostituito^[8]. Si è notato che tale prodotto, a temperatura ambiente, retrocedeva a MDMA spontaneamente, tramite un processo di dechlorazione. Dal momento che l'MDMA e la metamfetamina presentano proprietà chimico-fisiche molto simili (la prima è il metilenediossi- derivato della seconda), si suppone che quest'ultima, in forma N-cloro, subisca lo stesso processo di dechlorazione dell'MDMA e ritorni alla forma originaria. Dunque, l'azione di un detersivo come la candeggina si rivela poco efficace per la bonifica, dal momento che non provoca la decomposizione della metamfetamina, ma solo la sua temporanea clorazione. Inoltre, essendo un

detergente basico, la metamfetamina sottoforma di sale viene convertita nella forma base più volatile, avente una tensione di vapore di 0.163mmHg^[1], provocando la sua dispersione ulteriore nell'aria. Per quanto riguarda invece i prodotti contenenti tensioattivi solfonati ed etossilati, come il Simple Green[®], essi non vanno a decomporre la metamfetamina ma facilitano il suo passaggio in fase acquosa durante la pulizia; dunque, è necessario smaltire le acque raccolte in maniera corretta, altrimenti si rischia di reintrodurre nell'ambiente lo stupefacente non decomposto^[8].

Più sicuri ed efficaci si sono rivelati i detergenti a base di perossido di idrogeno o percarbonato di sodio, dal momento che risultano meno tossici e non rilasciano gas nocivi a contatto con altri detergenti. Un esempio è il Crystal Clean[®], a base di tensioattivi cationici e perossido di idrogeno. I tensioattivi cationici risultano fondamentali dal momento che coadiuvano l'azione del perossido. Essi vanno a formare delle micelle all'interno della schiuma del detergente; l'ambiente alcalino tamponato del detergente permette la conversione della metamfetamina nella forma base più volatile che migra all'interno della micella e viene degradata dalle specie radicaliche ossidanti (ROS) derivanti dalla decomposizione del perossido di idrogeno, riportate in figura 9.

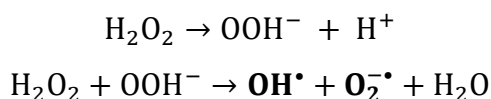


Figura 9: reazione di decomposizione del perossido di idrogeno a formare specie radicaliche ossidanti^[8]

Owens ha stimato un'efficacia, da parte di questo prodotto di pulizia, dall'82 al 93% su vari tipi di superfici^[8]. I prodotti contenenti acqua ossigenata risultano, dunque, molto efficaci e non sono stati ad oggi rilevati sottoprodotti di ossidazione della metamfetamina nocivi per la salute. Ulteriori studi hanno inoltre evidenziato che l'utilizzo del perossido di idrogeno, alle concentrazioni contenute nei detergenti, non danneggia le superfici sulle quali viene applicato^[8].

La detersione liquida delle superfici è però solo una parte del lavoro di bonifica; sono necessari detergenti nebulizzati o in fase gas per permeare in maniera più efficace anche negli spazi più angusti di un'ambiente. Ad oggi, pochi studi in letteratura si sono occupati dell'interazione tra la metamfetamina e i detergenti ossidanti in fase gassosa. Alcune ricerche si sono focalizzate sulla reazione eterogenea tra queste sostanze in fase gas e la metamfetamina adsorbita sulle superfici, in particolare sull'azione dell'ozono, già presente naturalmente nell'aria. L'ozono si è già rivelato efficace per quanto riguarda la disinfezione in ambito alimentare e dell'igiene pubblica, nonché come fungicida nei terreni. Test di esposizione all'ozono della metamfetamina in forma base, condotti da Rindelaub e Miskelly, hanno rivelato solo il 3% della metamfetamina residua dopo 12 minuti di trattamento (campioni analizzati tramite GC-MS)^[8]. Dunque, la fumigazione dell'ozono in un ambiente contaminato risulta sicuramente un metodo efficace per la bonifica. Studi condotti nel 2020 da Shi e McCurry, hanno cercato di identificare i prodotti formati dall'ozonolisi della metamfetamina.

Subito, si va a formare il nitrometano che, si suppone, possa reagire facilmente con il cloro presente nell'aria di un laboratorio clandestino, derivante dall'impiego, durante la produzione dello stupefacente, di solventi come il cloruro di idrogeno; si va a formare il tricloronitrometano, anche conosciuto come cloropicrina, un gas tossico noto per essere stato impiegato durante la Prima Guerra Mondiale^[8].

Forester ha condotto degli studi riguardo alla decomposizione ossidativa della metamfetamina in fase gas da parte dell'ozono e del radicale ossidrilico OH^{*}. Tale radicale si origina dalla fotolisi di vari gas presenti nell'atmosfera, quali ozono, formaldeide, acido nitroso e alcheni. Emergono, dalle rivelazioni, principalmente il P2P, un precursore impiegato nella produzione della metamfetamina, e la benzaldeide come principali prodotti dell'interazione tra ozono e radicale ossidrilico e lo stupefacente^[8]. Nonostante l'impiego dell'ozono risulti promettente per la decontaminazione, è necessario, dunque, procedere con ulteriori studi sul meccanismo di azione.

3.3 La spettrometria a mobilità ionica (IMS) come metodo per valutare la corretta bonifica

La spettrometria a mobilità ionica (IMS) (figura 10) è una tecnica ampiamente diffusa per la verifica della decontaminazione nei laboratori clandestini, dal momento che permette un'analisi rapida ed accurata. I campioni possono essere raccolti tramite aspirazione dell'aria ("sniffing") o tramite l'uso di un solvente organico, come il metanolo. Essi devono essere, in ogni caso, inviati ad un laboratorio per l'analisi attraverso metodi consolidati (come LC-MS secondo il protocollo NIOSH 9111), per la conferma dei risultati ottenuti sul luogo. Tale tecnica viene sfruttata soprattutto in loco, grazie alla sua rapidità di risposta, per verificare nell'immediato se le operazioni di bonifica effettuate sono sufficienti o se risulta necessario ripeterle^[1].

La tecnica sfrutta una sorgente di ionizzazione soft, ovvero una fonte di particelle β , come il ^{63}Ni . Gli ioni generati, spesso sotto forma di cluster, passano all'interno di un cosiddetto tubo di deriva (drift tube), immerso in un campo elettrico costante che li accelera verso un elettrodo collettore. All'interno del tubo viene fatto fluire un gas controcorrente (drift gas) al fine di eliminare le

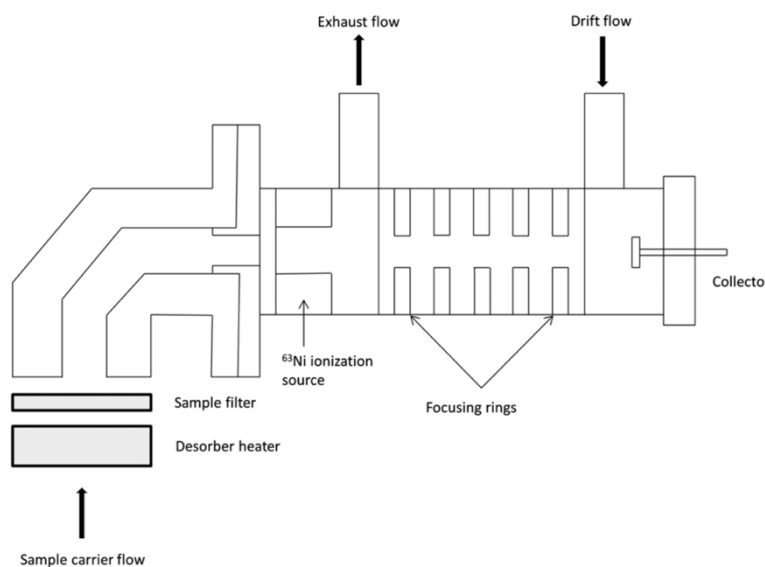


Figura 10: Struttura di uno strumento IMS^[13]

specie neutre. Successivamente, gli ioni vengono separati in base al loro rapporto m/z: quelli più pesanti si muoveranno più lentamente e raggiungeranno il rivelatore più tardi rispetto a quelli più leggeri. Dall'analisi, si ottiene un grafico che riporta le misure di corrente (o di potenziale se quest'ultima viene scaricata su una resistenza) contro il tempo di deriva (drift time, solitamente nell'ordine dei millisecondi)^[1].

Lo strumento possiede una specifica modalità di funzionamento "Narcotics" (si fa riferimento al modello Sabre™ 4000), che viene utilizzata per l'analisi degli stupefacenti, la quale sfrutta la nicotinamide (NTA) come drift gas. Quest'ultima funge sia da calibrante sia da reagente, dal momento che trasferisce un protone alla molecola di metamfetamina^[1]:



Figura 11: Reazione tra NTA e metamfetamina all'interno dell'IMS^[13]

Uno studio condotto da McCall et al.^[1] del 2012 ha riportato un esempio di utilizzo dell'IMS in questo campo, raccogliendo dei campioni seguendo la procedura NIOSH 9111. In questo caso, si era usato come prodotto di pulizia il Simple Green®, dal momento che al tempo non erano ancora stati condotti degli studi riguardo alla sua interazione con la metamfetamina. Per prima cosa è stato eseguito un bianco con la NTA (picco a 11.708 ms). Per il riconoscimento dei picchi nella miscela detergente-metamfetamina, sono state eseguite due corse, una con la sola metamfetamina standard (picco a 12.868 ms) e una con il solo Simple Green® (picco a 12.302

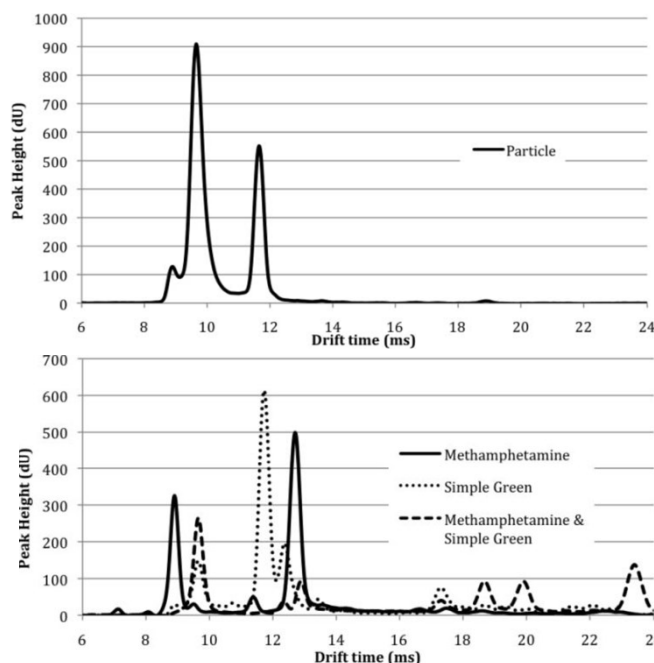


Figura 12: In alto, spettro IMS del bianco, contenente solo NTA. In basso, spettro IMS riportante i reagenti singoli e lo spettro totale (metamfetamina + Simple Green®)^[1].

ms). In figura 12 (in basso) vengono riportati gli spettri dei campioni raccolti: si ritrovano entrambi i picchi della metamfetamina e del detergente, con intensità differenti, ma anche alcuni oltre i 16 ms, probabilmente derivanti dai prodotti di reazione tra la metamfetamina e il Simple Green®. Da questi risultati si intende che già nel 2012 si ipotizzava l'esistenza di composti originati dall'interazione tra i due^[1].

4 - Conclusioni

In conclusione, risulta evidente come il disciplinamento in tema di contaminazione degli ambienti da metamfetamina, si sia fermato alle operazioni di campionamento e di analisi, mentre poco è stato normato per quanto riguarda le fondamentali procedure di bonifica, con le quali si permette l'effettivo recupero di tali siti. Seppur siano stati condotti studi sulle tecniche di decontaminazione e sulla verifica della corretta bonifica di tali spazi, ancora oggi ci si deve accontentare di linee guida spesso superficiali. Le conseguenze di tali vuoti normativi si sono riversate, in particolare, sulla salute delle fasce demografiche meno abbienti, rappresentate, in parte, da coloro che occupano le case popolari, nelle quali spesso i test preventivi non vengono condotti e, di conseguenza, nemmeno le operazioni di decontaminazione. D'altro canto, non sono ancora stati imposti dei veri e propri obblighi che disciplinino in tal senso, né stanziati dei sostegni economici al fine di sopperire alle spese.

Oltre alle fondamentali campagne di sensibilizzazione sull'abuso di sostanze stupefacenti, risulta pertanto indispensabile procedere col disciplinare le operazioni di decontaminazione, dal momento che anch'esse contribuiscono alla prevenzione, e finanziare la ricerca di prodotti per la pulizia più sicuri ed efficaci.

Infine, le attività di ricerca risultano fondamentali per prevenire fenomeni di questo tipo: procedendo con la progettazione di sistemi di rilevamento più utili per l'investigazione proattiva, è possibile identificare i laboratori clandestini più rapidamente e rallentare sensibilmente la loro diffusione.

Bibliografia

- [1]: McCall, H.; Moran, J.; Yeager, B.; Bell, S. Ion Mobility Spectrometry as a Tool in Evaluating the Efficacy of Cleaning Protocol for Clandestine Methamphetamine Laboratory Remediation. *J. Occup. Environ. Hyg.*, **2013**, 10(1), 26-35.
<https://doi.org/10.1080/15459624.2012.739954>
- [2]: Dobšíková, K.; Michal, P.; Spálovská, D.; Kuchar, M.; Paškanová, N.; Jurok, R.; Kapitán, J.; Setnička, V. Conformational analysis of amphetamine and methamphetamine: a comprehensive approach by vibrational and chiroptical spectroscopy. *Analyst*, **2023**, 148, 1337-1348.
<https://doi.org/10.1039/D2AN02014A>
- [3]: Mendelson, J.E.; McGlothlin, D.; Harris, D.S.; Foster, E.; Everhart, T.; Jacob III, P.; Jones, R.T. The Clinical Pharmacology of Intranasal l-Methamphetamine. *BMC clinical pharmacology*, **2008**, 8, 4-12.
<https://doi.org/10.1186/14726904-8-4>
- [4]: Man, G.; Stoeber, B.; Walus, K. An assessment of sensing technologies for the detection of clandestine methamphetamine drug laboratories. *Forensic Science International*, **2009**, 189, 1-13.
<https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2009.03.023>
- [5]: Bogun, B.; McKinnel, M.; Russell, M.; Watson, J.; Mayo, E.; Marr, B.; Larsen, A.; Craig J. Trends of clandestine laboratories manufacturing methamphetamine in New Zealand between 2009-2021: Evolution, enforcement, legislative, and COVID-19 effects. *Journal of Forensic Sciences*, **2023**, 68, 66-74.
<https://doi.org/10.1111/1556-4029.15157>
- [6]: *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana*. Decreto del Ministero della Salute del 28 luglio 2020: www.gazzettaufficiale.it/eli/id/2020/08/11/20A04285/sg
Ultimo accesso: 27.07.2023
- [7]: Dispense di lezione del corso di Chimica forense tenuto dal prof. Valerio Causin (Dipartimento di Scienze Chimiche di Padova).
- [8]: Mayer, A.; Miskelly, G. A review on the current methods of methamphetamine remediation, their limitations, and chemical degradation techniques that have been investigated. *Forensic Chemistry*, **2022**, 27, 100399.
<https://doi.org/10.1016/j.forc.2022.100399>
- [9]: NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) 5th edition, metodo 9111: *METHAMPHETAMINE on Wipes by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry*, rev. 1.1.1 del 17 ottobre 2011.
<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/9111.pdf>
Ultimo accesso: 03.08.2023
- [10]: <https://methtestingkit.com.au>
Ultimo accesso: 04.08.2023
- [11]: Holler, J.F.; Skoog D.A.; Crouch, S.R. *Chimica analitica strumentale*. Edises, Napoli (2009).
- [12]: Russell, M.; Salomé, N.; Mayo, E.; Chappell, A. Deposition of methamphetamine residues produced by simulated smoking. *Forensic Science International*, **2022**, 338, 111407.
<https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2022.111407>
- [13]: Moran, J.; McCall, H.; Yeager, B.; Bell, S. Characterization and validation of ion mobility spectrometry in methamphetamine clandestine laboratory remediation. *Talanta*, **2012**, 100, 196-206.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2012.08.030>