

NMR SULLA SCENA DEL CRIMINE, NMR-DAY GIDRM

Valerio Causin¹, Stefano Mammi^{1,2}

¹Dipartimento di Scienze Chimiche
Università di Padova

²Vicepresidente del GIDRM

Lo scopo dell'evento, svoltosi lo scorso 29 febbraio a Padova, è stato discutere applicazioni correnti o possibili della risonanza magnetica nucleare in ambito forense. Gli interventi hanno presentato casi aneddotici riguardanti stupefacenti, caratterizzazione di reperti giudiziari, classificazione merceologica in ambito tributario e altre situazioni nelle quali l'NMR può essere di aiuto.



Prosegue con successo l'iniziativa del GIDRM (Gruppo Italiano Discussione Risonanze Magnetiche) di organizzare giornate di studio tematiche, dedicate all'approfondimento di argomenti specifici nell'ambito NMR o fortemente multidisciplinari. Queste giornate hanno lo scopo di far conoscere le potenzialità dell'approccio NMR per la risoluzione di problemi anche in campi dove questa tecnica non è comunemente impiegata.

Il primo NMR-Day GIDRM di quest'anno, intitolato "NMR sulla scena del crimine", è stato dedicato ad un tema insolito, che ha avvicinato NMR-isti e forze dell'ordine, avvocati e chimici professionisti. L'idea è nata presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova, dove gli autori si occupano rispettivamente di chimica forense e di NMR.

Dopo un saluto del Direttore del Dipartimento di Scienze Chimiche, Prof. Michele Maggini, ed una presentazione del GIDRM da parte della Presidentessa Henriette Molinari, sono iniziati i lavori. Ad inizio giornata sono stati presentati i "problemi" solitamente incontrati in ambito forense quando si tratta di caratterizzare reperti, merci, e campioni in generale molto diversi e che necessitano analisi di vario genere. Così, nella relazione del Cap. Giuseppe Guzzini, del SIS dell'Arma dei Carabinieri di Verona (tenuta in sua vece da Valerio Causin a causa di impegni investigativi sopraggiunti all'ultimo momento) sono stati illustrati gli scenari più comuni dove un chimico forense si trova ad agire, ossia nella caratterizzazione di sostanze stupefacenti, di sostanze infiammabili ed esplosive e nelle analisi merceologiche. Questo primo intervento si è focalizzato sull'applicazione della chimica alla giustizia penale, ma il secondo contributo, dell'Avv. Piero Bellante del foro di Verona, ha chiarito la sua importanza anche in ambito civile. In particolare, l'Avv. Bellante ha descritto, con una serie di casi reali, il ruolo sempre più centrale della chimica forense nella risoluzione di contenziosi doganali e tributari.

La mattinata, dedicata ad inquadrare le principali problematiche che si possono incontrare in ambito forense, è stata chiusa da Valerio Causin (Università di Padova). L'argomento è stato in questo caso lo studio dei polimeri che vengono ritrovati sulla scena del crimine. Il potenziale informativo di questi reperti è spesso ignorato dagli inquirenti, in quanto vengono percepiti come oggetti troppo comuni per condurre all'identificazione del colpevole di un delitto. Tuttavia, lo sviluppo di opportuni metodi di caratterizzazione permette di circoscrivere con molta precisione l'oggetto che può aver lasciato sulla scena del



crimine una determinata traccia. Ciò può essere sfruttato in chiave investigativa, dando utili indizi sulla dinamica dell'atto criminoso, o in fase processuale, per verificare quale, tra le ricostruzioni della difesa e dell'accusa, sia la più aderente alla realtà.

La giornata è proseguita con una serie di interventi che hanno descritto come l'NMR può essere di aiuto nella soluzione dei problemi precedentemente presentati. Le diverse relazioni hanno mostrato la versatilità dell'NMR, che spazia dalle applicazioni in alta risoluzione allo stato liquido a quelle in stato solido, sia ad alto che a basso campo, e propone soluzioni anche poco convenzionali che però, sviluppate opportunamente, potrebbero essere di grande aiuto in casi specifici.

Fabiano Reniero, del JRC dell'EU di Ispra, nel suo intervento "NMR nella caratterizzazione di nuove sostanze psicoattive per i laboratori doganali e forensi", ha sottolineato l'importanza dell'NMR nella caratterizzazione di nuove sostanze psicoattive (NPS) che, in numero sempre maggiore, vengono confiscate dalle forze dell'ordine. Cannabinoidi e catinoni sintetici sono le principali classi chimiche cui appartengono gli NPS che si affacciano sul mercato. Il fenomeno è vasto ed in crescita. Ad esempio, nel 2014 sono state riportate ben 101 NPS. La conseguenza è un enorme lavoro di identificazione e di analisi, in gran parte possibile grazie all'NMR. Infatti, molte sostanze note sono identificabili utilizzando metodologie GC-MS, le quali però falliscono nella caratterizzazione di isomeri posizionali. L'NMR diventa indispensabile nell'identificazione di sostanze completamente nuove e di enorme utilità per l'analisi quantitativa della purezza delle sostanze confiscate e per l'analisi di miscele complesse quali prodotti "di erboristeria".

Anche Antonio Randazzo (Università di Napoli "Federico II") ha parlato di NMR ad alta risoluzione ed ha mostrato come la sua applicazione, unitamente a tecniche di MS consenta l'identificazione di NPS. Randazzo



ha anche descritto uno studio nel quale l'uso di spettri NMR quali fingerprint di campioni di cocaina possono essere utilizzati mediante analisi statistica per determinare l'origine e le vie di commercio, facilitando il lavoro dell'investigatore e del giudice nel collegare diverse partite di droga sequestrata. Questo è possibile per la presenza nello spettro di segnali derivanti sia da sostanze usate dagli spacciatori per tagliare la droga, sia di componenti minoritarie originariamente presenti nelle foglie di coca e caratteristiche della varietà botanica, del cultivar e di differenti pratiche agronomiche e di raffinazione del principio attivo.

Michele Mauri (Università di Milano-Bicocca) ha illustrato alcune applicazioni dell'NMR a basso campo per la caratterizzazione di polimeri di interesse forense. Mauri si è occupato di guanti in lattice. I criminali li usano per evitare di lasciare impronte digitali, ma poi spesso se ne liberano in seguito al compimento del delitto. L'analisi approfondita di questi reperti può fornire utili prove della presenza di un sospetto sulla scena del crimine. Altre tracce analizzate da Mauri sono i frammenti di schiuma poliuretanic, contenuta nelle

imbottiture di sedili, divani e poltrone. Tramite reperti come questi si può ricostruire la dinamica di un delitto o collocare una determinata persona in un determinato luogo, in virtù delle tracce materiali che egli porta su di sé. A corollario del suo intervento, Mauri ha descritto con chiarezza le basi teoriche dell'NMR a basso campo, fornendo una panoramica delle sue potenzialità nella caratterizzazione della morfologia e della microstruttura dei polimeri.

Claudia Napoli, di Bruker Italia, ha presentato un utilizzo dell'NMR finalizzato al controllo ed alla repressione di frodi alimentari. Il sistema messo a punto da Bruker sfrutta l'NMR ad alta risoluzione per il fingerprinting di vini. Il metodo, totalmente automatizzato, consente con una semplice preparazione del campione di ottenere una "fotografia" della completa composizione del vino, che viene poi confrontata con un database contenente più di 14.000 vini. Ciò consente di verificare se l'uvaggio indicato in etichetta corrisponde a quello con cui il vino è stato ottenuto. Il software permette in linea di principio di individuare la provenienza, il tipo di vitigno ed anche l'annata. I molti amanti del vino presenti nel pubblico hanno dato vita ad un'animata discussione al termine di questo intervento, confermando l'indubbio interesse dell'argomento.



È giunto poi il turno di Gianni Ferrante di Stelar, che ha esposto due stimolanti soluzioni a rilevanti problematiche. La prima riguardava lo sviluppo di una tecnologia capace di combattere il fenomeno dei farmaci contraffatti, intercettandoli, prima che raggiungano il paziente, in dogane e centri di smistamento postale. La ricerca illustrata è stata svolta nell'ambito del progetto europeo Conphirmer, del quale Stelar era partner. Grazie alla risonanza magnetica quadrupolare, o NQR, una tecnica molto simile alle tecniche NMR tradizionali ma che non necessita l'uso di alcun magnete, Ferrante ha dimostrato come fosse possibile analizzare una sostanza senza estrarla dal suo contenitore, ottenere un segnale di fingerprint

che può poi essere confrontato con un database per verificarne l'autenticità o meno. Il secondo argomento affrontato dal relatore è stato quello della determinazione dell'intervallo post-mortem tramite rilassometria Fast Field Cycling NMR. Questa tecnica consente di ottenere informazioni relative alle dinamiche e moti molecolari (sia rotazionali che diffusivi) in sostanze complesse solide o liquide. I risultati presentati, sebbene ancora ad uno stadio preliminare, hanno mostrato la potenzialità di questo approccio di cogliere, nel profilo NMRD di rilassamento del tessuto analizzato, i mutamenti molecolari e la formazione di nuovi metaboliti associati ai processi di decomposizione dei tessuti che si inducono dal momento della morte.

Ha chiuso la giornata l'intervento di Federico Rastrelli (Università di Padova) che ha illustrato l'uso di nanoparticelle d'oro ricoperte di monostrati diversi che possono stabilire specifiche interazioni idrofobiche, elettrostatiche o di coordinazione con diversi tipi di substrati, evidenziando il riconoscimento di questi ultimi con opportuni esperimenti NMR, come DOSY o STD, capaci di identificare molecole organiche in sistemi complessi. In particolare, questo innovativo approccio è stato applicato alla rivelazione di derivati delle amfetamine, chiudendo con uno sguardo proiettato al futuro il programma della giornata.

La giornata ha avuto un grande successo in termini di partecipazione, grazie alla curiosità suscitata dalle tematiche proposte ed alle conseguenti prospettive di collaborazioni fra spettroscopisti NMR ed esperti in ambito forense.