



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale in Scienze Chimiche per la conservazione e il restauro

—

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Tesi di Laurea

Analisi dei residui organici in frammenti di pipe del XIX secolo

Relatore

Chiar.ma Prof.ssa Elisabetta Zendri

Laureando

Riccardo Trazzi
Matricola 834433

Anno Accademico

2014 / 2015

Alla mia famiglia

INDICE

SCOPO	5
CAPITOLO I	
Introduzione	6
I.1 La guerra dell'oppio e l'imperialismo britannico.	6
I.2 India, Mauritius e l'oppio.	11
CAPITOLO II	
<i>Indentured laborers</i> : lo scavo presso l' <i>Immigration Depot</i> di Mauritius.	14
CAPITOLO III	
Materiali e cultura del fumo, Bihar e Mauritius nel XIX secolo.	23
Gli strumenti per il fumo: pipe e narghilè.	25
CAPITOLO IV	
Le droghe d'abuso	37
IV.1 Oppioidi (Morfina ed Eroina)	37
IV.2 Cannabinoidi (Hashish e Marijuana)	47
CAPITOLO V	
Parte sperimentale	55
V.1 I Campioni	55
V.2 Tecniche d'indagine utilizzate	57
V.2.1 Microscopia Ottica (MO)	58
V.2.2 Microscopia Elettronica a Scansione (SEM)	58
V.2.3 Gas Cromatografia/Spettrometria di Massa con rivelatore al Tempo di Volo (GC/MS - TOF)	59
V.2.4 Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR) e in Riflettanza Totale Attenuata (ATR)	62
V.2.5 Spettroscopia Raman	64

CAPITOLO VI

Risultati e discussioni	66
VI.1 Analisi al Microscopio ottico (MO)	66
VI.2 Analisi al Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)	69
VI.3 Analisi FTIR e FTIR in ATR	73
VI.4 Analisi GC/MS – TOF	85
VI.5 Analisi Raman	92
VI.6 Discussione dei risultati	94

CONCLUSIONI	96
--------------------------	----

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA	97
--	----

RINGRAZIAMENTI	102
-----------------------------	-----

APPENDICE [1]	104
----------------------------	-----

APPENDICE [2]	106
----------------------------	-----

SCOPO

Il lavoro di tesi è incentrato sullo studio di frammenti di pipe e narghilè in terracotta della fine del XIX secolo rinvenute in uno scavo archeologico, datato 2010, a Mauritius, in Africa.

In particolare la ricerca è volta allo studio dei residui organici presenti nei campioni e riconducibili alla possibile combustione di sostanze oppiacee o di altre droghe d'abuso. L'eventuale presenza di tali composti potrebbe chiarire numerosi dubbi relativi alla storia di Mauritius in correlazione alle vicende che l'hanno coinvolta nel traffico di *Indentured laborers* importati sull'isola e, presumibilmente, coinvolti nell'uso ed abuso di tali sostanze come forma di sollievo dai pesanti lavori cui erano costretti a sottoporsi e, anche, per piacere personale.

Dopo un'iniziale osservazione dei campioni mediante microscopia ottica e la successiva osservazione al microscopio elettronico a scansione (SEM), si è deciso di operare mediante l'utilizzo di tecniche analitiche specifiche, quali la Gas cromatografia accoppiata alla Spettrometria di massa con rivelatore al Tempo di volo (TOF), la Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR) e in modalità ATR e la Spettroscopia Raman.

La ricerca è stata condotta in collaborazione con il Reparto Investigazioni Scientifiche (RIS) dei Carabinieri di Parma e con la ditta DANI Instruments S.p.a. di Cologno Monzese.

CAPITOLO I

INTRODUZIONE

I.1 LE GUERRE DELL'OPPIO E L'IMPERIALISMO BRITANNICO

“Non conosco guerra più ingiusta di questa: finirà per coprire di vergogna senza fine il nostro Paese”. Così si espresse nel 1839, durante una movimentata seduta del Parlamento inglese, il giovane Tory William Gladstone, mentre l’Inghilterra si apprestava a dichiarare guerra alla Cina, afferma sempre Gladstone, per *“proteggere un infame traffico di contrabbando”*. Gladstone era un brillante oratore (diventerà più volte Primo Ministro del Regno), ma troppo forti erano gli interessi in gioco.

Prevalse la controparte, che accusava *“l’insopportabile presunzione dei cinesi”*, colpevoli di non voler stare alle regole – inglesi – degli scambi commerciali. Poco importa che il commercio in questione fosse quello di oppio, una droga che aveva ridotto allo stremo milioni di asiatici, ma che per più di sessanta anni fu la principale fonte di reddito dell’Impero britannico¹.



Fig.1: Scontro in mare tra inglesi e cinesi.

L’oppio in Cina era conosciuto già dal secondo millennio a.C. per le sue virtù terapeutiche: riduceva il dolore e la tosse, ma soprattutto curava la dissenteria, a cui i contadini erano molto esposti per le variazioni climatiche. Se l’uso era diffuso,

¹ <http://azioneprometeo.wordpress.com/2014/01/01/le-guerre-delloppio-e-limperialismo-britannico/>

non lo era l'abuso. La situazione cambiò quando, già nel '500, portoghesi e olandesi cominciarono a importare in Asia il tabacco poco prima scoperto in America, e insieme le pipe che le civiltà amerinde usavano per assumerlo. Fumare, ai cinesi, piacque da subito. Già alla fine del secolo Pechino era piena di botteghe di tabacco, al punto che, per frenare il dilagare della nuova moda, l'imperatore nel 1610 decise di vietare l'uso dell'esotica sostanza. Una volta redatta la legge, però, alcuni fumatori cominciarono a sostituire il tabacco con l'oppio, prodotto dell'antica tradizione, che non era percepito come nocivo e che nessuno si sognava di proibire. Purtroppo la nuova modalità di assunzione era ben diversa da gocce e tinture: via polmone gli alcaloidi presenti nella sostanza (la morfina in particolare) raggiungevano prima e meglio il circolo sanguigno, potenziando gli effetti euforizzanti. L'abuso e la dipendenza si diffusero così a macchia d'olio.

Ci vollero parecchi anni perché la corte di Pechino (dove peraltro tutti fumavano oppio) si rendesse conto che il fenomeno aveva raggiunto dimensioni preoccupanti. Nel 1729 l'imperatore Yongzheng si decise a intervenire, e vietò che l'oppio fosse venduto o fumato. Troppo tardi: gran parte della popolazione era ormai tossicodipendente, e della forma più grave di dipendenza (simile a quella da eroina, che peraltro è un oppiaceo) per l'organismo umano. Inoltre l'organizzazione sociale cinese era da tempo lacerata dalle continue tensioni tra gli eunuchi (che vivevano alla corte dell'imperatore) e i mandarini (i colti amministratori delle province periferiche). Questi ultimi spesso appoggiavano i tentativi di rivolta dei contadini per indebolire il potere centrale e godere di maggior autonomia. Per la stessa ragione non esitavano a chiudere un occhio sui traffici commerciali illeciti, o addirittura a incoraggiarli. Ad approfittarne furono soprattutto gli inglesi.

“Verso la fine del XVIII secolo l'immagine della Cina in Europa era quella di un Paese all'apice della sua prosperità e gloria” - osserva Guido Samarani, docente di Storia della Cina all'Università Cà Foscari di Venezia - “Si apprezzavano le capacità di governo — una specie di dispotismo illuminato — e si ammiravano le decorazioni, i giardini, gli oggetti, nonché la laboriosità dei suoi abitanti”². La tradizione confuciana era però ostile ai mercanti: si riteneva che i commerci favorissero i disordini e che promuovessero la pirateria, ragion per cui i dazi

² Informazioni ricavate da un incontro avuto con il prof. Guido Samarani, docente di Storia della Cina – Dip. di Studi sull'Asia e sull'Africa Mediterranea, Palazzo Vendramin, Università Cà Foscari (VE), 10 novembre 2015.

doganali erano altissimi. Inoltre gli stranieri erano tenuti a tributare onori e regali all'Imperatore, che per i cinesi era il figlio del Cielo con un mandato per governare sulla Terra.

Il Qing, la dinastia salita al potere dopo il suicidio dell'ultimo Ming (1644), avevano ulteriormente limitato i rapporti con l'estero, concedendo agli scambi il solo porto di Canton. I mercanti stranieri scalpitavano, ma quelli inglesi erano a dir poco furenti. La merce cinese, in patria, era infatti richiestissima. Oltre ai vasi di porcellana e agli indumenti di seta, c'era una bevanda locale di cui l'Inghilterra si era palesemente innamorata: il the.

Per bilanciare le importazioni, i mercanti tentarono di esportare prodotti europei, ma con scarsissimi risultati. L'unica merce che sembrava interessare al Celeste Impero erano i metalli preziosi. La conseguenza fu un'emorragia di oro e argento che dalle casse dell'Inghilterra entrava direttamente in quelle cinesi. Cosicché il governo inglese fece buon viso a cattivo gioco quando i loro mercanti puntarono tutto sull'oppio, l'unico commercio davvero fiorente.

Il tutto avvenne dunque alla luce del sole: alla fine del '700, un accordo tra Gran Bretagna, Francia e Portogallo aggiudicava alla prima, tramite l'*East India Company*, il monopolio dell'oppio del Bengala, dalla qualità particolarmente rinomata. La Compagnia delle Indie Orientali decise allora di incrementare la produzione di oppio in India per rivenderlo in Cina. Per aggirare i divieti, riforniva le navi dei contrabbandieri che, grazie alla complicità dei mandarini, introducevano l'oppio in Cina³.

Gli affari inglesi andarono da subito bene: in circa venti anni il numero di ceste d'oppio contrabbandate in Cina salì da circa 5.000 a oltre 40.000 all'anno.

"In Cina le quantità disponibili di oppio erano molto limitate e il costo molto alto per cui la diffusione restò a lungo contenuta. Fu dopo l'insediamento britannico in India che l'oppio divenne una merce sempre più disponibile e a costi accessibili" – osserva Samarani⁴. I metalli preziosi fecero così inversione di rotta, tornando alla Gran

³ <http://azioneprometeo.wordpress.com/2014/01/01/le-guerre-delloppio-e-limperialismo-britannico/>

⁴ Informazioni ricavate da un incontro avuto con il prof. Guido Samarani, docente di Storia della Cina – Dip. di Studi sull'Asia e sull'Africa Mediterranea, Palazzo Vendramin, Università Cà Foscari (VE), 10 novembre 2015.

Bretagna con gli interessi, mentre in Cina l'abuso prendeva le dimensioni dell'epidemia sociale.

Intanto in Europa le voci giravano. Mentre l'opinione pubblica attaccava l'atteggiamento ambiguo del governo britannico, questo non era intenzionato a rinunciare ai continui e sostanziosi proficui ricavati dalla vendita di oppio.

Come osserva Samarani "gli inglesi trovavano inaccettabile che la Cina rifiutasse di adeguarsi a un trend internazionale segnato dalla Libertà di commercio e dalla superiorità del Paese in cui la Rivoluzione industriale aveva avuto inizio"⁵. Alle critiche risposero, infatti, alimentando la propria immagine "civilizzatrice", ovvero imbarcando sulle navi che trasportavano l'oppio in Cina i missionari della Chiesa anglicana, con il nobile scopo di evangelizzare il Paese. Nel frattempo in Cina si creò una situazione d'indecisione: alcuni suggerivano di rendere lecito il commercio di oppio per poterlo tassare, altri di intensificare i divieti. Alla fine prevalse la seconda linea, e nel 1838 l'Imperatore Daoguang si affidò a un funzionario particolarmente inflessibile, il confuciano Lin Zexu, il quale come prima cosa inviò una lettera alla regina Vittoria. «Il tema su cui Lin faceva leva era etico-morale» spiega Samarani «scriveva, infatti: "Mi è stato detto che avete proibito l'oppio nel vostro Paese e ciò indica senza dubbio che conoscete i danni che esso arreca. Non volete che l'oppio arrechi danno al vostro Paese ma scegliete di arrecare danno ad altri paesi come la Cina. Perché?"». Non è chiaro se la lettera arrivò mai a destinazione o venne requisita prima di raggiungere i lidi britannici, certo è che la sovrana che passerà alla Storia come moralmente irreprensibile non mosse un dito.

Intanto, in mancanza di risposta, Lin Zexu, di fronte alle continue violazioni degli accordi, ordinò che fossero confiscate tutte le casse di oppio in mano ai mercanti britannici. Ne furono raccolte più di 20.000 e in tre settimane le fece distruggere tutte: ogni balla fu fatta a pezzi e buttata in acqua mescolata con calce e sale, diventando fanghiglia liquida irrecuperabile.

Mentre Lin componeva un'ode per scusarsi con il mare, la Compagnia delle Indie, che voleva essere risarcita dell'immensa perdita, reclamava l'intervento del governo britannico. Così, dopo l'animata discussione parlamentare di cui si è già detto in

⁵ Informazioni ricavate da un incontro avuto con il prof. Guido Samarani, docente di Storia della Cina – Dip. di Studi sull'Asia e sull'Africa Mediterranea, Palazzo Vendramin, Università Cà Foscari (VE), 10 novembre 2015.

precedenza, gli inglesi optarono per reagire con durezza all'ingerenza cinese. Ufficialmente il motivo per aprire le ostilità non riguardava il traffico d'oppio, in cui il Regno Unito non poteva ammettere di essere coinvolto, ma il pretesto fu l'arresto arbitrario di alcuni cittadini inglesi. Per questo motivo nel giugno del 1840 il contingente militare britannico, armato di moschetti moderni e cannoni, giunse in Cina.

La guerra durò pochissimo: le truppe europee erano militarmente superiori ed ebbero rapidamente il sopravvento.

Nel 1842 l'Imperatore cinese fu così obbligato a firmare l'umiliante trattato di Nanchino: la Cina era tenuta a risarcire la Gran Bretagna, a diminuire i dazi doganali favorendo i prodotti britannici ad aprire nuovi porti al commercio con l'Occidente e a concedere la città di Hong Kong, città destinata a diventare il nuovo centro del traffico d'oppio, stimando a metà '800 circa più di dieci milioni di fumatori.

La corte imperiale cinese, che esitava a riconoscere la superiorità britannica, rifiutò più volte di accogliere gli ambasciatori stranieri e si oppose alle clausole. Il nuovo *casus belli* si verificò nell'ottobre del 1856: le autorità cinesi sequestrarono la *Arrow*, una nave pirata che però si era affrettata per tempo a issare la bandiera inglese.

Il console britannico a Hong Kong ordinò l'immediato rilascio dell'equipaggio e le scuse formali per l'offesa al vessillo. I marinai furono rilasciati, ma le scuse non arrivarono, e quindi i cinesi furono nuovamente attaccati con il bombardamento di Canton.

Era di nuovo guerra, e stavolta l'Inghilterra combatteva insieme alla Francia: la superiorità europea fu dunque ancora più eclatante. I nuovi negoziati tra Cina, Gran Bretagna e Francia, a cui poi si aggiunsero Stati Uniti e Russia, portarono ai *Trattati di Tient-sin (1858)* e successivamente a quello di *Pechino (1860)* che si rivelarono per la Cina ancor più penalizzanti: oltre a una pesante indennità, il Celeste Impero doveva garantire alle potenze straniere un maggior numero di concessioni, il controllo su miniere e ferrovie, il libero accesso alla rete fluviale e un'apertura maggiore ai missionari; doveva inoltre aprire agli occidentali dieci nuovi porti e mai più opporsi ai diplomatici stranieri in visita a Pechino. Iniziò letteralmente lo sfruttamento imperialista della Cina.

Mai come allora la popolazione cinese si compattò contro l'Occidente e contro quei documenti di accordo che furono battezzati "*trattati ineguali*": gli stranieri erano, ai loro occhi, barbari, dai tratti fisici comuni e strani e dalla sostanziale inferiorità intellettuale e morale⁶.

I.2 INDIA, MAURITIUS E L'OPPIO

Il legame che unisce l'isola di Mauritius all'oppio è dettato dal fatto che, nel XIX secolo, essa partecipa alla grande stagione vittoriana dell'impresa commerciale dell'Oppio Indiano verso la Cina. Come si è già detto, l'Inghilterra possiede enormi fabbriche di oppio nell'area del Bengala.

La coltivazione dell'oppio e la sua trasformazione in pani per il commercio su larga scala nel corso del XIX secolo ha profondamente cambiato l'assetto delle produzioni agricole e gli equilibri sociali nella regione del Bengala. Nel sub-continente, oggi diviso tra India e Bangladesh, ha operato per lungo tempo la Compagnia delle Indie Orientali (*British East Indian Company*). Si tratta di un'impresa commerciale privata con la forma giuridica di una società per azioni.

La Compagnia agiva sin dal XVII secolo per nome della corona Inglese, approfittando di vantaggiosi contratti che, di fatto, le permettevano di raggiungere guadagni assai rilevanti controllando in maniera monopolistica una serie di produzioni e di commerci di cosiddette "*commodities*", ovvero beni indifferenziati, quali cotone, seta, tinture di indaco, sale, salnitro, the e, non da ultimo, oppio.

La compagnia controllava, attraverso un'azione di governo diretto sulle aree sotto il dominio britannico nel sud-est asiatico, le produzioni e le trasformazioni di tali prodotti, immettendole nel mercato internazionale con un prezzo fisso, ma vantaggioso alla stessa compagnia. I grandi guadagni, che hanno in gran parte contribuito alla fortuna dell'Impero Britannico, sono stati possibili grazie ad uno sfruttamento intenso delle risorse agricole e naturali delle regioni nell'area dell'Oceano Indiano. Per comprendere il ruolo politico ed economico della Compagnia, basta ricordare che attraverso i suoi azionisti all'inizio del XIX secolo controllava circa un quinto dell'intera popolazione mondiale, possedeva la più grande flotta mercantile privata, un potente esercito e immense proprietà agrarie⁷.

⁶ <http://azioneprometeo.wordpress.com/2014/01/01/le-guerre-delloppio-e-limperialismo-britannico/>

⁷ Si veda M. Jasanoff, *La compagnia delle Indie. La prima multinazionale*, Milano, 2012.

Particolarmente rilevante è l'impatto delle politiche coloniali di sfruttamento del territorio che tale economia di mercato ha provocato nelle aree rurali del Bengala. In Bihar, un vasto stato oggi nel nord dell'India nel bacino del Gange, in particolare, vaste aree coltivabili furono adibite alla produzione dei beni destinati all'esportazione.

La crescita delle coltivazioni di papavero da oppio nell'area dello stato del Bihar aveva provocato una serie di espropri di terreni di piccoli e medi proprietari che erano costretti a produrre una grande quantità di oppio, che veniva trasformato nell'unica fabbrica di proprietà della compagnia con sede a Patna.

Molti contadini si sono trovati nella condizione di dipendere completamente dalle politiche della compagnia, costretti ad emigrare regionalmente in funzione della domanda di manodopera che le nuove produzioni richiedevano. Con la chiusura della compagnia, e il passaggio dei suoi beni e delle sue proprietà alla corona d'Inghilterra alla metà del XIX secolo, le condizioni di vita di ampi settori della popolazione agraria divenne ancora più instabile.

Le successive guerre dell'oppio, infatti, ridefiniscono le modalità di distribuzione dei prodotti agricoli nel sud-est asiatico, e contribuiscono a creare un ampio numero di sottoproletariato agricolo, spesso in condizioni di grave povertà⁸.

Va ricordato, ai fini della presente ricerca, che nell'area del Bengala e del Bihar, dove si producevano le più importanti quantità di oppio, l'uso quotidiano degli oppiacei era una consuetudine. Come provato dai funzionari della *British Royal Commission on Opium* (fine del XIX secolo) il consumo di oppio era frequente in tutti gli strati della società e non era percepito come uno stigma, né localmente deplorato. I contadini coinvolti nella produzione di oppio erano, dunque, in gran parte anche consumatori⁹.

Molti di questi contadini furono trasportati - più o meno consapevolmente - a Mauritius e ai Caraibi per essere utilizzati come manodopera agricola a basso costo. Tale massiccia emigrazione (*Indian Diaspora*) si è svolta all'interno di quello che è stato definito "*The great experiment*" (Il grande esperimento), promosso dalla corona inglese nella seconda metà dell'800 per fornire ad alcune colonie specifiche manodopera principalmente per la coltivazione della canna da zucchero, negli anni

⁸ A. Kumar Bagchi, *Colonialism and Indian Economy*, New Delhi 2010.

⁹ F. Montessoro, *La merce dei sogni. L'oppio nella società e nell'economia dell'Asia Orientale*, Milano 1999.

immediatamente successivi a quando la stessa corona inglese aveva abolito la schiavitù. L'impossibilità di potere fare conto su nuovi schiavi, dunque, ha suggerito ai funzionari britannici di spostare ampie masse di poveri lavoratori, in aree del vasto impero coloniale dove necessitava il duro lavoro agricolo.

L'emigrazione, che possiamo definire quasi forzata – o per lo meno fortemente indotta – era finalizzata a reclutare personale come “*indenture laborers*” (servitù a contratto o servitù debitoria). Le condizioni di tali contratti era naturalmente molto limitanti, tanto che il sistema è stato definito dagli storici “*a new system of slavery*”¹⁰.

A Mauritius in pochi anni vengono spostati più di 500.000 *Indentured labourers*, provenienti soprattutto dal Bengala e, segnatamente, dal Bihar. Gli spostamenti erano fatti molto spesso dalle stesse navi inglesi che trasportano oppio in Cina. Dati documentari testimoniano che anche i marinai e la ciurma fumassero sostanze oppiacee, necessarie soprattutto per resistere a malaria e al caldo torrido¹¹.

Gli storici, di norma, tendono a sottovalutare il ruolo dell'oppio come sostanza piuttosto comune sia tra gli immigranti indiani, sia tra le marinerie del sud est asiatico di fine '800. Questo avviene poiché nel XX secolo si è imposta da una percezione altamente negativa dell'uso dell'oppio e, dunque, nel ricostruire la memoria storica degli antenati che sono emigrati a Mauritius si omette volontariamente il racconto relativo al ruolo delle sostanze stupefacenti nella vita di ogni giorno. Come si è già detto, infatti, l'oppio alla fine del XIX secolo in Bihar – e probabilmente anche tra gli immigrati a Mauritius, è una sostanza usata in modo quotidiano. Anche per questo motivo ci sembra decisivo utilizzare gli strumenti dell'archeologia e dell'archeometria per contribuire al tracciamento della storia dell'uso di sostanze additive nella formazione della moderna società capitalistica.

¹⁰ T. Hugh, *A new system of slavery; the export of Indian labour overseas, 1830-1920* (London, New York, published for the Institute of Race Relations by Oxford University Press, 1974).

R. B. Allen, *Slaves, freedmen, and indentured laborers in colonial Mauritius*, African studies series (Cambridge, UK ; New York: Cambridge University Press, 1999).

M. Carter, *Servants, sirdars, and settlers : Indians in Mauritius, 1834-1874* (Delhi ; New York: Oxford University Press, 1995).

¹¹ Informazioni ricavate da un incontro avuto con l'archeologo referente dello scavo a Mauritius, Dott. D. Calaon, Dept. of Anthropology, Stanford University (US) – Dip. Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Cà Foscari (VE), 22 settembre 2015.

CAPITOLO II

INDENTURE LABORERS: LO SCAVO PRESSO L'IMMIGRATION DEPOT DI MAURITIUS

Il progetto di scavo

Lo scopo del progetto di scavo era quello di ottenere una migliore comprensione dei precedenti usi della zona in cui è situato l'*Immigration Depot*.

Lo studio delle mappe antiche e dei disegni della zona di *Trou Fanfaron* nei secoli passati, permette agli archeologi di ritenere che un "vecchio molo" abbia avuto un uso intensivo come punto di sbarco per le persone e come luogo di rimessa per le navi.

Il *Port Slip*, come indicato in una mappa dal 1856, sembra essere una delle caratteristiche chiave di tutta la riorganizzazione del complesso sistema dell'immigrazione da parte del governo inglese.

L'obiettivo dello scavo archeologico è quello di definire il rapporto delle diverse aree: Port Slip, Hospital blocks, ingresso al deposito d'immigrazione, e comprendere gli usi delle singole parti.

Più in generale, lo scavo archeologico è anche un'occasione unica per avere una completa comprensione sulla storia di tutta la baia *Trou Fanfaron* e la zona di Port Louis.

L'indagine archeologica è stata direttamente connessa ai lavori di ristrutturazione del magazzino, dove sarà istituito il futuro *Beekrumsing Ramlallah Interpretation Centre* (BRIC). Esso sarà un innovativo centro multimediale per i visitatori, con lo scopo di raccontare la storia dei lavoratori a contratto e l'esperienza degli immigrati.¹²

L'Archeologia all' Apravasi Ghat

Tra novembre 2010 e gennaio 2011, è stato effettuato uno scavo archeologico nel magazzino in cui nascerà il *Centro di Interpretazione Beekrumsing Ramlallah* (BRIC).

Nel XIX secolo, il magazzino era collocato in prossimità del "blocco ospedaliero" vicino ai "capannoni degli immigrati" dell' *Immigration Depot* (Centro di Accoglienza degli Immigrati).

Lo scavo ha rappresentato un'eccezionale occasione per indagare lo sviluppo topografico e la cultura materiale di un'area chiave di Porto Louis, la capitale di

¹² D. Calaon, *BRIC10 Archaeological Excavation AGTF - Archaeological Excavation At BRIC site - November 2010 – January 2011*, Report, Apravasi Ghat Trust Fund - World Heritage Site, Mauritius.

Mauritius: si tratta della zona che collega il punto d'approdo dei lavoratori immigrati, *indentured laborers*, e l'*Aapravasi Ghat* (come si vede nelle mappe datate 1857) ovvero gli edifici che costituivano il centro di accoglienza e smistamento per i lavoratori provenienti dall'India e dal sud-est asiatico.

Qui gli *indentured laborers* erano schedati, fotografati, e sottoposti ad una visita medica prima di essere avviati presso i loro nuovi proprietari (o datori di lavoro) nei campi per la coltivazione della canna da zucchero.

L'indagine archeologica ha consentito di recuperare tracce degli ambienti e delle strutture in uso tra il 1834 e il 1920: queste erano le stesse strutture, presso la costa nell'area portuale, dove gli *indentured laborers* fecero i loro primi passi quando arrivarono a Mauritius.

Mezzo milione di persone è stato chiamato a lavorare nei terreni di proprietà dei coloni mauriziani e metà di loro, alla fine del contratto, si stabilirono sull'isola.

Le indagini sul loro primo punto di approdo, dunque, rivestono particolare importanza per la storia culturale di Mauritius e per la storia della diaspora Indiana del XIX secolo.

L'area scavata è all'interno del magazzino oggi divenuto Museo dedicato alla storia della *Indenture experience* (*Beekrumshim Ramlallah Interpretation Center*).

Tutta la zona è dal 2006 un sito UNESCO iscritto nella lista del patrimonio Internazionale globale, proprio per la sua importanza nella storia economica e sociale dell'oceano indiano.

Le aree indagate archeologicamente sono particolarmente importanti da un punto di vista simbolico, poiché sono state i primi luoghi visti dai futuri mauriziani.

La stratigrafia dello scavo archeologico ha permesso di comprendere meglio la storia dell'area portuale di fronte all' *Aapravasi Ghat* (fig. 2¹³).

¹³ D. Calaon, *BRIC10 Archaeological Excavation AGTF - Archaeological Excavation At BRIC site*, Report, Aapravasi Ghat Trust Fund - World Heritage Site, Mauritius, 2 November 2011, n°9.

D. Calaon, *BRIC10 Archaeological Excavation AGTF - Archaeological Excavation At BRIC site - November 2010 - January 2011*, Report, Aapravasi Ghat Trust Fund - World Heritage Site, Mauritius.



Fig.2: Lavori di scavo nel magazzino (a sx). Bric 10, *Aapravasi Ghat, Simplified Archaeological Maps*, Periodo 1, Fase 3, Warehouse, sugar storage(a dx).

Gli archeologi hanno potuto disporre di un punto di vista privilegiato attraverso l'indagine degli strati archeologici conservati sotto il pavimento del magazzino dandone una precisa cronologia, ricostruendo la sequenza delle attività che hanno preceduto e seguito la costruzione dell'*Immigration Depot*¹⁴.

Tre principali fasi archeologiche hanno caratterizzato la zona, la prima è collegata con la costruzione del primo molo della città, una struttura per l'attracco di grandi navi transoceaniche (ovvero una insenatura artificiale), risalente all'epoca francese, fatto costruire dal governatore De Tromelin tra il 1771 e il 1783; la seconda rappresenta la trasformazione del molo in un "Port Slip" (ovvero una struttura a scivolo, con rotaie e argano, che permetteva una veloce messa all'asciutto delle navi per poterle riparare) datata alla prima metà del XIX secolo; l'ultima fase corrisponde alla costruzione di un magazzino, utilizzato per stoccare lo zucchero destinato all'esportazione sulle stesse imbarcazioni che erano utilizzate per il trasporto degli *indentured laborers*.

¹⁴ D. Gojak and I. Stuart, *The Potential for the Archaeological Study of Clay Tobacco pipes from Australian Sites*, *Australasian Historical Archaeology*, Vol. 17, 1999, pp. 38-49.

Il molo francese (o bacino di sbarco) era rettangolare (35 metri di lunghezza per 15 metri di larghezza).

I lati erano costituiti da possenti mura fatte da blocchi ben squadrati: viste le sue dimensioni, è probabile che fosse stato utilizzato per ospitare medie e grandi navi.

Una fortunata mappa antica datata 1758 mostra la presenza di una foce di un torrente esattamente sotto la zona di scavo: il bacino è stato scavato sfruttando la depressione naturale creata dal corso d'acqua.

Il bacino era dotato di due scale in pietra, usate per accedere agli scafi per piccole riparazioni. Durante l'occupazione britannica, il bacino è stato riempito e trasformato in un *Port Slip*, o meglio, in una struttura più elaborata dotata di uno scivolo e di una rotaia che permette l'alaggio in secca degli scafi e, così, poterli riparare velocemente. Si tratta di una struttura conosciuta nel mondo anglosassone come "Patent Slip": permetteva di trasportare rapidamente la nave a riva, di calafatare (impermeabilizzare) la stessa e di riparare i lati inferiori e superiori (fig. 3¹⁵).



Fig.3: Modello 3D semplificato del *Port Slip* nel 1856.

Grazie al *Port Slip* (o stazione marina), era possibile portare una barca fuori dall'acqua durante una marea, fare le riparazioni e riportarla in acqua con la marea successiva.

Il *Port Slip* consisteva di un piano inclinato che si estendeva in acqua, ed un carrello di legno (o supporto) su cui le navi erano agganciate. Le navi venivano poi movimentate grazie ad un argano a motore e tirata fuori dall'acqua tramite slittamento. Erano alzate e abbassate in acqua utilizzando un verricello meccanico e trascinata su rotaie di ferro.

Lo scavo archeologico ha permesso di recuperare le pietre quadrate che erano usate

¹⁵ D. Calaon, *BRIC10 Archaeological Excavation AGTF - Archaeological Excavation At BRIC site*, Report, Aapravasi Ghat Trust Fund - World Heritage Site, Mauritius, 2 November 2011, n°9.

come base della struttura, ed è anche stato possibile documentare molti pezzi di ferro che testimoniano la presenza delle rotaie.

Un gran numero di oggetti metallici (chiodi, strumenti, sbarre di ferro, ecc.) e gocce di pece e colore coprivano il terreno nei pressi dello scivolo di alaggio.

Molti buchi ritrovati e riconducibili a pali di legno testimoniano l'uso d'impalcature per raggiungere e riparare parti alte dello scafo.

Il cantiere è stato utilizzato fino alla metà del XIX secolo: nel 1850, nell'area adiacente, il Centro d'Immigrazione è stato completato e l'area del *Port Slip* è stata per un primo tempo abbandonata, ma poi è stata convertita in un magazzino per lo zucchero.

Quando tutta la zona intorno al sistema di slittamento è stata riqualificata, creando un nuovo sito più grande destinato all'accoglienza degli *indentured laborers*, si è deciso di trasferire i cantieri per le riparazioni navali sull'altro lato della baia di *Fanfaron Trou* (*Taylor Smith area*), dove sono stati costruiti altri due sistemi *Port Slip* ancora oggi in uso.

Lo scivolo di alaggio è stato usato fino al 1856-1859: una mappa topografica riporta che il sistema era in uso nel 1856, mentre nel 1859, un progetto di sviluppo mostra l'area dell'ex *Port Slip* sovrapposta a un nuovo magazzino di forma rettangolare, costruito e messo in funzione negli anni 1860-1861.

Mentre il *Port Slip* era in uso, l'approdo per gli immigrati era probabilmente un molo ligneo di fronte al centro di immigrazione; dopo il 1860 l'accesso avveniva alla fine della strada che passa tra i magazzini e conduce al centro della città¹⁶.

La defunzionalizzazione del *Port Slip*, dunque, sembra sia stata voluta proprio per creare un sistema di accesso più congeniale ai grandi numeri degli immigrati che giungevano a Mauritius alla fine del XIX secolo.

Da questo punto, era riservato uno speciale percorso per gli immigrati: giravano a sinistra, passavano davanti al magazzino e poi raggiungevano quelli che sono considerati emblematici "gradini" dell'*Apravasi Ghat*. Si tratta dell'ultima scala, che secondo le narrative locali, una volta varcata trasformava le vite degli *indentured*

¹⁶ D. Gojak and I. Stuart, *The Potential for the Archaeological Study of Clay Tobacco pipes from Australian Sites*, *Australasian Historical Archaeology*, Vol. 17, 1999, pp. 38-49.

laborers per sempre introducendoli nel sistema di lavoro coloniale mauriziano facendogli perdere la loro precedente libertà (fig. 4¹⁷).

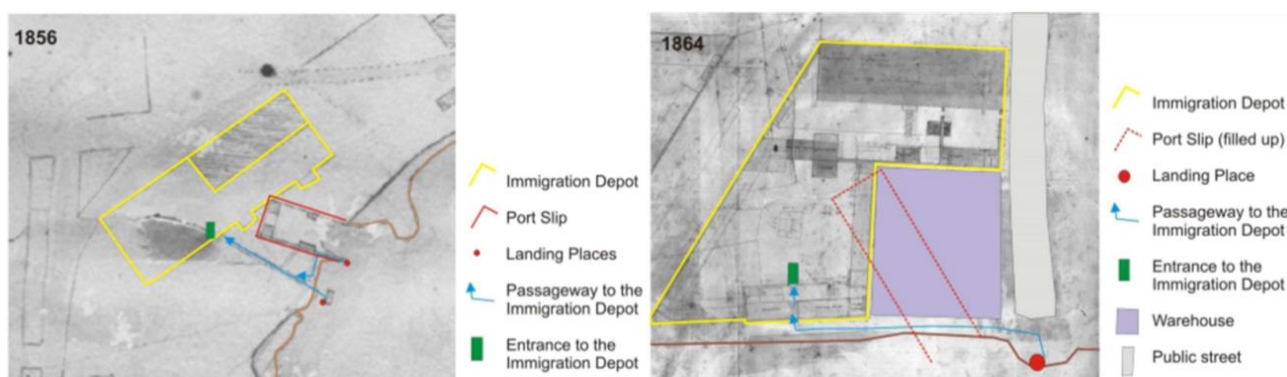


Fig.4: I passaggi per l'Immigration Depot: 1856 e 1864.

Gli archeologi hanno notato che l'intero impianto industriale intorno all'*Aapravasi Ghat* risponde ad un disegno di logistica, dove immigrati e zucchero sono trattati allo stesso modo. Il progetto, infatti, prevede che i tempi di sbarco dei nuovi lavoratori giunti nell'isola, e i tempi di imbarco nelle stesse navi dello zucchero, siano ridotti al minimo, per ragioni di economicità.

Per diversi mesi l'area dove si trovava il *Port Slip* non fu più in uso, fino al momento in cui il cantiere del magazzino non venne avviato.

Lo scavo documenta una fase in cui tutte le strutture di ferro (verricello, rotaie, ecc.) furono lasciate in rovina e la zona fu lasciata aperta e in parte inutilizzata. In questo lasso di tempo, lo scivolo d'alaggio, che aveva una quota leggermente inferiore rispetto alle strutture circostanti, è diventato una zona di scarico di rifiuti e calcinacci, anche con la finalità di riempirlo velocemente per permettere le future costruzioni. Ciò ha permesso la conservazione di un bacino archeologico straordinario, pieno di oggetti d'uso quotidiano, letteralmente gettati via dalle persone che hanno vissuto e lavorato nelle vicinanze.

Tali stratigrafie contengono, in gran parte, i materiali usati all'interno dell'*Immigration Depot*.

¹⁷ D. Calaon, *BRIC10 Archaeological Excavation AGTF - Archaeological Excavation At BRIC site*, Report, Aapravasi Ghat Trust Fund - World Heritage Site, Mauritius, 2 November 2011, n°9.

Per gli archeologi questa è stata l'occasione per uno studio accurato della cultura materiale di Port Louis verso la metà del XIX secolo.

Vetri, ceramiche, metalli, tegole e mattoni erano considerati come rifiuti in passato, oggi questi oggetti sono una testimonianza importante per la ricostruzione della società del passato.

La maggior parte dei reperti archeologici sono frammenti di vetro (più di 1000): bottiglie, tazze, ampolle, finestre. Molti dei frammenti di vetro appartengono a bottiglie, probabilmente per unguenti e farmaci (fig. 5¹⁸).

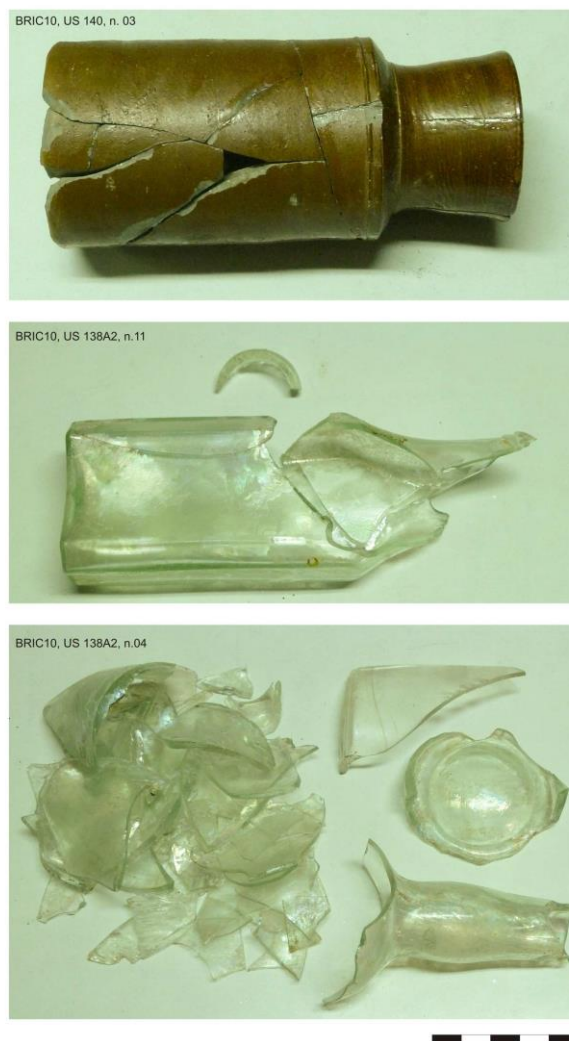


Fig.5: Bottiglia di farmaci, vasellame in terraglia e vetro.

Infatti, tale zona è proprio sul retro dell'area degli ospedali dell'*Immigration Depot* e, molto probabilmente, le persone che vi lavoravano eliminavano i rifiuti nella zona vuota in cui si trova lo scivolo d'alaggio¹⁹.

¹⁸ D. Calaon, *BRIC10 Archaeological Excavation AGTF - Archaeological Excavation At BRIC site*, Report, Aapravasi Ghat Trust Fund - World Heritage Site, Mauritius, 2 November 2011, n°9.

Anche alcuni oggetti in ceramica potrebbero essere interpretati come contenitori, per unguenti, creme o polveri mediche.

Tra i reperti in metallo ritrovati c'è una lama appartenente ad un paio di forbici, forse utilizzato come strumento medico.

A prima vista, la percentuale di oggetti in ceramica "occidentali" (francesi o inglesi) rispetto a quelli "indiani" o "africani" è impressionante: solo l'1% della ceramica può essere assegnata ad una produzione orientale (o indiana). Il 99% è rappresentato da prodotti europei, utilizzati da ufficiali inglesi e dai marinai²⁰.

Questi dati sembrano in netto contrasto con la provenienza delle persone presenti in quello specifico sito: migliaia d'immigrati e pochi europei. È facile spiegare il motivo di questa sproporzione: gli immigrati erano solo in transito, e probabilmente non si portavano appresso molti oggetti. Si portavano solo effetti personali, tra cui alcune lampade ad olio per scopo religioso: i frammenti di queste lampade sono un simbolo dell'esiguità degli oggetti che i lavoratori potevano portare con sé. (fig. 6²¹).



Fig.6: Frammenti di lampade ad olio indiane

Il quadro generale che emerge dall'analisi dello scavo archeologico, da un punto di vista della cultura materiale, è abbastanza interessante. I nuovi immigrati arrivati erano da subito coinvolti nel sistema economico coloniale dell'isola: cominciarono ad utilizzare gli oggetti europei disponibili sul mercato e continueranno a farlo in futuro

¹⁹ D. Gojak and I. Stuart, *The Potential for the Archaeological Study of Clay Tobacco pipes from Australian Sites*, *Australasian Historical Archaeology*, Vol. 17, 1999, pp. 38-49.

²⁰ Ibidem.

²¹ D. Calaon, *BRIC10 Archaeological Excavation AGTF - Archaeological Excavation At BRIC site*, Report, Aapravasi Ghat Trust Fund - World Heritage Site, Mauritius, 2 November 2011, n°9.

(come ha dimostrato lo scavo a Trianon del 2010²²). La loro identità culturale è stata sicuramente plasmata anche dagli oggetti importati nell'isola all'interno di un sistema economico di tipo coloniale, che è ancora visibile al giorno d'oggi nelle Mauritius.²³

I Reperti

Tra i manufatti ritrovati ci sono un gran numero di ceramiche da mensa di buona qualità utilizzate generalmente dalle alte classi della società, tubi, molte bottiglie di vetro, ossa di diversi di animali, strumenti metallici utilizzati nei lavori ferroviari, bottoni, undici monete, moschettoni e una palla di cannone. È stato possibile ricostruire alcune ceramiche dai frammenti ritrovati e una ciotola *whiteware* dipinta a mano, entrambi prodotti a Staffordshire nel Regno Unito.

La maggior parte dei reperti è databile intorno alla metà del XIX secolo, e questo coincide con il periodo in cui il *Port Slip* fu messo in disuso e venne utilizzata come discarica per alcuni anni, prima che il magazzino fosse costruito sopra di essa nei primi anni del 1860.²⁴

All'interno di questo contesto archeologico si sono riconvenute una serie di pipe da tabacco e di fornelli da narghilè. Si tratta di un rinvenimento piuttosto interessante, poiché si tratta di oggetti di uso personale, che possono testimoniare usi e abitudini quotidiani altrimenti non registrabili.

²² D. Calaon et al., "Archaeological Insight of the "Indenture Experience": the case of the trianon Barracks," in *Angaje. The Impact of Indenture. Exploration into the history, society and culture of indentured immigrants and their descendants in Mauritius*, ed. Aapravasi Ghat Trust Fund (Port Louis: Aapravasi Ghat Trust Fund, 2012).

²³ D. Gojak and I. Stuart, *The Potential for the Archaeological Study of Clay Tobacco pipes from Australian Sites*, *Australasian Historical Archaeology*, Vol. 17, 1999, pp. 38-49.

²⁴ *Ibidem*.

CAPITOLO III

MATERIALI E CULTURA DEL FUMO, BIHAR E MAURITIUS NEL XIX SECOLO

Come si è detto nelle pagine precedenti, tra le classi lavoratrici del nord-est dell'India, e quindi presumibilmente anche tra gli immigrati che si sono mossi verso le Mauritius, era diffusa l'abitudine all'assunzione di oppio attraverso il fumo. A tale proposito, vale la pena di riflettere brevemente sulle forme culturali e materiali legate all'attività del fumo (e non solo quello dell'oppio) che potevano caratterizzare tali gruppi sociali.

Secondo i dettagliati documenti della *Royal Commission on Opium* del 1895, (si tratta di una commissione nominata dalla corona inglese per valutare l'impatto e le conseguenze sociali ed economiche di una massiccia assunzione di oppiacei, sia per l'India che per la Cina) appare evidente che in India si assumeva nel XIX secolo oppio attraverso due distinte modalità. Appare abbandonata l'usanza di ingerire la sostanza, come invece sembra essere stata pratica comune nei secoli precedenti. L'oppio viene essenzialmente fumato nelle forme di "*madak-smoking*" e "*chadu-smoking*".²⁵

Il termine *Madak* (o alternativamente *Madat*, o *Mudatt*) fa riferimento ad una sostanza ottenuta dissolvendo oppio crudo in acqua, bollendo la soluzione ottenuta e pressandola attraverso una stoffa. La sostanza ottenuta viene successivamente bollita fino allo stadio di sciroppo e mescolata ad un composto di foglie bruciate di betel, guaiava o acacia. Tale composto pastoso veniva poi diviso in piccoli pani. Il composto ottenuto non conteneva oppiacei in alte quantità e veniva fumato come il tabacco, in sigarette, attraverso chillum e, soprattutto, secondo i funzionari della commissione, attraverso i narghilè, o pipe ad acqua.

La commissione registra che tale sostanza preparata contiene tra lo 0.18% e il 0.21% di morfina. Questa modalità e qualità di fumo era molto diffusa in India, in tutti i ceti della popolazione, contrariamente alla Cina in cui non era popolare ma attestato solo tra le persone meno abbienti.

Il termine *Chadu* (o *Chundo*, o *Chundool*) è di qualità più alta, con concentrazioni di morfina tra il 9.07% e il 9.19%, e prevede una preparazione piuttosto complessa. L'estratto di oppio, pressato a crudo attraverso una spessa garza, era bollito con acqua

²⁵ *Royal Commission on Opium. Report and minutes of evidence. 1894-5*, ([S.l.] : H.M.S.O., 1894-95 (1896)), Volume 6, pp. 72 e seguenti.

in ampi calderoni di rame. Nel lento processo di cottura, quando la massa sobbolliva, si formava in superficie un impasto addensato. Tale impasto, raccolto, era nuovamente bollito in acqua fino ad ottenere con la medesima tecnica un impasto di consistenza molto densa e viscida, simile al catrame. Tale oppio “puro” veniva consumato attraverso la tradizionale pipa d’oppio, popolarissima in Cina. Essa poteva avere una lunghezza variabile che oscilla dai 30 ai 50 cm. Era composta di una canna che aveva in un’estremità un bocchino e l’altra, normalmente, era chiusa. Ai tre quarti dal bocchino era posizionata la cosiddetta sella costituita dal supporto che regge l’attacco del distillatore dell’oppio, elemento staccabile costituito da una piccola palla con una base sagomata in modo da essere inserita nel supporto sopra citato, internamente vuota e con due piccoli fori alle estremità. Qui bruciava la massa d’oppio. I materiali che componevano la pipa potevano essere vari, da materiali più o meno preziosi e pregiati a seconda delle possibilità del committente. La canna normalmente era di bambù, a volte incisa e con intarsi o con decori in madreperla²⁶.

Allo stato attuale delle ricerche a Mauritius non si sono trovate pipe d’oppio del tipo cinese, né negli scavi né in collezioni museali e/o private: ciò ci permette di ipotizzare che nell’isola l’oppio venisse fumato come nella tradizione Indiana, ovvero attraverso chillum o narghilè.

Sono attestate invece, sia nello scavo dell’Aapravasi Ghat, sia in altri contesti, come a Le Morne (sud Mauritius) un discreto numero di pipe inglese bianche d’argilla per il fumo del tabacco tradizionale. Normalmente usate dagli europei – erano anche molto popolari tra le donne – le pipe inglesi diventano nel XIX secolo un oggetto comune in tutti gli strati della popolazione²⁷.

Dallo scavo del 2010 all’Aapravasi Ghat, invece, viene ritrovato sicuramente un chillum. I chillum secondo le informazioni in nostro possesso, erano usati non solo per cerimonie religiose, ma anche per fumare droghe di tipo ricreativo, come la marijuana, molto diffusa in *Bihar* e Bengala.

²⁶ *Royal Commission on Opium. Report and minutes of evidence. 1894-5*, ([S.l.] : H.M.S.O., 1894-95 (1896)), Volume 6, pp. 72 e seguenti.

²⁷ Krish Seetah et al., "Le Morne Cemetery: Archaeological Investigations - the 2010 Season: Excavation, Results and Interpretation," in *Report of the Truth And Justice Commission* (Port Louis: Truth And Justice Commission, Government of Mauritius, 2011)

GLI STRUMENTI PER IL FUMO: PIPE E NARGHILÈ


La Tabella n°1 sottostante riporta una selezione di alcuni reperti particolari provenienti da due scavi condotti nell'area dell'*Immigration Depot* nel 2003 e nel 2010. Sono stati selezionati tutti gli elementi e i frammenti ceramici che riconducono inevitabilmente alla presenza di pipe e oggetti per il consumo di tabacco, oppiacei e, eventualmente marijuana.

Tali frammenti, che sono presentati analiticamente nella successiva tabella, sono stati oggetto del caso di studio per determinare attraverso analisi scientifiche i possibili usi. In tabella, inoltre, è stata inserita l'immagine al Microscopio Ottimo (a 60X)²⁸ di un campione di oppio combusto e di cannabis indica utilizzati come standard nelle diverse analisi scientifiche.

Legenda dei Codici dei campioni corrispondenti alla catalogazione attribuita agli stessi durante lo scavo a Mauritius²⁹:

- La prima lettera e il primo numero sono identificazioni di magazzino; (es: F11)
- *BRIC* è lo scavo diretto dal Dott. D. Calaon presso l'area che poi è diventata il Beekrumshing Ramlallah Interpretation Center; (es: BRIC10)
- *AGT* è la sigla che definisce lo scavo *Apravasi Ghat Trust Fund* del 2003; (es: AGT03)
- Le lettere successive indicano l'unità stratigrafica (*SU*) o l'area di rinvenimento (*A, B, C*); (es: SU200 o C)
- L'ultima cifra corrisponde al numero del campione. (es: n01)

Tabella n° 1

Campione	Codice	Tipologia	Periodo	Immagine catalogazione
1	F11_Bric10_SU200_n01	Hookah bowl, Top part (water pipe bowl). (Parte superiore del fornello di un narghilè)	Seconda metà del XIX secolo.	

²⁸ Tutte le fotografie dei campioni al Microscopio Ottico sono state effettuate con macchina fotografica Olympus CAMEDIA C-5050 ZOOM in dotazione al Laboratorio del Campus Scientifico dell'Università Cà Foscari di Venezia.

²⁹ D. Calaon, *BRIC10 Archaeological Excavation AGTF - Archaeological Excavation At BRIC site - November 2010 - January 2011*, Report, Apravasi Ghat Trust Fund - World Heritage Site, Mauritius.

2	C02_Bric10_SU138_n59	British White Clay Tobacco Pipe. (Pipe Inglesi in Terracotta bianca)	Seconda metà del XIX secolo.	
3	F09_Bric10_SU163_n07	Hookah bowl, Top part (water pipe bowl) or a terminal part of a short chillum.	Seconda metà del XIX secolo.	
4	F06_Bric10_SU133_n55	Hookah bowl, Top part (water pipe bowl). (Parte superiore del fornello di un narghilè)	Seconda metà del XIX secolo.	
5	Standard	Residui di oppio combusto.	XXI secolo.	
6	Standard	Cannabis indica.	XXI secolo.	
A	F01_Bric10_SU133n_55	Hookah bowl, Top part (water pipe bowl). (Parte superiore del fornello di un narghilè)	Seconda metà del XIX secolo.	
B	F12_AGT03_C_92	Hookah bowl, Top part (water pipe bowl). (Parte superiore del fornello di un narghilè)	Seconda metà del XIX secolo.	

C	F13_AGT03_C_36	Hookah bowl, Top part (water pipe bowl). (Parte superiore del fornello di un narghilè)	Seconda metà del XIX secolo.	
D	F14_AGT03_C_152	Hookah bowl, Top part (water pipe bowl). (Parte superiore del fornello di un narghilè)	Seconda metà del XIX secolo.	
E	F05_Bric10_SU133_n55	Hookah bowl, Top part (water pipe bowl). (Parte superiore del fornello di un narghilè)	Seconda metà del XIX secolo.	
F	C9_Bric10_SU138_n55	British White Clay Tobacco Pipe. (Pipe Inglesi in Terracotta bianca)	Seconda metà del XIX secolo.	
G	Csn_Bric10_SU215_n01	British White Clay Tobacco Pipe. (Pipe Inglesi in Terracotta bianca)	Prima metà del XIX secolo.	
H	F15_Bric10_SU132_n55	Thin hookah bowl. (Frammento sottile ciotola di narghilè)	Seconda metà del XIX secolo.	

British White Clay Tobacco Pipe (Pipe Inglesi in Terracotta bianca)

Questo tipo di materiale è molto studiato nell'archeologia post-coloniale come elemento datante e come elemento usato per definire negli scavi archeologici la presenza di determinati gruppi sociali.

Le pipe bianche in terracotta, infatti, sono un oggetto di larghissima diffusione in Inghilterra dal 1600 in poi, (dal 1700 verranno prodotte negli Stati Uniti d'America e in Australia, e successivamente anche in altri *atelier* europei), produzione che di fatto invade poi il mondo occidentale e orientale.

Spesso usate dai marinai, sono però diventate un oggetto (anche perché molto economiche) di uso comune. Sia nell'Atlantico che nel Pacifico schiavi e *indentured laborers* le hanno successivamente utilizzate in sostituzione delle pipe prodotte localmente in Africa o in Asia.

In molti scavi del nord e centro America è stato possibile riconoscere un'associazione tra la presenza di pipe negli strati archeologici e il loro uso da parte di gruppi di schiavi. Di fatto un'importante parte dell'archeologia anglosassone e americana ha studiato tali reperti, infatti è stata realizzata una serie di addirittura quindici volumi dedicati a tale tipo di oggetti (*The Archaeology of Clay Tobacco Pipe, BAR Series*)³⁰.

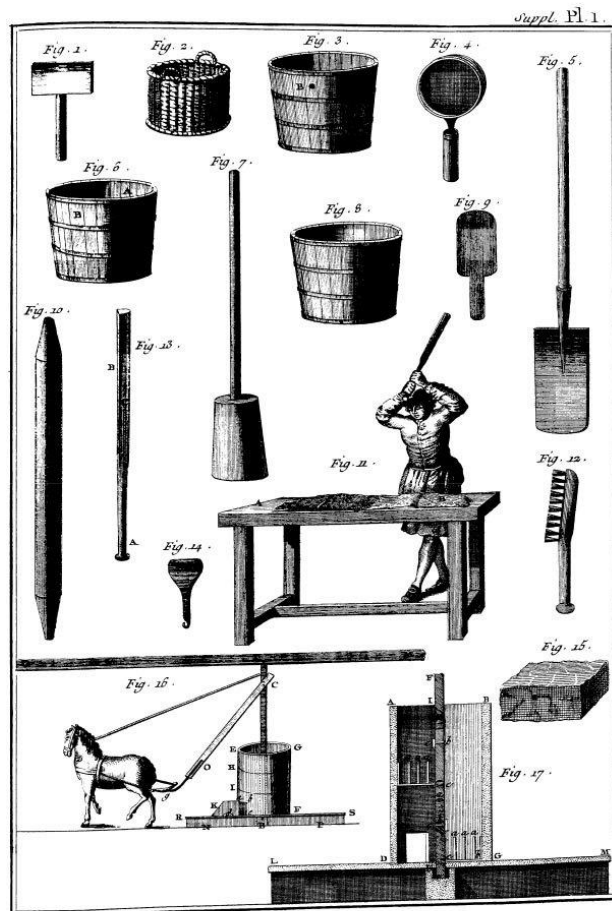
Le tavole figurative che seguono sono tratte dall' *Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des Métiers*³¹ ed illustrano il processo di fabbricazione delle pipe in terracotta, partendo dalla preparazione dell'argilla grezza, allo stampaggio e alla cottura finale in appositi forni.

La materia prima, in natura, si estrae da filoni di argilla, o tasche, create dalla decomposizione di calcari primari. A seconda delle condizioni, l'argilla può essere estratta in cave a cielo aperto o mediante la realizzazione di pozzi e di gallerie; essa viene raccolta e trasportata con cestelli di legno (Fig.2). All'argilla viene addizionata acqua in grandi tini per quindici giorni prima di essere lasciata ad asciugare per altri quindici al fine di ottenere un composto più omogeneo.

³⁰ Informazioni ricavate da un incontro avuto con l'archeologo referente dello scavo a Mauritius, Dott. D. Calaon, Dept. of Anthropology, Stanford University (US) – Dip. Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Cà Foscari (VE), 22 settembre 2015.

³¹ D. Diderot e J. B. L. R. d'Alembert, *Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des Métiers*, Parigi, 1751-1772.

Una volta trascorso tale periodo e che l'argilla sia adeguatamente idratata, essa viene caricata in grandi miscelatori (Fig.17) messi in funzione da cavalli (Fig.16)³².



Art de faire les Pipes .

Fig.7: Tavola illustrativa n° 1.

L'argilla preparata viene stesa su delle tavole e ben battuta per impastarla al meglio e temperarla il più possibile per renderla plastica.

A questo punto il materiale è pronto per la lavorazione finale ed è diviso in piccoli pezzi di dimensioni sufficienti per fare poi un tubo; i vari frammenti vengono arrotolati a mano nella forma approssimativa di un tubo (sbozzati) di lunghezza e spessore adeguato (Fig.19).

Essi vengono messi ad asciugare per un giorno o due fino alla completa asciugatura per poi passare alla fase successiva dello stampaggio.

Il modellatore prende il rotolo di argilla e forma il foro inserendo un lungo ago (filo di ferro) (Fig.18, 20 e 21) attraverso il centro dello stelo di guida con le dita della mano per assicurare che sia esattamente al centro.

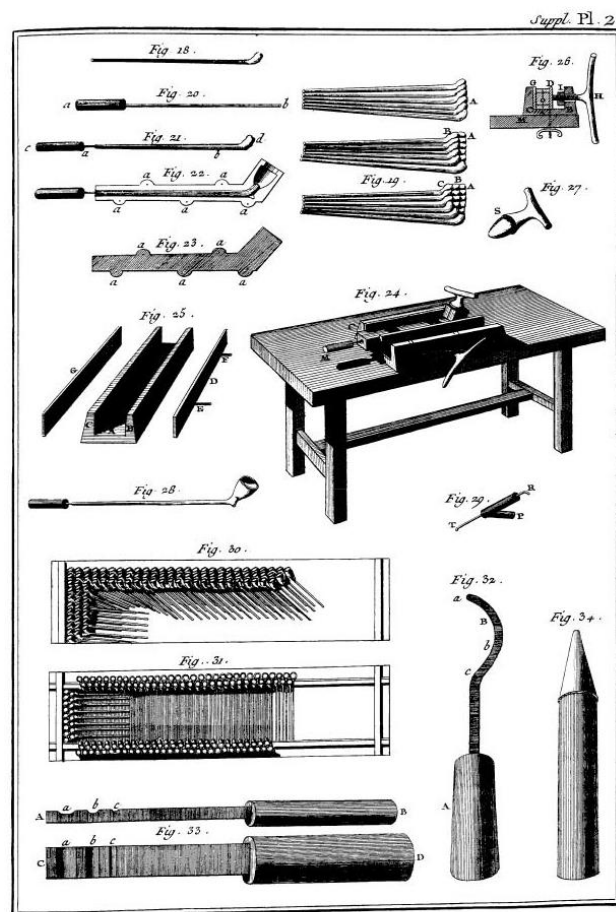
³² <http://tobacpipeartistry.blogspot.it/2012/02/art-of-clay-pipe-manufacturing.html>

Lo sbizzato ancora contenente l'ago viene poi inserito all'interno dello stampo in ottone (Fig.23) che consiste di due parti, ogni parte viene impressa con la forma di mezzo tubo.

Lo stampo viene successivamente inserito in una morsa fissa al banco e le due parti sono saldamente premute insieme (Figg.24, 25 e 26).

Premendo il tappo di ferro (Fig.27), un pezzo di metallo che ha la forma di un fornello da pipa, all'interno dell'apertura dello stampo e battendolo su e giù, il fornello viene sagomato.

Quando il tappo viene rimosso, l'asta viene spinta verso l'interno per collegare il fornello con il foro dello stelo, quindi lo stampo viene aperto, il tubo viene rimosso e l'argilla in eccesso (linee di fusione) viene rimossa. La pipa viene portata nella camera di essiccazione fino a che non risulta essere perfettamente asciutta e indurita, l'ago viene lasciato nello stelo per evitare di piegarlo o deformarlo durante l'asciugatura³³.



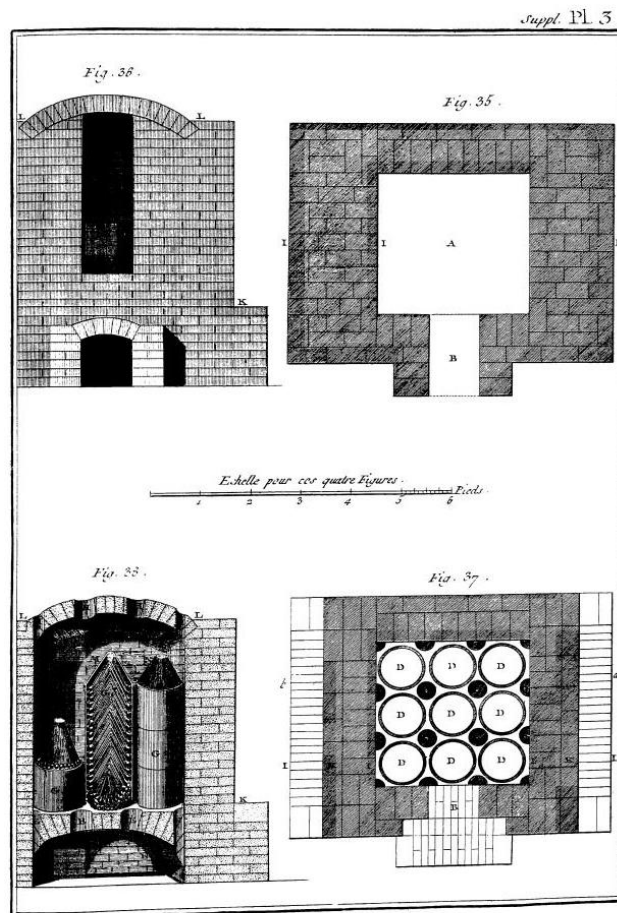
Art de faire les Pipes.

Fig.8: Tavola illustrativa n° 2.

³³ <http://tobaccopipeartistry.blogspot.it/2012/02/art-of-clay-pipe-manufacturing.html>

A questo punto la pipa (Fig.28) è pronta per essere messa in un *sagger*, un contenitore cilindrico di argilla refrattaria che funge da sintetizzatore (Figg.30, 31 e 34). I *saggers* sono disposti nel forno in modo tale che le fiamme non possono venire a contatto con i tubi (Figg.35, 36, 37 e 38).

Il fuoco viene prodotto a legna e genera una temperatura che varia tra i 200° e i 320°C per circa quindici ore.



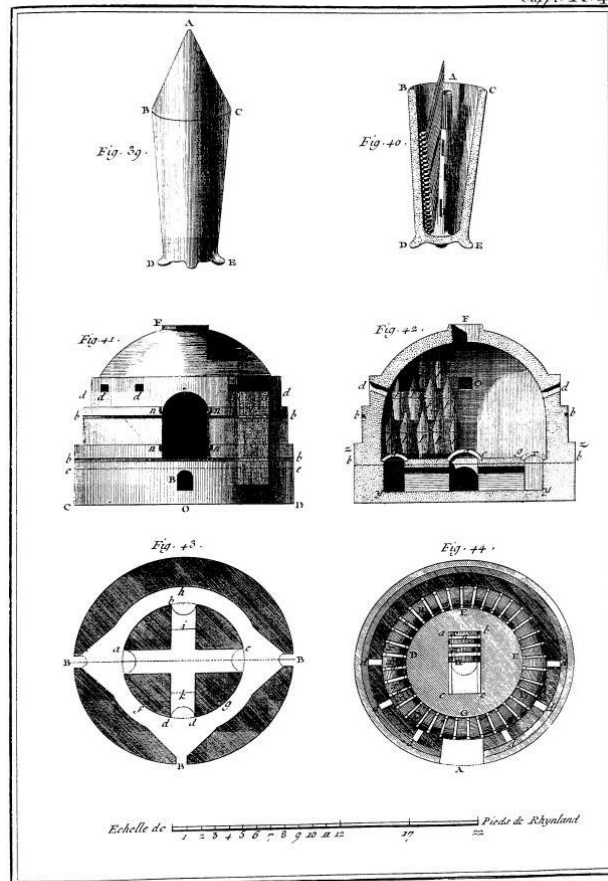
Art de faire les Pipes.

Fig.9: Tavola illustrativa n° 3.

La tavola illustrativa n° 4 offre una visione più ravvicinata delle *Saggers* e una sezione che mostra l'organizzazione spaziale dei tubi d'argilla per essere cotti al meglio nella fornace.

Prima che i contenitori di sinterizzazione vengano rimossi e le tubazioni tolte, il forno viene lasciato raffreddare per circa ventiquattro ore. Ogni fornace può produrre tipicamente poche migliaia di pipe³⁴.

³⁴ <http://tobaccopipeartistry.blogspot.it/2012/02/art-of-clay-pipe-manufacturing.html>



Art de faire les Pipes.

Fig.10: Tavola illustrativa n° 4.

Una volta cotte, le pipe subivano un particolare trattamento onde evitare spiacevoli inconvenienti al fumatore.

Si immergeva la punta dello stelo della pipa in una soluzione di smalto rosso di piombo: una volta che il fumatore accendeva la pipa, per reazione dello smalto con il calore, esso diventava verde evitando che le labbra del fumatore rimanessero “attaccate” allo stelo.

A volte tale trattamento a base di smalto veniva sostituito da uno a base di cera, sempre per il medesimo scopo³⁵(fig.11).

³⁵

<http://www.cotswoldarchaeology.co.uk/discover-the-past/saw-close-and-the-bridewell-lane-clay-tobacco-pipe-factory/the-clay-pipe-manufacturing-process/>



Fig.11: Pipa bianca inglese liscia in terracotta e pipa scanalata probabilmente proveniente dalla Scozia.

L'area di produzione delle pipe i cui frammenti sono oggetto del caso di studio (ma anche per una buona parte di tutte le migliaia che si trovano sparse nel mondo) è l'Inghilterra del sud.

Il materiale utilizzato è il caolino, che si trovava in abbondanza nella cosiddetta *West Country*, in particolare nella contea del *North Devon* e della *Cornovaglia*, che veniva poi distribuito nelle numerose fabbriche di pipe che si trovavano in Inghilterra nel XVIII e XIX secolo.

Le pipe ritrovate nello scavo archeologico a Mauritius, in base al contesto archeologico di rinvenimento, si collocano cronologicamente nella seconda metà del XIX secolo, più precisamente tra il 1860 e il 1875/1880³⁶.

Water Hookah bowl - Top part (Parte superiore del fornello di un narghilè)

Nel corso del XVII secolo, i narghilè sono stati spesso visti nei caffè o in piccoli ristoranti lungo le strade della Turchia e altri paesi del Medio Oriente.

Anche se non si è sicuri della vera origine del narghilè, si ritiene che il disegno originale provenga dall'India o dalla Persia. È stato in Turchia, però che esso ha completato la sua rivoluzione e il suo stile non è praticamente cambiato per molti anni.

³⁶ Informazioni ricavate da un incontro avuto con l'archeologo referente dello scavo a Mauritius, Dott. D. Calaon, Dept. of Anthropology, Stanford University (US) – Dip. Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Cà Foscari (VE), 22 settembre 2015.

Il popolo turco è stato il primo a far diventare l'utilizzo del narghilè una pratica comune e presto ha scoperto che poteva essere utilizzato in un modo più conveniente. Così, circa quattro secoli fa, ne hanno rimodellato il design e hanno aggiunto un tubo flessibile ancora al giorno d'oggi presente.

Uno studioso di nome L. Wiener ha affermato che l'usanza di fumare il narghilè sarebbe stato importato dall'America all'Africa diversi secoli prima dell'arrivo degli europei.

Il Professor Ivan van Sertima arricchisce tale contributo, impegnandosi a sua volta, per dimostrare che gli uomini africani vivevano in America prima della scoperta di questo stesso continente e che avevano continuato con le loro abitudini, come quella di fumare con pipe o narghilè³⁷.

La pista indiana (Asia) manca di fonti, così ci si è limitati a citare solo due autori.

J. A. Frank afferma liberamente che duemila anni prima della scoperta del *shisha* (narghilè), sembra che una sorta di *Water pipe* (letteralmente tubo di acqua molto simile al narghilè) chiamato Dhoom Netra, pieno di erbe aromatiche e medicinali, e anche molto probabilmente con presenza di droga, fosse fumato.

G. Gercek, invece, ha affermato, senza sostenere i fatti, che il narghilè è nato in India e che il manufatto ha beneficiato dell'aggiunta di elementi innovativi come la ciotola e l'ugello quando raggiunse l'Impero Ottomano.

L'origine persiana è particolarmente sostenuta da B.M. Du Toit attraverso indagini etnografiche dell'Africa meridionale. Il ricercatore era interessato all'origine della dagga (cannabis) e segnala più volte l'uso della *Dakka water pipe*.

Dal contemporaneo Iran, un ricercatore di nome Hasan Semsar attribuisce l'invenzione del narghilè al "genio persiano", *ex nihilo* (dal nulla), senza fornire ulteriori dettagli sulla comparsa di tale innovazione nel modo di fumare³⁸.

La possibilità di un'origine africana per il narghilè è stata pubblicata da specialisti come A. Dunhill e J.E. Philips. Il primo dei due afferma che il *Dakka water pipe* fosse usato dagli "Ottentotti" (gruppo etnico chiamato Khoikhoi), che vivono nel sud del

³⁷ <http://www.hookahhookah.com/store/hookah-history.html>

³⁸ <http://www.sacrednarghile.com/en/mystery.html>

continente, come il precursore del narghilè. Per quanto riguarda il secondo studioso, invece, la sua ricerca si è basata su una discussione dettagliata e tecnica, in particolare su scavi intrapresi e sui problemi di datazione posti a Hyrax Hill in Kenya, Sebanzi in Zambia, Engaruka in Tanzania e in altri luoghi del continente africano.



Fig.12: Moderno Narghilè in terracotta

In sintesi, l'uso sociale dei narghilè, su larga scala, può essere fissato come simultaneo all'emergere delle caffetterie e l'adozione dei *shisha*.

Le ipotesi che si sono tenute in considerazione fino ad ora, secondo dati pertinenti e rilevanti, attribuirebbero la scoperta del narghilè a un'origine sudafricana, etiope o persiana.

Naturalmente, alcuni storici e studiosi, difendono anche l'ipotesi di un'origine europea del narghilè. Questi ultimi, infatti, ritengono che la diffusione del narghilè in America, in Africa e in Asia, sia una conseguenza della primitiva scoperta fatta proprio da parte degli europei nel XVI e XVII secolo.

Per chiarire definitivamente quest'ultima ipotesi si dovrebbero continuare in modo sistematico gli scavi archeologici intrapresi in Africa meridionale e orientale per tutto il XX e il XXI secolo, per avere la prova certa dell'uso dei narghilè in questo continente ben prima dell'anno soglia critica e simbolica del 1600 rappresentata per i sostenitori dell'ipotesi europea.

Il caso della grotta etiope, dove sono stati scoperti alcuni narghilè, e dove è stata confermata da analisi chimiche l'uso della cannabis nel XIV secolo, indubbiamente costituisce un notevole passo in avanti³⁹.



Fig.13: Moderno Narghilè.

I frammenti di narghilè oggetto del caso di studio sembrano, dato il contesto di scavo, di origine indiana, in particolare dell'area del Bengala. Sono collegati ai numerosi *indentured laborers* che hanno raggiunto l'isola per lavorare la canna da zucchero in sostituzione degli schiavi (la schiavitù a Mauritius fu abolita ufficialmente nel 1836).

I Narghilè funzionavano come quelli che si usano al giorno d'oggi in Siria, Turchia, Egitto, Europa etc.: un fornello contenente tabacco umido (o altre sostanze) viene coperto con delle braci. Al di sotto del fornello, tramite una canna, il fumo viene tirato in una sorta di ciotola d'acqua (dove la canna è in sospensione) che raffredda il fumo e lo "pulisce", prima di farlo passare alla cannucchia per aspirarlo con la bocca⁴⁰.

³⁹ <http://www.hookahhookah.com/store/hookah-history.html>

⁴⁰ Informazioni ricavate da un incontro avuto con l'archeologo referente dello scavo a Mauritius, Dott. D. Calan, Dept. of Anthropology, Stanford University (US) – Dip. Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Cà Foscari (VE), 22 settembre 2015.

CAPITOLO IV

LE DROGHE D'ABUSO

IV.1 OPIOIDI (MORFINA ED EROINA)

In questo paragrafo sono riportate le principali proprietà chimiche, biochimiche, farmacologiche e tossicologiche di un gruppo di composti chimici denominati oppioidi. Il termine oppioide (è usato anche il termine "oppiaceo" o "oppiato") è usato dai chimici, dai farmacologi e dai medici per designare un gruppo di sostanze chimiche correlate strutturalmente e farmacologicamente alla molecola della morfina (come si descriverà in seguito, la morfina è il principale alcaloide dell'oppio).

Gli oppioidi dal punto di vista chimico-preparativo, possono suddividersi in tre gruppi diversi: a) naturali; b) semi-sintetici; c) sintetici (Tab.2)⁴¹. Gli oppioidi hanno la caratteristica comune di legarsi in modo specifico a particolari proteine denominate recettori degli oppioidi.

Naturali	Semisintetici	Sintetici
Morfina Codeina Tebaina	Eroina Diidromorfina Etilmorfina Idromorfone Idrocodone Ossimorfone Ossicodone Metopon Tebacone Diidrotebaina Didrocodeina	Meperidina Anileridina Alfaprodina Pentazocina Fenazocina Levorfanolo Metadone Fentanile Destromoramide Destromorfano Propossifene

Tab.2: Oppioidi naturali, semisintetici e sintetici ad attività analgesica.

STORIA, BOTANICA E CHIMICA DELL'OPPIO

Nel 1680 il medico inglese Thomas Sydenham scriveva: *"Tra i rimedi che l'Onnipotente si è compiaciuto di offrire all'umanità per lenire le sue sofferenze, nessuno è così universale ed efficace come l'oppio"*.

⁴¹ C. Baccini, *CALEIDOSCOPIO - Le droghe d'abuso (I) - Oppioidi, cocaina, cannabinoidi*, Genova, MEDICAL SYSTEMS S.P.A., 1990.

Con il passare degli anni, però, queste eccelse qualità attribuite all'oppio venivano sempre più offuscate dall'evidente riconoscimento della sua altissima tossicità e dalla sua facile tendenza a sviluppare una forte tossicomania nel consumatore.

Gli effetti psicologici dell'oppio sono noti da millenni e se ne hanno delle documentazioni nelle civiltà dei Sumeri e dei Caldei (circa 4000 a.C.) ed in quella degli Egizi (circa 3.000 a.C.). In Cina l'oppio viene conosciuto intorno al 2800 a.C. e la sua diffusione si sviluppò con l'espandersi della dottrina di Lao-Tze (teosofo cinese, avversario di Confucio, vissuto nel VI secolo a.C.).

Il più sicuro riferimento all'oppio come farmaco si deve ai filosofi Greci, ed in particolare a Nicandro (circa 100 a.C.) e Teofrasto (circa 300 a.C.). Teofrasto (filosofo e scienziato greco, nato ad Ereso, nell'isola di Lesbo) è stato il primo grande studioso occidentale delle piante e può essere considerato il fondatore della scienza botanica. Nelle sue opere principali "Ricerche sulle piante" e "Cause delle piante" è, infatti, raccolto tutto quanto era possibile accertare, direttamente o indirettamente, con i pochi e rudimentali strumenti disponibili a quell'epoca. Lo stesso termine "oppio" deriva dal greco «*opion*» che significa "succo" (è inteso il riferimento al succo del papavero).

Nell'antica Roma se ne ha notizia in base a quanto ci hanno trasmesso Virgilio (circa 40 a.C.), che parla delle diverse proprietà terapeutiche dell'oppio, e Discoride e Plinio il Vecchio (circa 100 d.C.) che parlano degli effetti tossici del "meconium", un particolare decotto dell'oppio.

Anche nel mondo arabo l'uso dell'oppio si diffonde rapidamente, soprattutto per opera di Avicenna (filosofo e medico musulmano, nato a Bukhara nel 980).

Nel Medio Evo l'oppio entra a far parte della farmacologia ufficiale e solo nel periodo dell'Inquisizione (1478-1609) se ne proibì l'uso.

L'oppio è costituito dall'essudato (lattice) proveniente dalle capsule seminali immature del *Papaver Somniferum*, pianta indigena dell'Asia Minore, ma ora coltivata, legalmente od illegalmente, anche in molte altre parti del mondo: India, Cina, Turchia e la vecchia U.R.S.S..

In tempi più recenti (inizio 1990) un'enorme quantità di oppio ed eroina ha invaso l'Europa e gli U.S.A., partendo da quattro diverse zone geografiche: il "triangolo d'oro" (Birmania, Laos e Thailandia), il "crescente d'oro" (Pakistan, Iran ed Afghanistan) il Messico ed il Libano. Il territorio compreso tra i confini di Birmania,

Laos e Thailandia, nel 1990 produrrà circa 30 tonnellate di eroina. Dalla Birmania arriveranno tre le 2200 - 2600 tonnellate di oppio (erano 1600 nel 1988, 2000 nel 1989); dalla Thailandia 50 tonnellate (invariato fino al 1990) mentre dal Laos dovrebbero arrivare circa 400 tonnellate (100 in più rispetto al 1989). La Thailandia è l'ultima nella lista dei produttori di oppio nella zona del Sud-Est asiatico, ma è la prima nell'organizzazione del traffico della droga. Nelle zone del "Crescente d'Oro", l'Afghanistan avrà, per il 1990 una produzione di 585 tonnellate d'oppio, l'Iran di 300 tonnellate ed il Pakistan di 130 tonnellate. Se questi paesi sono i principali produttori di oppio di quella zona, alla Turchia è affidato il compito di raffinazione della morfina e di preparazione dell'eroina.

Il 70% dell'eroina consumata sul mercato illecito italiano arriva da questi ultimi quattro paesi.

Tra le *rotte* seguite dalla droga, le più importanti (in tempi moderni) sono:

- la "via dei Balcani": la droga arriva a bordo di grossi "tir" gestiti dalla mafia turca;
- le "spedizioni marittime": la mafia turca (soprattutto di Istanbul) invia la droga sfruttando le piccole compagnie di navigazione (soprattutto turche e greche);
- l'"Africa": per aggirare i crescenti controlli i trafficanti fanno transitare gli stupefacenti attraverso alcuni paesi africani (la Nigeria è la più coinvolta in questo traffico verso l'Europa), usando corrieri locali.

Negli ultimi anni anche il Libano (soprattutto nella valle della Bekaa), oltre ad essere il paradiso dei terroristi politici di mezzo mondo è diventato uno dei principali produttori di oppio la cui coltivazione e traffico è protetto dall'esercito siriano e molto spesso la droga viene scambiata con armi per fini terroristici.

La coltivazione del *Papaver Somniferum* e la raccolta dell'oppio sono procedimenti molto semplici e non richiedono particolari conoscenze tecnico-scientifiche da parte degli agricoltori addetti alla raccolta del lattice. La pianta del *Papaver Somniferum* si sviluppa completamente dopo circa tre mesi dalla semina e la germinazione dura da due a quattro settimane; dopo la fioritura (che dura circa quaranta ore) e la caduta dei petali, le capsule sono pronte per la raccolta dell'oppio. A questo stadio della maturazione delle piante, le capsule vengono incise con appropriati coltelli (con incisioni a forma di "liscia di pesce") solo superficialmente e fuoriesce un succo di colore biancastro, denso e lattiginoso, di sapore amarognolo, che a contatto con

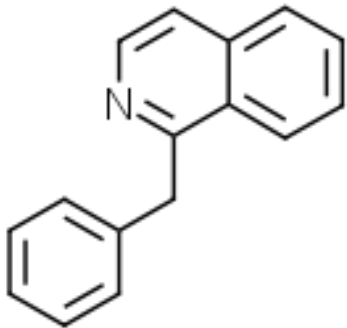
l'aria si imbrunisce, rapprendendosi in gocce che poi (alcune ore dopo l'incisione) vengono raccolte, mediante raschiamento, e foggiate in "pani" di varie dimensioni, del peso di 200-1000 grammi. Generalmente, l'oppio di recente produzione si presenta sotto forma di masse brune abbastanza molli; con il tempo i pani di oppio induriscono fino a diventare fragili e di colore bruno nerastro ed emanano un caratteristico odore, molto acuto e piccante. Più del 50% dell'oppio è costituito da sostanze vegetali di scarso interesse farmacologico: mucillagini, gomme, zuccheri, grassi, proteine, acidi organici (meconico, lattico, acetico), acidi inorganici (solforico, fosforico), sostanze peptiche, coloranti, tannini. Circa il 25% dell'oppio (rispetto al peso secco) è costituito da numerosi alcaloidi.

ALCALOIDI DELL'OPPIO

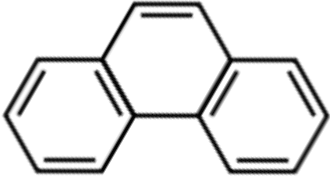
I più importanti alcaloidi dell'oppio sono almeno 25 ed appartengono a distinte famiglie chimico strutturali (Tab. 3)⁴²:

a) alcaloidi benzilisoquinolinici: i più importanti sono la papaverina (circa 1% dell'oppio), la noscapina o narcotina (circa il 5% dell'oppio), la narceina (circa lo 0,2% dell'oppio).

b) alcaloidi fenantrenici: i più importanti sono la morfina (circa il 10% dell'oppio), la codeina (circa lo 0,4% dell'oppio) e la tebaina (circa lo 0,4% dell'oppio).

Tipo di struttura	Alcaloide naturale	Media (%)
 <p>Benzilisoquinolina</p>	<p>Papaverina Noscapina (narcotina) Narceina</p>	<p>1,0 5,0 0,2</p>

⁴² C. Baccini, *CALEIDOSCOPIO - Le droghe d'abuso (I) - Oppioidi, cocaina, cannabinoidi*, Genova, MEDICAL SYSTEMS S.P.A., 1990.

 <p>Fenantrene</p>	Morfina Codeina Tebaina	10,0 0,4 0,4
---	-------------------------------	--------------------

Tab.3: Principali alcaloidi dell'oppio suddivisi nei due diversi gruppi strutturali.

E' importante sottolineare che soltanto gli alcaloidi fenantrenici presentano un'attività stupefacente, mentre gli alcaloidi benzilisoquinolinici sono caratterizzati da importanti attività farmacologiche ma di tipo non stupefacente (azione spasmodica simile a quella prodotta dalla papaverina). Trattandosi di composti naturali, la percentuale degli alcaloidi dell'oppio varia in funzione della natura del terreno in cui germoglia la pianta di papavero e delle condizioni climatiche (Tab. 4).

Tipo di oppio	Morfina %	Codeina %	Tebaina %	Papaverina %	Narceina %	Nicotina %
Turco	11-13	0,3-1	0,3-0,4	0,3-0,9	3-4	4-5
Iraniano	9-11	1,5-2,5	0,3-0,5	0,3-1,5	2,5-3	3-5
Indiano	8-11	1,5-3	0,3-0,5	0,3-1,5	3-5	4-5
Jugoslavo	12-16	0,5-1	0,2-0,5	0,2-0,4	2-3	2-4

Tab.4: Composizione alcaloide dell'oppio di diversa provenienza.

Il contenuto in alcaloidi dell'oppio diminuisce con il progredire del tempo; si ritiene che ciò sia dovuto ad un enzima del tipo "perossidasi" che può essere inattivato riscaldando i pani dell'oppio a circa 100°C per almeno due ore. Per studiare dettagliatamente le vie biosintetiche sfruttate dalle piante per sintetizzare sostanze organiche complesse, come appunto gli alcaloidi dell'oppio da parte del *Papaver Somniferum*, si sono impiegate, delle apposite sostanze marcate con isotopi radioattivi (soprattutto ³H e ¹⁴C).

Dei precursori radiomarcanti vengono somministrati alla pianta e, successivamente, i prodotti radioattivi derivati dal metabolismo vegetale vengono isolati e caratterizzati dal punto di vista strutturale. Per lo studio della biosintesi degli alcaloidi si sono utilizzati aminoacidi marcati in una precisa e nota posizione della

molecola. La struttura della morfina suggerisce chiaramente che la molecola dell'alcaloide principale dell'oppio può essere sintetizzata nella pianta partendo da comuni aminoacidi (presenti anche nelle proteine di origine animale): la tirosina e la fenilalanina (Fig. 14).

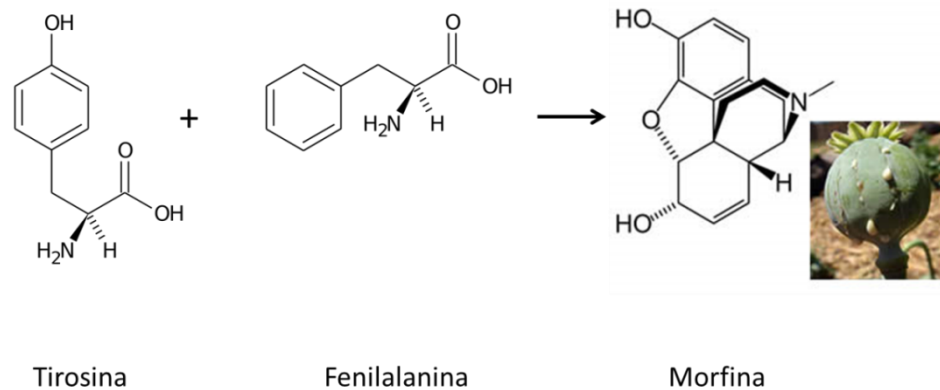


Fig.14: Biosintesi degli alcaloidi nelle piante. Sintesi della morfina per reazione tra due comuni aminoacidi: tirosina e fenilalanina.

Gli alcaloidi dell'oppio solo in piccola parte si trovano allo stato libero, essendo per la maggior parte salificati (gli alcaloidi sono caratterizzati dalla presenza nella loro molecola di un atomo di azoto, N, di tipo basico) sia con acidi organici (più frequentemente) che con acidi minerali (più raramente) (Fig. 15)⁴³.

Tra gli acidi organici più comuni ricordiamo: l'acido lattico, l'acido acetico e, soprattutto, l'acido meconico (acido 3-ossi-g-piron-2,6-dicarbossilico) che è anche la specie acida maggiormente presente nell'oppio (circa il 4%).

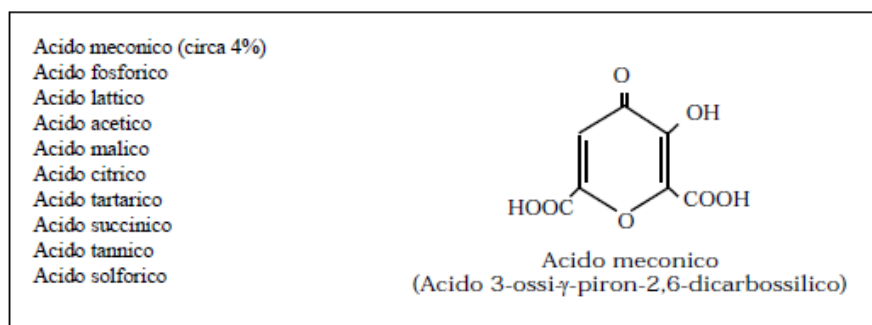


Fig.15: Principali acidi organici ed inorganici contenuti nell'oppio e formula di struttura dell'acido meconico (il più importante acido dell'oppio).

⁴³ C. Baccini, *CALEIDOSCOPIO - Le droghe d'abuso (I) - Oppioidi, cocaina, cannabinoidi*, Genova, MEDICAL SYSTEMS S.P.A., 1990.

Estrazione degli alcaloidi dall'oppio

Per estrarre, a scopi industriali, la morfina e gli altri principali alcaloidi dall'oppio, i pani di oppio grezzo, misto a cloruro di calcio (CaCl_2) vengono sminuzzati ed immersi in appropriate vasche contenenti acqua calda, in modo da lasciar precipitare i residui vegetali e separare una sospensione di morfina che viene concentrata mediante un processo di cristallizzazione frazionata, poi si procede ad un trattamento con idrossido di ammonio ($\text{NH}_4[\text{OH}]$) per separare la morfina-base dalla codeina. La preparazione su base industriale della morfina si esegue con il classico metodo di Robertson - Gregory (Fig. 16)⁴⁴.

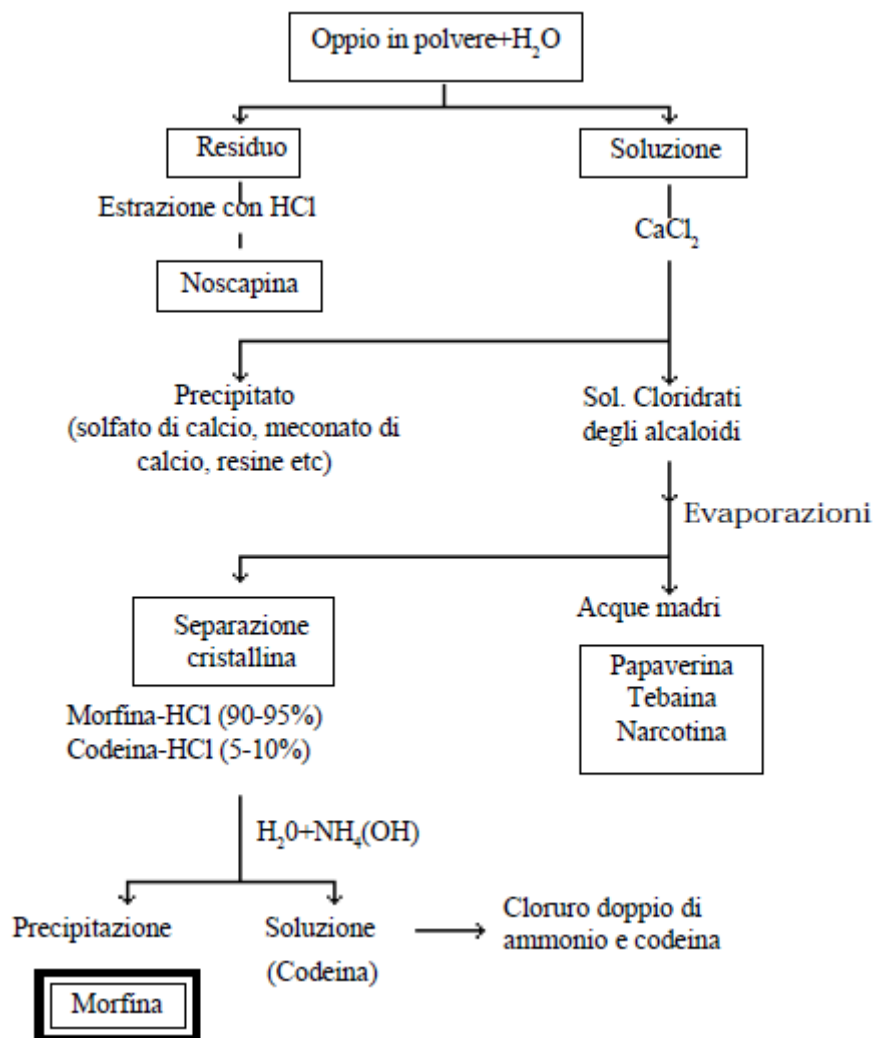


Fig.16: Schema generale di un processo chimico di estrazione della morfina e di altri alcaloidi attivi dell'oppio.

⁴⁴ C. Baccini, *CALEIDOSCOPIO - Le droghe d'abuso (I) - Oppioidi, cocaina, cannabinoidi*, Genova, MEDICAL SYSTEMS S.P.A., 1990.

Questo procedimento analitico si basa esclusivamente su separazioni chimiche, ma nell'industria farmaceutica vengono impiegati anche dei processi estrattivi con solventi organici e delle tecniche cromatografiche per ulteriori separazioni e purificazioni degli alcaloidi. Generalmente, il rapporto standard tra la quantità di oppio utilizzato e la quantità di morfina-base estratta è di circa 10:1; occorrono, cioè 10 Kg di oppio grezzo per ottenere 1 Kg di morfina base. Ovviamente, questi dati sono indicativi e la percentuale di morfina-base estratta dall'oppio varia, soprattutto, in funzione del tipo di oppio impiegato (si veda Tab. 4 precedente): l'oppio di provenienza turca e iugoslava hanno un elevato tenore di morfina (11-13% quello turco e 12-16% quello iugoslavo).

Chimica della morfina

Nel 1803, un giovane farmacista tedesco, Friedrich Serturmer, isolò e descrisse un alcaloide dell'oppio che chiamò morfina, da Morfeo, Dio greco del sonno e dei sogni. Pochi anni dopo furono isolati e descritti altri due importanti alcaloidi dell'oppio: la codeina, per merito di Robiquet, nel 1832, e la papaverina, scoperta da Merck nel 1848.

Verso la metà del XIX secolo era già diffuso ampiamente l'uso di morfina pura al posto dei preparati grezzi di oppio. La struttura chimica della morfina è stata definitivamente accertata da Gulland e Robinson nel 1925.

La struttura della morfina è stata successivamente confermata nel 1952 da Gates e Tschudi, mediante la sintesi chimica totale dell'alcaloide e l'analisi strutturistica ai raggi X.

Più recentemente, sono state chiarite anche la stereochimica e la configurazione assoluta della morfina.

La molecola della morfina è tridimensionale e, come la maggior parte degli oppiacei, ha una struttura rigida a forma di "T", con due ampie superfici idrofobe ad angolo retto, l'una rispetto all'altra. I gruppi funzionali più importanti (ed in gran parte responsabili delle caratteristiche farmaco-tossicologiche della morfina) presenti nella molecola della morfina sono i seguenti:

-*ossidrile fenolico* in posizione 3 (con caratteristiche acide; $pK_a=9,9$), legato ad un anello aromatico semplice;

- ossigeno etero che si lega con il C4 ed il C5 per formare un etere ciclico di tipo furanico;
- ossidrilico secondario in posizione 6;
- doppio legame etilenico in posizione 7-8;
- azoto amminico terziario, N, (con caratteristiche basiche; pKb=6,1) in posizione 17;
- gruppo metilico legato all'unico atomo di Azoto, N, della molecola.

Una delle caratteristiche chimiche più importanti della morfina e dei suoi derivati (ma anche di altri alcaloidi naturali, come la cocaina) è l'isomeria ottica. La morfina e la maggior parte degli altri oppioidi è un composto otticamente attivo ed esiste in due diverse forme isomeriche (enantiomeri) o forme molecolari speculari.

Accurati studi di strutturistica chimica hanno dimostrato che l'isomero naturale della morfina fa ruotare il piano della luce polarizzata verso sinistra, ossia in senso antiorario, ed è farmacologicamente e tossicologicamente attivo, mentre l'isomero destrogiro (rotazione della luce polarizzata verso destra, ossia in senso orario) è, dal punto di vista farmaco-tossicologico, totalmente inattivo.

Le caratteristiche chimico-fisiche di morfina, eroina e codeina (Tab. 5) sono di estrema utilità per il chimico che deve caratterizzare o purificare queste sostanze stupefacenti.

Oppiato	Formula bruta	PM	p.f. (°C)	λ max (nm)
Morfina	$C_{17}H_{19}NO_3$	285,35	254	284
Eroina	$C_{21}H_{23}NO_5$	369,42	173	279
Codeina	$C_{18}H_{21}NO_3$	299,40	157	284

Tab.5: Principali caratteristiche chimico-fisiche della morfina, eroina e codeina.

La morfina ha formula bruta $C_{17}H_{19}NO_3$, e peso molecolare di 285,35. La morfina-base anidra è costituita da cristalli ortorombici (quando la cristallizzazione avviene dall'anisolo) che fondono a 254° C, mentre una forma metastabile fonde a 197° C. Da soluzioni acquose cristallizza con una molecola di acqua mentre a contatto con l'aria scurisce lentamente.

Assorbe nell'ultravioletto ad una λ max a 284 nm. Estremamente importanti per comprendere le proprietà farmacologiche della morfina sono i dati sperimentali relativi alla sua solubilità nei mezzi acquosi.

A causa della sua composizione chimica, la morfina è una molecola poco solubile in acqua (≈ 149 mg/L); è, invece, solubile nelle soluzioni acide (come base protonata) e nelle soluzioni basiche (come sale del gruppo ossidrilico-fenolico).

La solubilità in acqua della morfina aumenta con l'aumentare della temperatura:

1 gr si scioglie in 5L di acqua a circa 4° C, in 3L di acqua a circa 37° C ed in 1,1L di acqua a 100° C.

La morfina è molto più solubile nei solventi organici: 1 gr si scioglie in 0,2L di etanolo a freddo ed in circa 1L di etanolo bollente, in 1,2L di triclorometano (CHCl₃) ed in 0,01L soltanto di metanolo bollente.

La morfina viene generalmente conservata ed usata non come base libera, ma sotto forma salificata: cloridrato o solfato. Queste forme salificate sono molto solubili in acqua; il cloridrato di morfina cristallizza in forma di aghi incolori e polvere cristallina di sapore amaro con tre molecole di acqua (C₁₇H₁₉NO₃-HCl-3H₂O), con PM pari a 375,86.

La codeina è l'etere metilico della morfina (3-metilmorfina). Si può isolare dall'oppio nel processo di estrazione della morfina (si veda Fig.16)⁴⁵, ma è preferita la preparazione semisintetica che sfrutta la metilazione della morfina. La codeina ha formula bruta C₁₈H₂₁NO₃, ed PM di 299,40; si presenta in cristalli ottaedrici che fondono a 157° C e assorbe nell'UV. Ha molte altre proprietà chimico-fisiche simili alla morfina, come il massimo di assorbimento nell'ultravioletto (λ max) a 284 nm (eguale a quello relativo alla morfina) (Fig. 17)⁴⁶.

⁴⁵ C. Baccini, *CALEIDOSCOPIO - Le droghe d'abuso (I) - Oppioidi, cocaina, cannabinoidi*, Genova, MEDICAL SYSTEMS S.P.A., 1990.

⁴⁶ Ibidem.

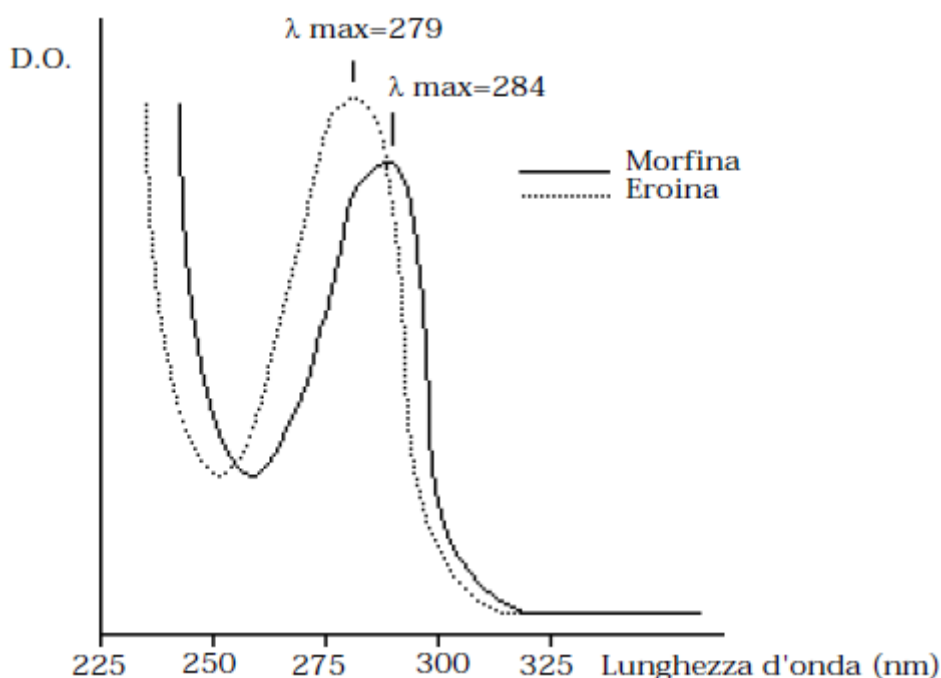


Fig.17: Assorbimento ottico nella zona dell'ultravioletto (U.V.) della morfina e dell'eroina; sono indicate le lunghezze d'onda (λ max) corrispondenti al massimo assorbimento.

La base libera è poco solubile in acqua, mentre i suoi sali mostrano una discreta solubilità.

La codeina può essere usata per ottenere anche la morfina mediante un processo di demetilazione e, per questa ragione, è stata iscritta nella lista delle droghe stupefacenti.

La codeina viene generalmente usata nella pratica medica come efficace antitussivo, ma non deve essere dimenticato il suo potere analgesico; la codeina produce anche effetti ipnotici ed assuefazione, anche se di entità inferiore alla morfina. Per ossidazione la codeina si trasforma in codeinone, il cui diidroderivato è noto commercialmente come «Dicodid».

IV. 2 CANNABINOIDI (HASHISH E MARIJUANA)

Un tipo di tossicodipendenza diverso da quello osservato per gli oppio-narcotici e per la cocaina può essere prodotto da un numeroso gruppo sostanze sia di origine naturale (soprattutto alcaloidi) che di sintesi.

In accordo con F.C. Brown (1972) possiamo classificare i principali allucinogeni in sei diversi gruppi:

a) derivati dell'acido lisergico (dietilammide dell'acido lisergico o LSD);

- b) indolachilamine (dimetiltriptamina, psilocibina, ibogaina);
- c) fenilettilamine (mescalina, amfetamina, trimetossiamfetamina, dimetossimetilamfetamina, DOM);
- d) esteri del piperidilbenzilato (fenilciclidina);
- e) cannabinoidi (derivati attivi della Cannabis);
- f) allucinogeni di diversa natura chimica.

I più importanti allucinogeni naturali sono la “mescalina” (deriva da una pianta delle cactacee, il “peyotl” o “peyote”), la psilocibina e la psilocina (ricavate da dei funghi come la *Psilocybe mexicana* e la *Stropharia cubensis*) e la dietilamide dell’acido lisergico o LSD (deriva dalla segale cornuta o *Claviceps purpurea*, un fungo parassita che cresce sui chicchi di segale e di frumento).

I cannabinoidi, ossia i derivati attivi della cannabis, si distinguono nettamente dagli altri allucinogeni, come l’LSD, la mescalina o la psilocibina perché sono meno potenti dal punto di vista farmaco-tossicologico, non alterano fortemente la coscienza del consumatore e non provocano fenomeni di assuefazione; in genere i consumatori di marijuana o di hashish si autoregolano l’assunzione delle droga al fine di ottenere il grado di euforia desiderato in un particolare momento della loro vita. In questo paragrafo tratteremo alcuni aspetti della chimica, biochimica e farmaco-tossicologia dei cannabinoidi, ossia dei componenti attivi della pianta della canapa (cannabis).

Storia e botanica

La storia della cannabis, da cui si prepara l’hashish e la marijuana è molto vasta ed antica. La prima testimonianza attendibile sulle azioni stupefacenti dei derivati della Cannabis si trova in un compendio di medicina cinese (un erbario) attribuito all’imperatore Shen Nung, nel 2737 a.C. L’uso della cannabis come sostanza stupefacente si estese dalla Cina all’India e da qui al Medio Oriente ed all’Africa Settentrionale, infine, in Occidente.

Nell’Europa, l’uso stupefacente dei derivati della cannabis si sviluppa dopo il 1800 d.C. (probabilmente portati in patria dai soldati napoleonici che avevano partecipato alla campagna d’Egitto). Della Cannabis ne parlano gli Assiri (popolo semitico che abitò la regione degli altipiani del fiume Tigri tra il 2.000 ed il 600 a.C.),

Omero (vissuto tra l'VIII ed il VII secolo a.C.) nell'Odissea, Erodoto (vissuto nel V secolo a.C.) e Galeno (medico, filosofo, anatomista dell'antichità greco-romana).

Nell'America Meridionale e Centrale la marijuana è nota da secoli, mentre negli U.S.A. il suo uso come stupefacente si sviluppò a partire dal 1920. Ad ogni modo, si può notare che la pianta della canapa, oltre che al suo antico e tradizionale impiego come fibra tessile (per questi scopi si usano i fusti della pianta) o per la produzione di olio (in questo caso si usano i semi della pianta) ha suscitato in ogni tempo ed in ogni luogo del mondo un grande interesse soprattutto per le sue proprietà euforizzanti.

Le piante di canapa che si trovano in natura sono numerose e tutte riconducibili alla *cannabis sativa* classificata da Linneo nel 1753. Sino a poco tempo fa si credeva che le specie di cannabis fossero diverse e si parlava specificamente di *cannabis indica*, *cannabis messicana*, *cannabis americana* etc. Oggi, è comunemente accettato che delle piante di canapa esistono solo delle "varietà chimiche": piante, cioè, che hanno contenuti diversi di cannabinoidi ma non sono delle specie diverse dal punto di vista morfologico.

La *cannabis sativa* è una pianta arbustiva o erbacea dioica, annuale, appartenente al genere delle Cannabacee (o cannabinacee), della famiglia delle Moracee.

La cannabis è, molto verosimilmente, originaria dell'Asia Centrale, ma oggi cresce spontaneamente in molte zone del mondo, anche se predilige il clima temperato e tropicale. Le piantagioni di cannabis sono particolarmente sviluppate in India (specialmente al nord-ovest), in Iran, in Pakistan, nell'Afghanistan, in Marocco, in Siria, nel Nepal e nel Libano. In America è coltivata nel Messico ed in alcuni Stati degli U.S.A. come il Kentucky, il Michigan e la South-Carolina. Particolarmente preoccupante è il ruolo svolto dal Libano (soprattutto nella Valle della Bekaa nella produzione dell'hashish: dal 1982 al 1989 la produzione è passata da 40 a 3000 tonnellate e la superficie coltivata è passata da 80 Km² ad oltre 1000 Km². Recentemente i trafficanti di droga siriano-libanesi hanno deciso di espandere i loro affari in Europa ed hanno stabilito alleanze con i colombiani per entrare nel giro della coca. Il contenuto in principi attivi della pianta di canapa è fortemente influenzato dal clima, dal terreno in cui sono coltivate, dall'esposizione alla luce solare e dalla prevenzione dell'impollinazione.

Chimica e biochimica dei cannabinoidi

Il contenuto in sostanze attive della cannabis è molto complesso e ancora da definire. I principi attivi, dai quali dipende gran parte dell'attività farmacologica della pianta, sono chiamati *Cannabinoidi*. Oltre ai cannabinoidi la cannabis contiene molte altre sostanze attive (Tab. 6), appartenenti alla classe degli alcaloidi, degli steroidi, e dei terpeni.

Tipo di sostanze	Sostanze naturali
Cannabinoidi	- Δ^9 -THC ⁰ , Δ^8 -THC ⁰ , Cannabivarina ⁰ , Tetraidrocannabivarina ⁰ . - Cannabinolo, cannabidiolo, Cannabigerolo, Cannabicromene, Cannabiciclogo. - Acido cannabinolico, Acido Δ^9 -THC.
Alcaloidi	- Cannabamine (A, B, C, D), Muscarina, Trigonellina.
Steroidi	- β -Sitosterolo, Campestrolo.
Triterpeni	- Friedelina, Epifriedelanolo.

Tab.6 : Principali sostanze attive contenute nelle piante di cannabis in quattro diversi gruppi strutturali: cannabinoidi, alcaloidi, steroidi, triterpeni.

(⁰)Cannabinoidi psicotossici. THC=Tetraidrocannabinolo.

I cannabinoidi sono un gruppo di composti C-21 con una struttura chimica particolare; questi composti hanno l'interessante caratteristica di essere presenti soltanto in questo tipo di piante. La struttura chimica dei cannabinoidi può essere riconducibile a due tipologie chimiche diverse: la struttura "dibenzopiranic" e la struttura "monoterpenoide". Esistono due diversi sistemi di numerazione, per questo tipo di composti organici naturali, correlati alle due diverse denominazioni strutturali suddette:

- a) la numerazione "formale" o "dibenzopiranic";
- b) la numerazione "monoterpenoide".

Ad esempio, due dei principali cannabinoidi assumono due diverse numerazioni: uno si può chiamare Δ^9 -THC (struttura dibenzopiranic) o Δ^1 -THC (struttura monoterpenoide) mentre l'altro composto si può chiamare Δ^8 -THC (struttura dibenzopiranic) o Δ^6 -THC (struttura monoterpenoide). Per evitare possibili confusioni, in questo studio si usa solo la numerazione dibenzopiranic.

I principali cannabinoidi sono i tetraidrocannabinoli, o THC, ossia il Δ^9 -THC (il numero 9 indica la posizione di un doppio legame sul primo anello cicloesano), un

suo isomero, il Δ^8 -THC e due isomeri dell'acido Δ^9 -THC: l'acido A con un gruppo carbossilico in posizione 2 dell'anello fenolico e l'acido B con un gruppo carbossilico in posizione 4 dell'anello fenolico. Il Δ^9 -THC è il cannabinoide farmacologicamente più attivo e viene usato come sostanza di riferimento per stimare il potere stupefacente delle varie preparazioni a base di cannabis. Il Δ^9 -THC è una molecola abbastanza instabile e, soprattutto in ambiente acido, tende a trasformarsi nel suo isomero meno attivo, il Δ^8 -THC.

Le molecole dei due acidi tetraidrocannabinolici sono, invece, sensibili al calore, e quando i derivati della cannabis vengono fumati, questi cannabinoidi tendono a decarbossilarsi (perdono il gruppo carbossilico, -COOH) ed a formare il Δ^8 -THC ed il Δ^9 -THC. Il Δ^9 -THC è un olio viscoso, praticamente insolubile in acqua e solubile in etanolo, acetone e glicerolo.

I cannabinoidi presenti nella cannabis sono almeno 30. Oltre ai due tetraidrocannabinoidi ed all'acido tetraidrocannabinolico i più importanti cannabinoli psicoattivi isolati dalla cannabis sono:

- a) cannabinolo (ed acido cannabinolico);
- b) cannabidiolo (ed acido cannabidiolico);
- c) cannabicromene (ed acido cannabicromenico);
- d) cannabigerolo (ed acido cannabigerolico);
- e) cannabicitolo (ed acido cannabicitolico);
- f) cannabifurano.

I cannabinoli come già osservato precedentemente per la morfina e la cocaina sono composti otticamente attivi e solo le forme levogire sono farmacologicamente attive; inoltre, questi particolarissimi prodotti organici naturali sono sensibili (in grado diverso a seconda della struttura chimica) sia al calore che alla luce.

Preparazioni a base di cannabis

In commercio si trovano diversi preparati a base di cannabis (Tab. 7); generalmente sono costituiti dalle infiorescenze femminili non fecondate, impastate in masse viscosi (a causa dell'essudato resinoso della pianta), verdastre, di odore particolare. Il valore commerciale dei prodotti derivati dalla cannabis è proporzionale alla loro attività stupefacente, ossia alla quantità di tetraidrocannabinoidi presenti (Δ^9 -THC e Δ^8 -THC).

Nome comune	Origine **	THC* (%)	Potenza relativa *
Marijuana, kiff, dagga	Miscela costituita da varie parti (tritate e seccate) provenienti dall'intera pianta.	0,5-1,5	1
Bhang	Equivale alla marijuana per attività e composizione ma assunta come bevanda (decotto) soprattutto in India.	0,5-1,5	1
Ganja	Omogenato di resina e di foglie provenienti dalle sommità fiorite della pianta.	2-4	3
Hashish, charas, chira	Resina relativamente pura estratta dalle sommità fiorite della pianta.	3-7	5
Olio di hashish	Estratto di resine pregiate ad elevato contenuto di cannabinoidi attivi.	20-40	30

Tab.7 : Principali derivati vegetali della cannabis. * Valori medi ** La modalità di assunzione più comune è la via inalatoria (con l'eccezione del bhang), per mezzo di sigarette o di particolari pipe.

Queste preparazioni naturali possono essere divise in quattro gruppi diversi a seconda della loro potenza stupefacente:

- a) la marijuana (o Kiff o Dagga) ed il Bhang sono i preparati con la minore attività stupefacente ed un contenuto medio di THC corrispondente allo 0,5-1,5%;
- b) il ganja ha un'attività stupefacente superiore alla marijuana (circa il triplo) ed un contenuto medio di THC corrispondente al 2-4%;

c) l'hashish (o charas o chira) ha un'attività ancor più potente del ganja (circa cinque volte quella relativa alla marijuana) ed un contenuto medio di THC corrispondente al 3-7%;

d) l'olio di hashish ha la più alta potenza stupefacente ed un elevatissimo contenuto di THC, corrispondente al 20-40%.

La marijuana è una preparazione contenuta mescolando varie parti della pianta di cannabis e, generalmente, viene fumata da sola od insieme a tabacco sotto forma di sigarette.

Il bhang è equivalente alla marijuana per preparazione, ma viene usato come bevanda (facendone un decotto), quasi esclusivamente in India.

Il ganja è un composto omogenato costituito dalla resina e dalle foglie provenienti dalle sommità fiorite della pianta e viene usato come la marijuana.

L'hashish si ottiene dalla resina pura estratta dalle sommità fiorite della pianta femminile e viene commercializzata sotto forma di bastoncini o tavolette di diverso colore: nero del Pakistan e dell'Afghanistan, verde di Tijuana (Messico) ed oro di Acapulco (Messico).

Il derivato della cannabis a maggiore attività stupefacente è l'olio di hashish, un estratto di resina pura che spesso viene aggiunto alle sigarette di marijuana per aumentarne il contenuto in THC. Come per ogni altra droga d'abuso, la modalità di assunzione dei derivati della cannabis determina lo sviluppo degli effetti farmacotossicologici del consumatore.

Generalmente, i cannabinoidi vengono assorbiti in modo ottimale per via inalatoria (essenzialmente attraverso il fumo di sigarette, mescolati con tabacco), mentre per via orale l'assorbimento intestinale è meno efficace.

Il valore commerciale e farmaco-tossicologico di un derivato della cannabis dipende essenzialmente dal suo contenuto in cannabinoidi attivi; soprattutto THC, cannabinoide e cannabidiolo. Le variazioni nel contenuto di cannabinoidi osservate in preparazioni di marijuana provenienti da nazioni diverse possono essere notevoli (Tab. 8) e variare dallo 0,04% al 2,2%.

Luogo di coltivazione e preparazione**	THC* (%)	Cannabinolo (%)	Cannabidiolo (%)
Messico	0,01-0,7	0,002-0,59	0,05-0,80
Turchia	0,007-0,37	0,02-0,08	0,03-1,7
U.S.A. (Minnesota)	0,04-0,07	0,003-0,02	0,77-1,3
Tailandia	1,3-2,2	tracce	0,11-0,16

Tab.8 : Composizione in cannabinoidi attivi di "marijuana" di diversa provenienza. (*) THC= Tetraidrocannabinolo (Δ^9 -THC+ Δ^8 -THC); (**) La quantità di cannabinoidi attivi prodotti dalla cannabis dipende fortemente dal clima, dal terreno di coltivazione, dall'esposizione alla luce solare e dalla prevenzione dell'impollinazione (la fecondazione riduce la produzione della resina).

Le composizioni in cannabinoidi di un preparato generico di marijuana e di hashish sono riportate nella tabella sottostante.

I cannabinoidi contenuti nell'hashish sono divisi in base alle caratteristiche chimiche: acidi e neutri.

Cannabinoidi	Marijuana*	Hashish*		
	(Acidi+neutri) %	(acidi) (%)	(neutri) (%)	(acidi+neutri) (%)
Δ^9 -THC	0,72	2,10	3,30	5,40
Δ^8 -THC	-	-	-	-
Cannabinolo	0,26	0,20	0,30	0,50
Cannabidiolo	0,04	3,50	3,74	7,24
Cannabiciclolo	0,09	-	0,11	0,11
Cannabigerolo	-	-	0,19	0,19
Cannabicromene	0,26	0,20	1,30	1,50

Tab.9 : Composizione in cannabinoidi di marijuana ed hashish (per l'hashish i cannabinoidi sono divisi in acidi e neutri). (*) Le (%) sono relative al peso "secco" dei campioni esaminati; (-) = assente.





CAPITOLO V

PARTE SPERIMENTALE

V.1 I CAMPIONI

La Tabella n°10 sottostante riporta schematicamente le immagini dei reperti ritrovati durante lo scavo archeologico a Mauritius, i cui frammenti sono stati oggetto del caso di studio. Vengono riportati, inoltre, campioni di oppio e Cannabis Indica Combusti utilizzati come standard di riferimento⁴⁷.

Tabella n° 10:

Campione	Codice	Tipologia	Periodo	Immagine catalogazione
1	F11_Bric10_SU200_n01	Hookah bowl, Top part (water pipe bowl).	Seconda metà del XIX secolo.	
2	C02_Bric10_SU138_n59	British White Clay Tobacco Pipe.	Seconda metà del XIX secolo.	
3	F09_Bric10_SU163_n07	Hookah bowl, Top part (water pipe bowl) or a terminal part of a short chillum.	Seconda metà del XIX secolo.	
4	F06_Bric10_SU133_n55	Hookah bowl, Top part (water pipe bowl).	Seconda metà del XIX secolo.	

⁴⁷ Immagini realizzate e fornite dall'archeologo referente dello scavo a Mauritius, Dott. D. Calaon, Dept. of Anthropology, Stanford University (US) – Dip. Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Cà Foscari (VE).

5	Standard	Residui di oppio combusto.	XXI secolo.	 60X
6	Standard	Residui di Cannabis.	XXI secolo.	
A	F01_Bric10_SU133n_55	Hookah bowl, Top part (water pipe bowl).	Seconda metà del XIX secolo.	
B	F12_AGT03_C_92	Hookah bowl, Top part (water pipe bowl).	Seconda metà del XIX secolo.	
C	F13_AGT03_C_36	Hookah bowl, Top part (water pipe bowl).	Seconda metà del XIX secolo.	
D	F14_AGT03_C_152	Hookah bowl, Top part (water pipe bowl).	Seconda metà del XIX secolo.	

E	F05_Bric10_SU133_n55	Hookah bowl, Top part (water pipe bowl).	Seconda metà del XIX secolo.	
F	C9_Bric10_SU138_n55	British White Clay Tobacco Pipe.	Seconda metà del XIX secolo.	
G	Csn_Bric10_SU215_n01	British White Clay Tobacco Pipe.	Prima metà del XIX secolo.	
H	F15_Bric10_SU132_n55	Thin hookah bowl.	Seconda metà del XIX secolo.	

V.2 TECNICHE D'INDAGINE UTILIZZATE

Il progetto analitico proposto in questo lavoro di tesi ha lo scopo di determinare la composizione dei residui di combustione presenti nei fornelli dei reperti (pipe e narghilè), per individuare la presenza di tracce di oppiacei e quindi contribuire in maniera significativa alla conoscenza degli aspetti sociali e storici dell'Isola.

La letteratura scientifica non fornisce molte indicazioni al riguardo, alcuni articoli derivano dal settore delle indagini forensi, e molto spesso si è dovuto ricorrere a indagini comparative.

Le indagini sono state innanzitutto relative alla caratterizzazione morfologica dei campioni di cenere ricavate dai reperti (MO e SEM), seguita da una caratterizzazione chimica mediante FTIR e ATR e quindi ad una analisi più accurata delle frazioni organiche mediante GC/MS TOF.

V.2.1 MICROSCOPIA OTTICA (MO)

Tutti i campioni sono stati in primo luogo esaminati attraverso microscopia per acquisire informazioni su alcune caratteristiche macroscopiche. In particolar modo sono stati studiati il colore, la compattezza, la presenza di discontinuità nella massa e la presenza o meno di significative quantità di residui di combustione sulla parte del campione corrispondente alla parte interna della pipa o del narghilè, cioè quello a contatto con la sostanza combusta.

Il microscopio ottico è considerato uno strumento indispensabile all'osservazione preliminare e alla preparazione del campione destinato ad altre analisi, quali per esempio al SEM.

Il microscopio ottico utilizzato in questo studio è un Olympus Cover 018 con potere d'ingrandimento da 0.7 a 11.5⁴⁸.

I campioni studiati al microscopio ottico sono stati analizzati tal quali, senza subire alcun processo di preparazione, e fotografati con fotocamera digitale collegata al microscopio in luce riflessa.

V.2.2 MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (SEM)

Le informazioni ricavabili attraverso le osservazioni al SEM sono di tipo morfologico-qualitativo⁴⁹.

La microsonda elettronica EDX permette, inoltre, di eseguire analisi chimiche elementari semi-quantitative del campione.

Generalmente indagini di questa natura non vengono condotte su residui di cenere. In alcuni studi si è tentato di individuare attraverso l'utilizzo del SEM il contenuto di tabacco nelle sigarette, ottenendo risultati più o meno significativi, ma non utili ai fini per questo studio⁵⁰.

L'utilizzo di questa tecnica analitica per l'identificazione di questi composti organici leggeri non è la più indicata, in quanto si potrebbe incorrere nella loro

⁴⁸ Strumentazione del laboratorio del Campus Scientifico dell'Università Cà Foscari di Venezia.

⁴⁹ <http://patrimonioculturale.enea.it/ambiti-di-ricerca/diagnostica-avanzata-per-la-conservazione-ed-il-restauro/la-microscopia-ottica-elettronica-e-microanalisi-applicata-ai-beni-culturali>

⁵⁰ S. S. Baz, *Qualitative and Quantitative analysis of some imported cigarette samples locally used in Saudi Arabia by Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive Spectroscopy*, Journal of American Science 2015,11(5).

volatilizzazione, durante le procedure di preparazione del campione, perdita dello stesso a causa dell'irradiazione con il fascio di elettroni e con il rischio di contaminazione dello strumento.

Se il campione dovesse essere stabile e conduttivo, la risposta data dallo strumento sarebbe comunque limitata (intorno al 5%).

Preparazione standard dei campioni per analisi al SEM

Generalmente i campioni vengono sottoposti a un pre-trattamento attraverso due possibili vie: la metallizzazione delle superfici o lavorando in bassovuoto.

In questo caso di studio di è operato attraverso la prima via:

Metallizzazione delle superfici: si utilizzano Au, Au-Pd, C. L'Au porta un vantaggio per le osservazioni con elettroni retrodiffusi. È sufficiente uno strato di 10 – 20 nm di spessore; l'inconveniente è che viene alterato il campione, non più utilizzabile per altre analisi.

I campioni in esame in questo studio sono stati sottoposti a metallizzazione con *sputtering* d'oro e sono stati osservati sotto alto vuoto in *ebackscattered* fino ai 4500 ingrandimenti.

Il voltaggio di accelerazione è stato di 20 KV.

Per le analisi è stato utilizzato lo strumento SEM JEOL JSM 5600 LV con sonda EDX Oxford-Link Isis series 300⁵¹.

V.2.3 GAS CROMATOGRAFIA/SPETTROMETRIA DI MASSA CON ANALIZZATORE AL TEMPO DI VOLO (GC/MS – TOF)

In questo studio il tradizionale analizzatore di massa è stato sostituito da quello a tempo di volo (TOF).

Il TOF è un analizzatore che riesce a distinguere ioni con carica e massa diversi grazie alla tecnica del tempo di volo, poiché essi, accelerati da uno stesso potenziale, percorrono uno spazio uguale in tempi diversi.

L'accelerazione degli ioni all'interno del tubo di volo avviene a energia cinetica costante; le loro velocità variano in modo inversamente proporzionale alla

⁵¹ Strumentazione del laboratorio del Campus Scientifico dell'Università Cà Foscari di Venezia.

massa, ne consegue che gli ioni più leggeri raggiungono prima il detector. Viene quindi misurato il tempo che occorre allo ione per raggiungere un rivelatore ad una distanza nota. Dato che la velocità dello ione dipende dal rapporto massa/carica è possibile calcolare il rapporto m/z dello ione.⁵² (Fig.18)

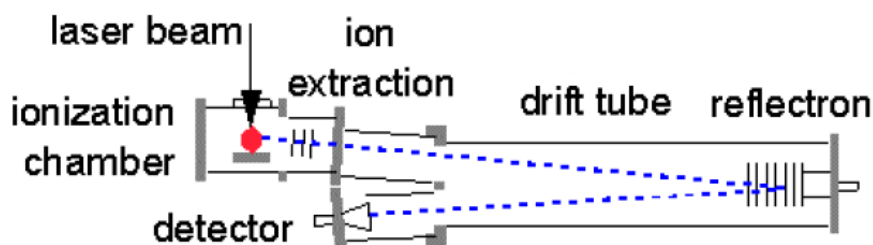


Fig.18: Schema di base del funzionamento di un sistema al TOF

L'analizzatore TOF deve lavorare ad impulsi perché tutti gli ioni devono essere espulsi dalla sorgente nello stesso tempo. Se così non fosse al rivelatore arriverebbe un flusso continuo di ioni che non sarebbero più separabili in funzione del tempo; per questo l'uso di tale analizzatore deve essere affiancato da tecniche di ionizzazione pulsata (MALDI), come è stato fatto in questo studio. In letteratura sono reperibili alcuni articoli scientifici di analisi effettuate in MS/TOF, per esempio in relazione all'identificazione di cannabinoidi sintetici presenti in diversi campioni "Herbal Incense"⁵³; ciò sta ad indicare che tale tecnica analitica permette di ottenere buoni risultati in presenza di queste particolari sostanze.

Preparazione dei campioni per l'analisi al GC/MS TOF

Per un'ottimale analisi GC/MS tutti i campioni sono stati sottoposti a separazione dei residui di combustione dal supporto.

I campioni destinati all'analisi gas cromatografica, quindi, sono stati sottoposti ad una preparazione messa a punto specificatamente per questo studio e in collaborazione con il RIS di Parma⁵⁴: la Tabella n°11 sottostante evidenzia, in base alla quantità di residui di combustione recuperata dai singoli campioni, il

⁵² Skoog, West, Holler, Crouch, *Fondamenti di Chimica Analitica*, EdiSES, 2009.

⁵³ A. D. Lesiak, R. A. Musah, M. A. Domin, J. R. E. Shepard, *DART-MS as a Preliminary Screening Method for "Herbal Incense": Chemical Analysis of Synthetic Cannabinoids*, Journal of Forensic Sciences, March 2014, Vol. 59, N° 2.

⁵⁴ Informazioni ricavate da un colloquio avuto con il Cap. Furlan del Reparto Investigazioni Scientifiche (RIS) dei Carabinieri di Parma, 18 giugno 2015.

rapporto in μL dei solventi scelti per l'estrazione, ovvero Metanolo e Cloroformio puri in rapporto 50:50.

Tabella n° 11:

CAMPIONE	QUANTITA' DI SOLVENTI UTILIZZATA (METANOLO/CLOROFORMIO)	TEMPO IN BAGNO ULTRASUONI
1: Parte superiore del fornello di un narghilè.	10 μL + 10 μL	15 min.
2: Pipe Inglesi in Terracotta bianca.	30 μL + 30 μL	15 min.
3: Parte superiore del fornello di un narghilè.	30 μL + 30 μL	15 min.
4: Parte superiore del fornello di un narghilè.	30 μL + 30 μL	15 min.
5: Standard di oppio.	30 μL + 30 μL	15 min.
A: Parte superiore del fornello di un narghilè.	15 μL + 15 μL	20 min.
B: Parte superiore del fornello di un narghilè.	15 μL + 15 μL	20 min.
C: Parte superiore del fornello di un narghilè.	15 μL + 15 μL	20 min.
D: Parte superiore del fornello di un narghilè.	15 μL + 15 μL	20 min.
E: Parte superiore del fornello di un narghilè.	15 μL + 15 μL	20 min.
F: Pipe Inglesi in Terracotta bianca.	15 μL + 15 μL	20 min.
G: Pipe Inglesi in Terracotta bianca.	15 μL + 15 μL	20 min.
H: Parte superiore del fornello di un narghilè.	15 μL + 15 μL	20 min.

Prima del prelievo dell'estratto per l'analisi GC/MS TOF i campioni sono stati sottoposti ad un bagno ultrasuoni di 15-20 minuti per favorire la solubilizzazione delle fasi organiche presenti⁵⁵.

Le analisi GC/MS con rivelatore al TOF sono state realizzate presso il Laboratorio Applicativo della ditta *DANI Instruments S.p.a.* di Cologno Monzese mediante strumentazione Master GC – TOF nelle condizioni sperimentali riportate di seguito in figura 19.

⁵⁵ La procedura è stata messa a punto dal Reparto Investigazioni Scientifiche (RIS) dei Carabinieri di Parma.


Master GC (Rxi-5ms 20 m, 0.18mm, 0.18µm)				
OVEN			Master TOF	
Temperature (°C)	Rate (°C/min)	Final Temperature (°C)	Range Mass (amu)	40-550
50	17	300 (2min)	Acquisition Rate (Hz)	5
INJECTOR			Ion Source Temperature(°C)	200
Temperature (°C)		280	Transfer Line (°C)	300
Flow (mL/min)		0.6		
Mode		Splitless		
Purge (mL/min)		10		
Sample Volume(µL)		1		

Fig.19: Condizioni sperimentali per l'analisi dei campioni dopo estrazione con la miscela di solventi

V.2.4 SPETTROSCOPIA INFRAROSSA IN TRASFORMATATA DI FOURIER (FTIR) E IN RIFLETTANZA TOTALE ATTENUATA (ATR)

L'analisi FTIR permette di riconoscere i gruppi funzionali presenti all'interno delle molecole sia organiche che inorganiche.

La caratterizzazione viene compiuta generalmente per confronto con gli spettri presenti nelle banche dati o per confronto con spettri di riferimento eseguiti su composti specifici.

L'uso di questa tecnica analitica nel riconoscimento delle droghe è soprattutto relativa all'analisi delle tracce presenti nel siero o nell'urina umana⁵⁶ e viene per lo più affiancata a tecniche specifiche, quali GC-MS o HPLC⁵⁷.

In alcune recenti ricerche si è fatto anche ricorso alla tecnica FTIR in ATR, che non ha però dato i risultati attesi⁵⁸.

In generale si tratta di indagini condotte su campioni tal quali piuttosto che su residui di cenere. In alcuni studi si è tentato di individuare attraverso FTIR la presenza di derivati della combustione di tabacco, anche in questo caso senza

⁵⁶ E.J. Cone, R. Jufer, W.D. Darwin, S.B. Needleman, *Journal of Analytical Toxicology*, 20 (6) (1996), pp. 379–392.

⁵⁷ W. Costin, S.W. Lewis, S.D. Purcell, L.R. Waddell, P.S. Francis, N.W. Bamett, *Analytica Chimica Acta*, 597 (1) (2007), pp. 19–23.

⁵⁸ H. Schulz, M. Baranska, R. Quilitzsch, W. Schutze; *Analyst*, 129 (2004), pp. 917–920.

N. W. Turner, M. Cauchi, E. V. Piletska, C. Preston, S. A. Piletsky, *Rapid qualitative and quantitative analysis of opiates in extract of poppy head via FTIR and chemometrics: Towards in-field sensors*, *Biosensors and Bioelectronics*, Volume 24, Issue 11, 15 July 2009, Pages 3322–3328.

ottenere dei risultati significativi, se non associando questa tecnica alla spettrometria di massa⁵⁹.

In questo lavoro di tesi si è voluto comunque tentare anche questa via analitica, sempre confrontando i risultati con quelli derivanti dall'impiego della GC/MS.

Il problema principale deriva dalla necessità di disporre di standard per il confronto degli spettri FTIR ottenuti dai residui di cenere. Per questo è stato reperito un campione derivante dalla combustione di oppio e un campione di cenere derivante dalla combustione di Cannabis Indica.

Nel caso della Cannabis, è stato registrato anche lo spettro del campione tal quale.

Non essendo stato possibile separare in maniera quantitativa i residui di combustione dal supporto in terra cotta, negli spettri FTIR e ATR sono riconoscibili alcuni picchi relativi al materiale costituente le pipe e i narghilè.

Preparazione dei campioni

I campioni destinati all'analisi sono stati preparati in modo da ottenere delle pastiglie utilizzando bromuro di potassio (KBr) anidro.

Dopo aver miscelato il campione in esame con il KBr, in rapporto in peso circa di 1:100, si è posta la miscela in una pastigliatrice *Specac* dove è stata compressa a circa 10 atm per 15 minuti.

Per quanto riguarda, invece, il campione di Cannabis Indica, esso è stato in parte analizzato tal quale, mediante preparazione sempre della pastiglia KBr, e in parte è stato combusto in muffola a 500-550° C per circa 90 minuti per verificare successivamente i composti residui rimasti, sempre mediante preparazione della pastiglia.

Lo strumento utilizzato per le analisi è uno spettrofotometro Nicolet Magna 750 con una risoluzione di 4 cm⁻¹ e un *range* di misura dell'infrarosso compreso tra i 4000 e i 400 cm⁻¹. Gli spettri sono stati elaborati mediante software Omnic.

⁵⁹ S. M. Rafferty, I. Lednev, K. Virkler, Z. Chovanec, *Current research on smoking pipe residues*, Journal of Archaeological Science, Volume 39, Issue 7, July 2012, Pages 1951–1959.

FTIR in ATR

Lo strumento utilizzato è uno spettrofotometro FTIR Nicolet Nexus 750 in modalità ATR, con cristallo di diamante in grado di analizzare un'area di 0,75 mm² fino a una profondità di circa 1 µm.

I campioni sottoposti a tale analisi sono stati solo il campione 1, relativo ad una pellicola trasparente adesa ai frammenti di narghilè e il frammento di busta porta campione.

La tecnica presenta migliori condizioni operative rispetto alla FTIR classica, in quanto nella maggior parte dei casi i campioni non subiscono danno o alterazione e quindi sono riutilizzabili per ulteriori analisi.

Preparazione dei campioni

I campioni analizzati con questa tecnica non sono stati sottoposti a preparazione, in quanto si prevede l'analisi diretta del campione tal quale. Gli spettri vengono registrati tra i 4000-400 cm⁻¹ effettuando 32 scansioni, con una risoluzione di 4 cm⁻¹. Gli spettri sono stati elaborati successivamente con il software OMNIC 6.0a della *Thermo Nicolet*.

V.2.5 SPETTROSCOPIA RAMAN

In letteratura sono presenti alcuni articoli relativi all'analisi effettuate con Spettroscopia Raman amplificata da superfici (SERS), per esempio in relazione all'identificazione di sostanze oppiacee quali morfina, codeina e idrocodone⁶⁰.

In questo studio è stata utilizzata la spettroscopia Raman per l'analisi di un particolare campione ritenuto significativo, il campione 1, corrispondente a frammenti di narghilè con la presenza di particolari porzioni di un film trasparente più o meno adeso alla loro superficie.

È stata scelta questa tecnica analitica come ulteriore mezzo di confronto ad altre tecniche, quali la GC/MS, per la caratterizzazione ed identificazione di tale film, visti i significativi risultati ottenuti in precedenti studi in materia.

Nonostante quest'approccio analitico su reperti archeologici presumibilmente contenenti residui di sostanze oppiacee non è ancora stato studiato su larga

⁶⁰ V. Rana, M. V. Canameres, T. Kubic, M. Leona, J. R. Lombardi, *Surface-enhanced Raman Spectroscopy for Trace Identification of Controlled Substances: Morphine, Codeine, and Hydrocodone*, *Journal of Forensic Sciences*, January 2011, Vol. 56, N° 1.

scala, è possibile constatare che l'identificazione e lo studio di tali composti si stia evolvendo.

Preparazione dei campioni

La tecnica prevede l'analisi diretta del campione tal quale, senza alcuna preparazione.

Le analisi Raman sono state realizzate dal Laboratorio dei Carabinieri del RIS di Parma mediante strumentazione Microspettroscopio Raman DXR "Thermo Scientific" equipaggiato con laser a lunghezza d'onda di 780 nm (pot. 24mW)⁶¹.

⁶¹ Strumentazione del laboratorio di analisi del Reparto Investigazioni Scientifiche (RIS) dei Carabinieri di Parma, Parco Ducale 3, PR.

CAPITOLO VI

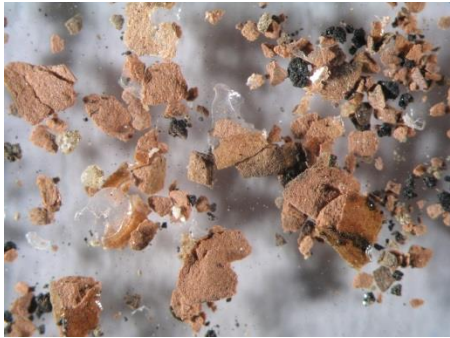
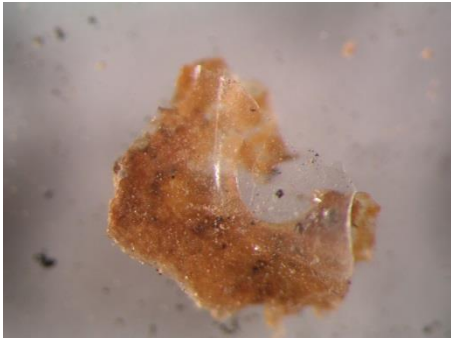


RISULTATI E DISCUSSIONI






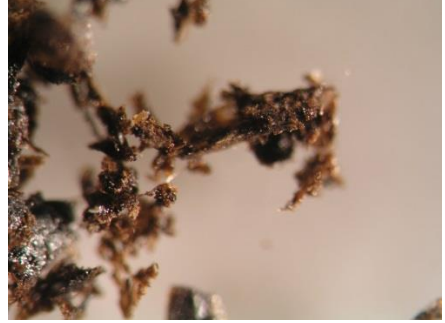

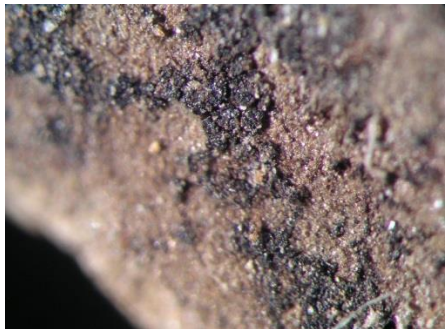


VI.1 ANALISI AL MICROSCOPIO OTTICO (MO)


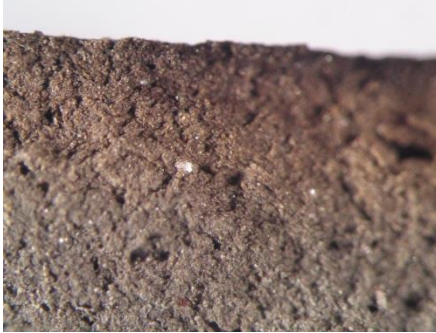








La Tabella n°13 sottostante riporta in maniera schematica le immagini più significative legate alla preliminare analisi al microscopio ottico eseguita su tutti i campioni tal quali a diversi ingrandimenti (da 10X a 450X). Tali osservazioni consentono di individuare i campioni più significativi da sottoporre alle successive indagini diagnostiche.



Oltre ai diversi campioni è riportata in tabella anche l'analisi ottica dei residui di oppio combusto, utilizzato come standard di riferimento per le analisi FTIR e GC/MS.

Tabella n° 13:

Campione	Immagine MO (10X)	Immagine MO (450X)	Descrizione
1			Frammenti del fornello del narghilè e residui di combustione. Si osserva la presenza di una pellicola trasparente adesa alla superficie di alcuni frammenti.
2			Frammenti di pipa inglese bianca e residui di combustione presenti all'interno del fornello della pipa.

3			<p>Polveri e residui di combustione prelevati dalla sezione interna dell'Hoka.</p>
4			<p>Frammenti di Hoka con ridotti residui di combustione. Si osserva la presenza di una pellicola trasparente adesa alla superficie di alcuni frammenti.</p>
5			<p>Residui di ceneri di oppio.</p>
A			<p>Frammento del "collo" dell'Hoka con evidenti residui di combustione ancora adesi alla superficie.</p>
B			<p>Frammenti e polveri dell'Hoka con evidenti residui di combustione ancora adesi alla superficie.</p>

C			<p>Frammento del "collo" dell'Hoka di apparente diversa natura rispetto ai precedenti analizzati, con residui di combustione adesi alla superficie.</p>
D			<p>Frammenti dell'ultima sezione del "collo" dell'Hoka con superficie traslucida.</p>
E			<p>Frammenti di Hoka e residui di combustione di diversa granulometria.</p>
F			<p>Frammenti di pipa bianca inglese con minimi residui di combustione sulla superficie.</p>
G			<p>Frammenti di pipa bianca inglese con limitati residui di combustione sulla superficie.</p>

H			<p>Frammenti in diversa granulometria di un probabile Hoka o di una lampada ad olio, con evidenti residui di combustione.</p>
---	---	--	---

I campioni osservati al microscopio ottico hanno permesso di identificare la presenza più o meno significativa di residui di combustione.

L'osservazione ha permesso, inoltre, di notare la presenza di una sottile pellicola trasparente nei campioni 1 e 4.

Per le analisi chimiche scelte in questo studio i campioni selezionati sono stati quelli in cui la presenza di residui di combustione è risultata maggiore.

VI.2 ANALISI AL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE (SEM)

Gli esiti delle indagini al microscopio elettronico a scansione sono riportate schematicamente nella tabella sottostante con le relative immagini al microscopio ottico e riguardano alcuni campioni significativi, oltre che sullo standard di oppio combusto.

La scelta dei campioni per quest'analisi si è concentrata, sempre per gli scopi di questo studio, su quelli in cui la presenza di residui di combustione è maggiore e su quello relativo allo standard di oppio combusto, con il quale è stato possibile confrontare i risultati ottenuti.

Le analisi elementari eseguite con sonda EDX hanno portato a risultati molto simili per tutti i campioni di pipe e narghilè, rilevando sostanzialmente la presenza di Si, Al, Ca, riconducibili sia ai silico-alluminati costitutivi delle argille cotte, che a residui di combustione del tabacco⁶².

In alcune analisi EDS è stata rilevata anche la presenza di Carbonio, che è da riferirsi alla presenza di particelle di carbone quale residuo della combustione.

⁶² J. A. González, A. C. Carreras, M. del C. Ruiz, *Phase transformations in clays and kaolins produced by thermal treatment in chlorine and air atmospheres*, Latin American applied research, v.37 n.2 Bahía Blanca abr., 2007.


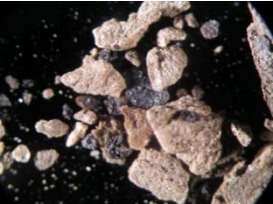
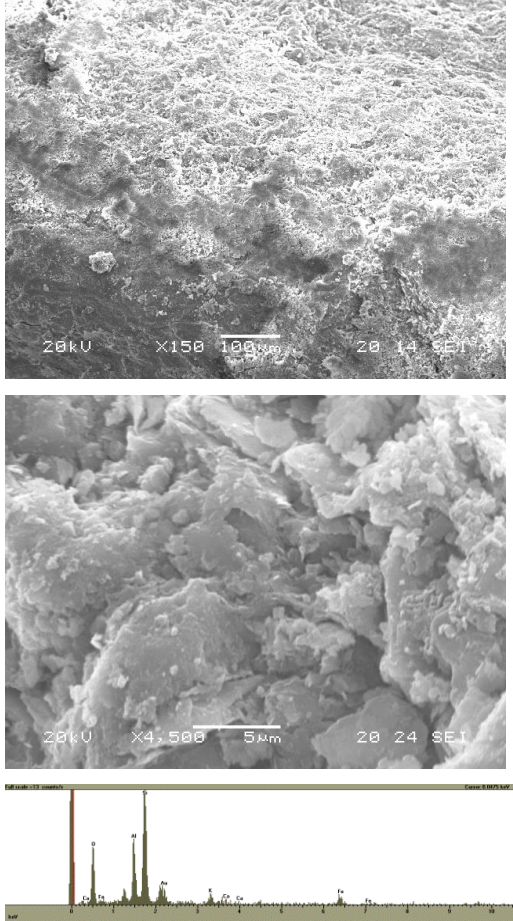
Nella Tabella n°14 che segue si riportano le analisi elementari più significative. Tutte le analisi elementari sono comunque riportate in APPENDICE [1].



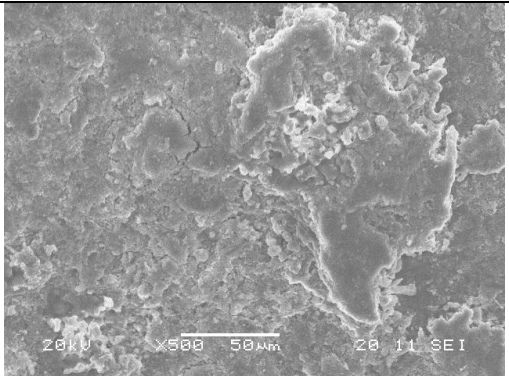
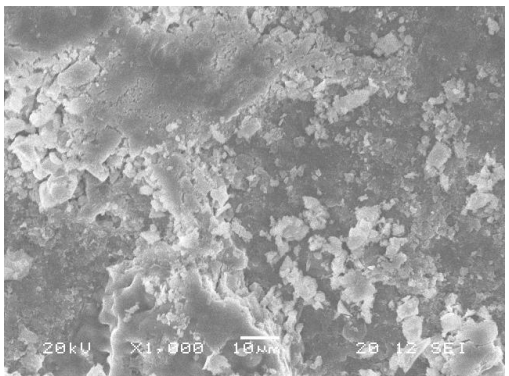
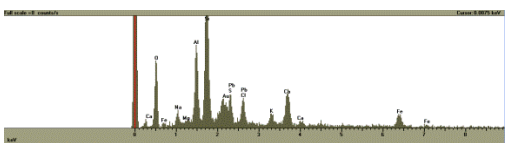


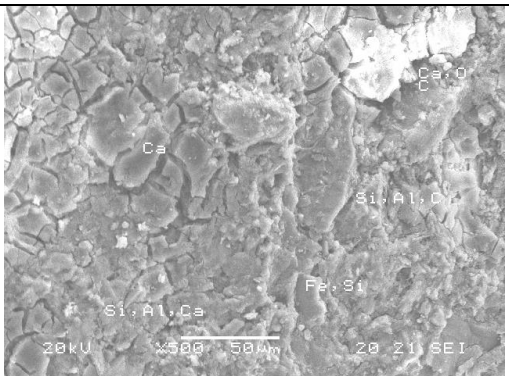


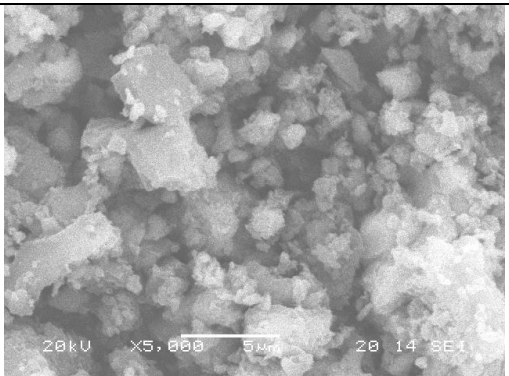
Anche da un punto di vista morfologico, i campioni analizzati appaiono molto simili. Interessante appare l'immagine a basso ingrandimento del campione 7, relativo al collo di un narghilè, che mostra distintamente una diversa morfologia dei residui superficiali.



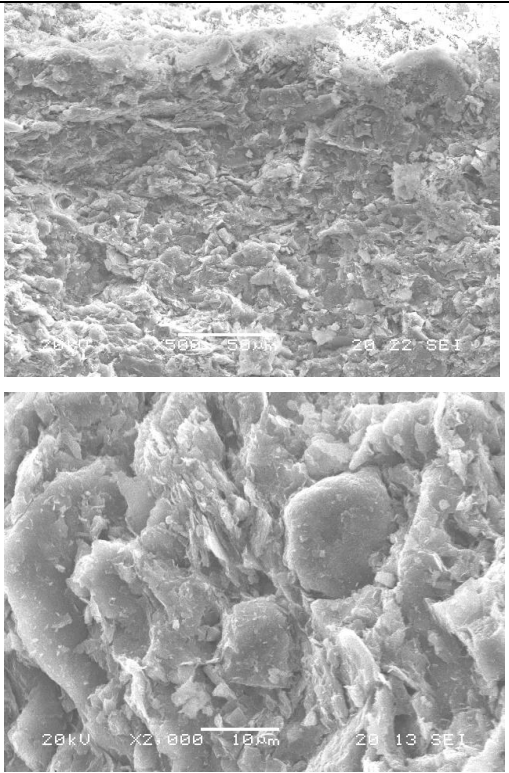


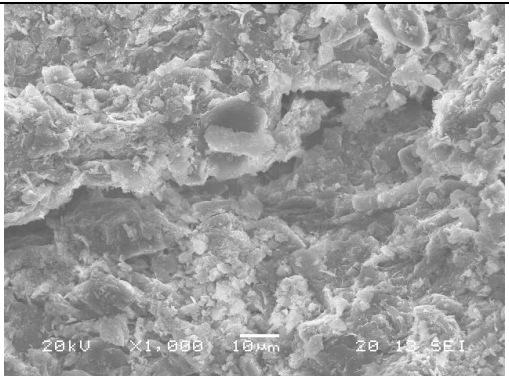


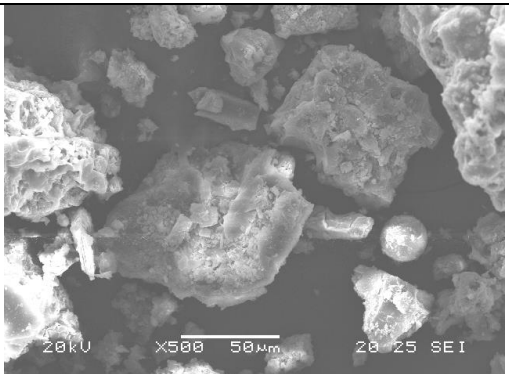
Da una comparazione del particolato proprio del campione 7 con quello relativo all'analisi del campione 8 (standard di oppio), riportato nella figura a basso ingrandimento, si può notare una significativa somiglianza tra i due campioni, che potrebbe indurre a supporre la presenza di tale sostanza.

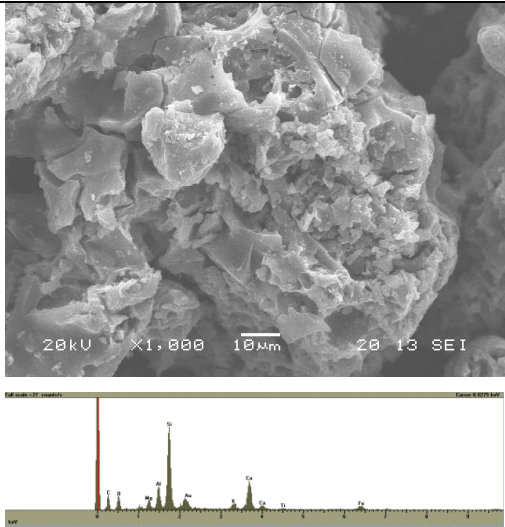
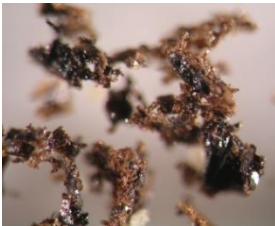
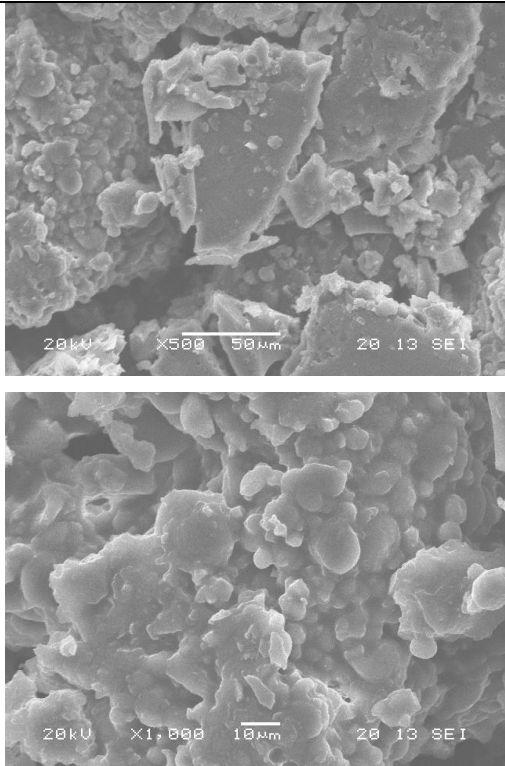
Tale ipotesi è stata avvalorata dalle successive analisi GC/MS TOF commentate di seguito.

Tabella n° 14:

Campione	Immagine catalogazione	Immagine al MO a basso ingrandimento	Immagine al SEM
1 (E)			

<p>2 (F)</p>			  
<p>3 (H)</p>			
<p>4 (2)</p>			

<p>5 (D)</p>			
<p>6 (A)</p>			
<p>7 (3)</p>			

			
8 (5)			

VI.3 ANALISI FTIR E FTIR IN ATR

Come riportato nella parte sperimentale sono stati analizzati innanzitutto gli standard di ceneri di oppio e di ceneri di Cannabis Indica. In questo caso è stato raccolto anche lo spettro della sostanza tal quale.

Di seguito sono riportati gli spettri FTIR relativi ai diversi campioni analizzati.

CAMPIONE 5 (OPPIO COMBUSTO)

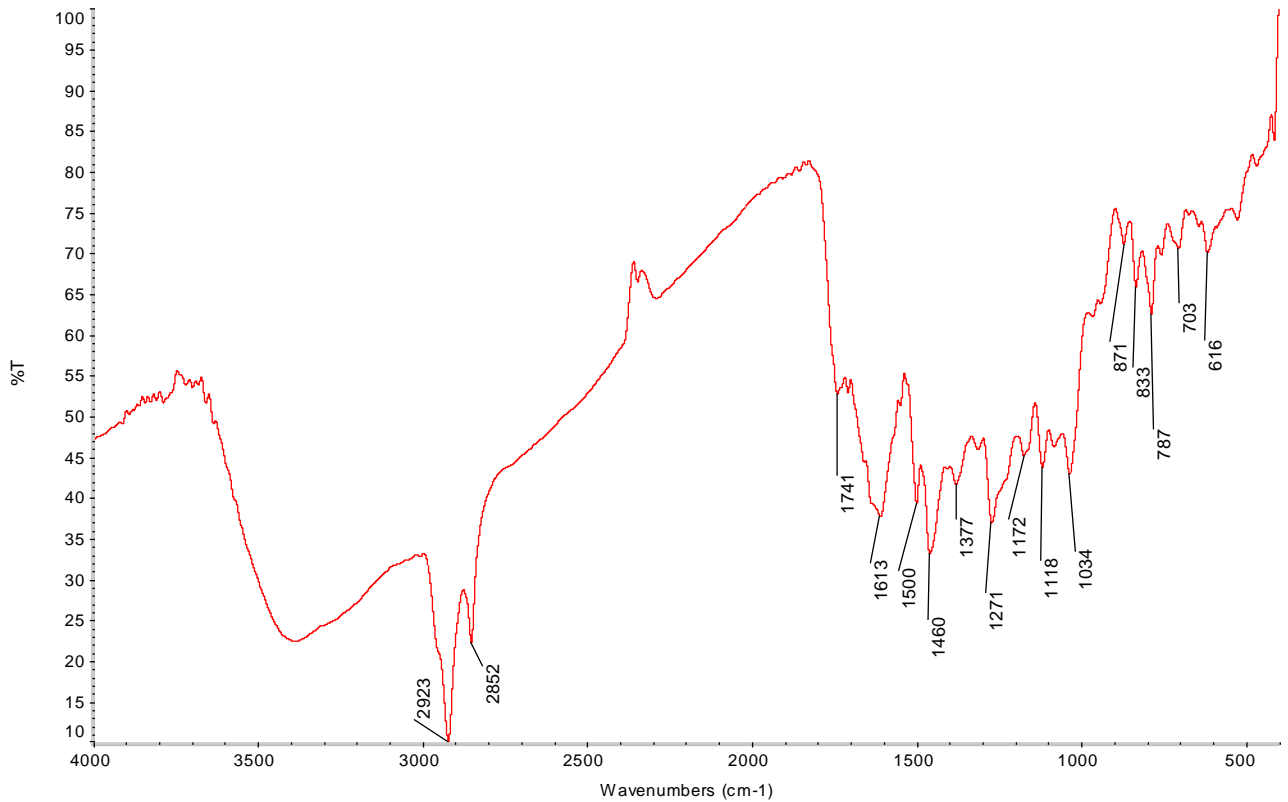


Fig.20 : Spettro FTIR campione 5

Lo spettro mostra numerosi segnali la cui interpretazione viene resa possibile soprattutto attraverso l'analisi comparata con spettri riportati in letteratura o in banche dati. Nel caso in esame, si è fatto ricorso alla *Georgia State Crime Lab. Sample Library*, che raccoglie gli spettri di numerosi composti legati a droghe da abuso. Nella figura di seguito vengono comparati i due spettri.

CAMPIONE 5 CON SPETTRO DI RIFERIMENTO DELL' OPPIO IN KBr (Georgia State Crime Lab. Sample Library)

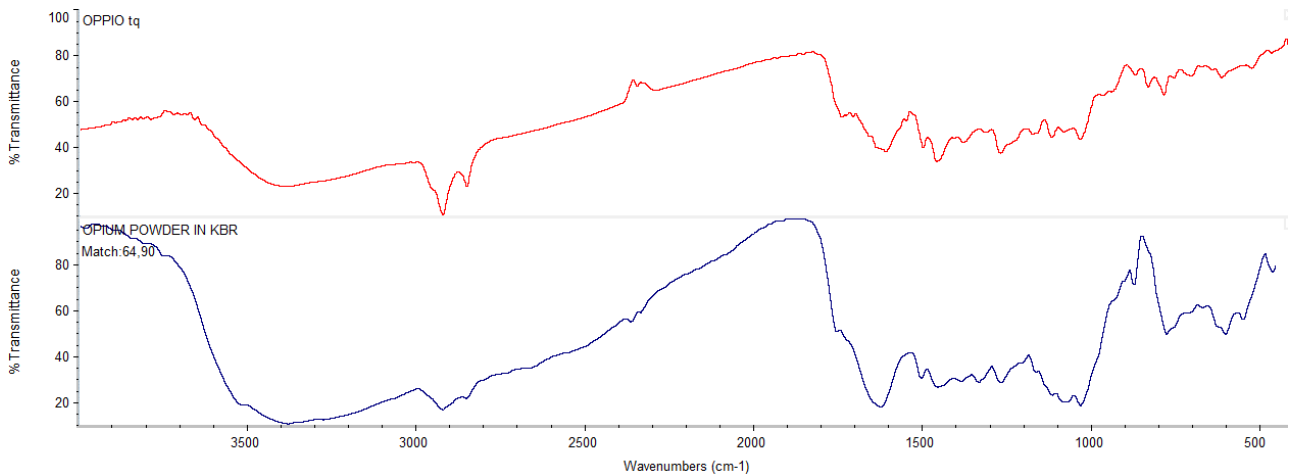


Fig.21 : Spettro FTIR campione 5 (alto) e spettro FTIR Banca dati di oppio in KBr

Come si può facilmente osservare, i due spettri mostrano notevoli analogie e ciò a conferma del fatto che lo standard utilizzato per le analisi in questo studio è da considerarsi idoneo .

E' anche interessante osservare che lo spettro di riferimento della *Georgia State Crime Lab. Sample Library* è relativo ad un campione di oppio non combusto, mentre lo spettro del campione 5 è relativo ad un campione di cenere residua da combustione dell'oppio.

Questo potrebbe significare che la composizione dell'oppio nelle "normali" condizioni di utilizzo non subisce variazioni significative e che l'analisi delle ceneri può essere considerata comunque significativa per l'individuazione di questa droga.

Di seguito sono riportati gli spettri di un campione di Cannabis Indica (di provenienza spagnola) e dell'acido tetraidrocannabinico, utilizzato come *reference* per la cannabis.

CAMPIONE 6 (CANNABIS TAL QUALE)

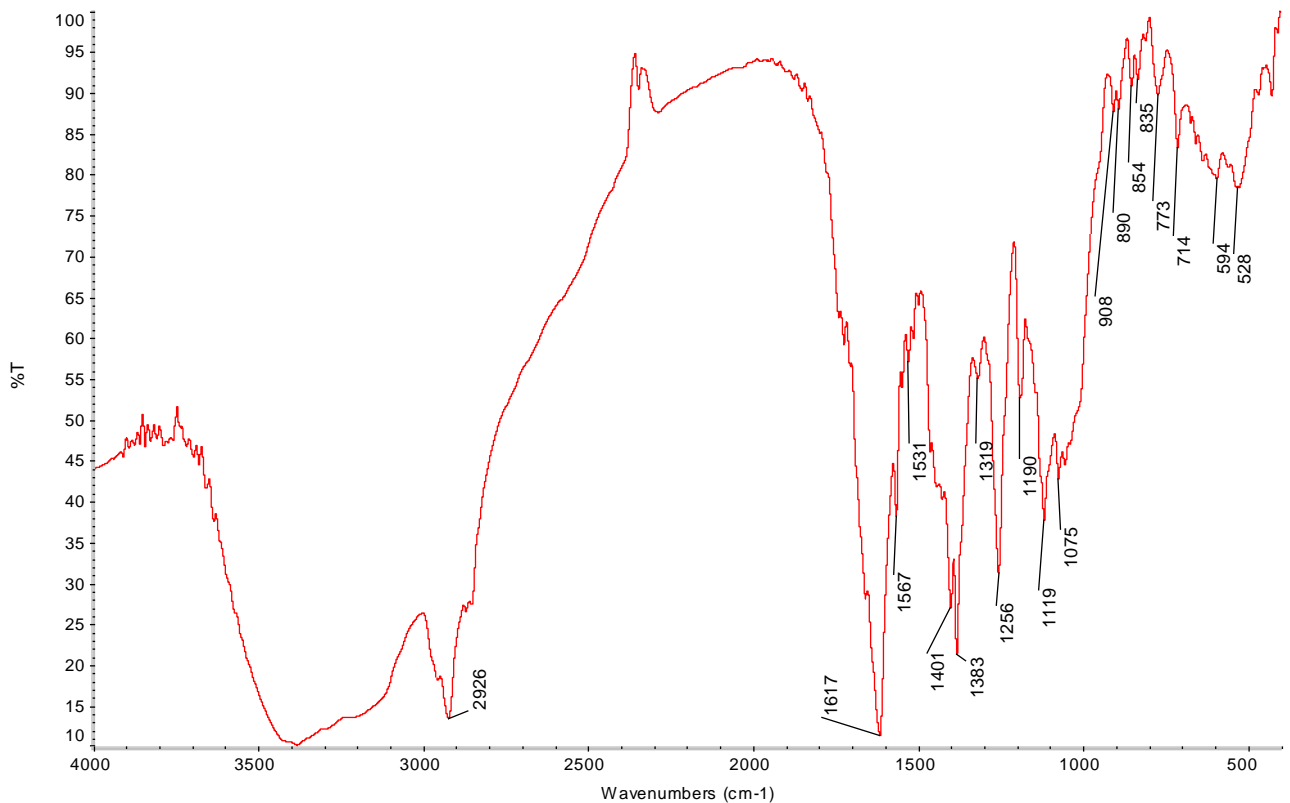


Fig.22 : Spettro FTIR campione 6 tal

CAMPIONE 6 CON SPETTRO DI RIFERIMENTO DELL' ACIDO TETRAIDROCANNABINOICO (Toronto Forensic)

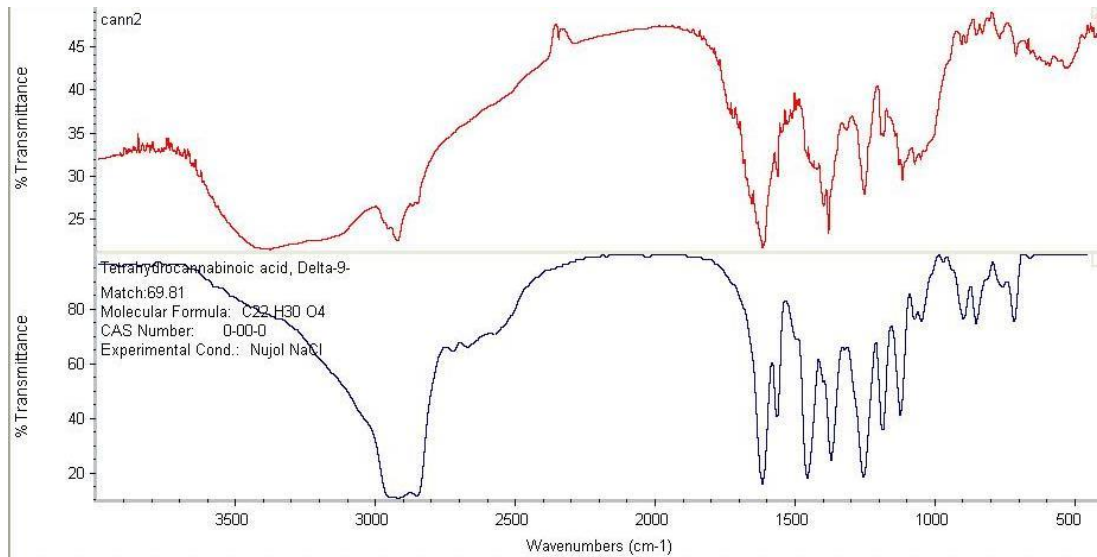


Fig.23 : Spettro FTIR campione 6 (alto) e spettro FTIR Banca dati del THC (basso).

Come si può evincere dal confronto, i dei due spettri sono del tutto analoghi.

Lo spettro relativo alle ceneri ottenute dalla cannabis mostra solamente i picchi relativi ai carbonati (zona dei 1400 cm⁻¹) e ai silicati (zona dei 1000-1100 cm⁻¹). Nelle condizioni di combustione utilizzate in questo studio (500-550 °C) non si può quindi ritenere che la tecnica FTIR sia sufficientemente sensibile per individuare la presenza di possibili tracce di altri composti organici derivanti dall'uso di cannabis.

CAMPIONE 6 (CANNABIS COMBUSTA)

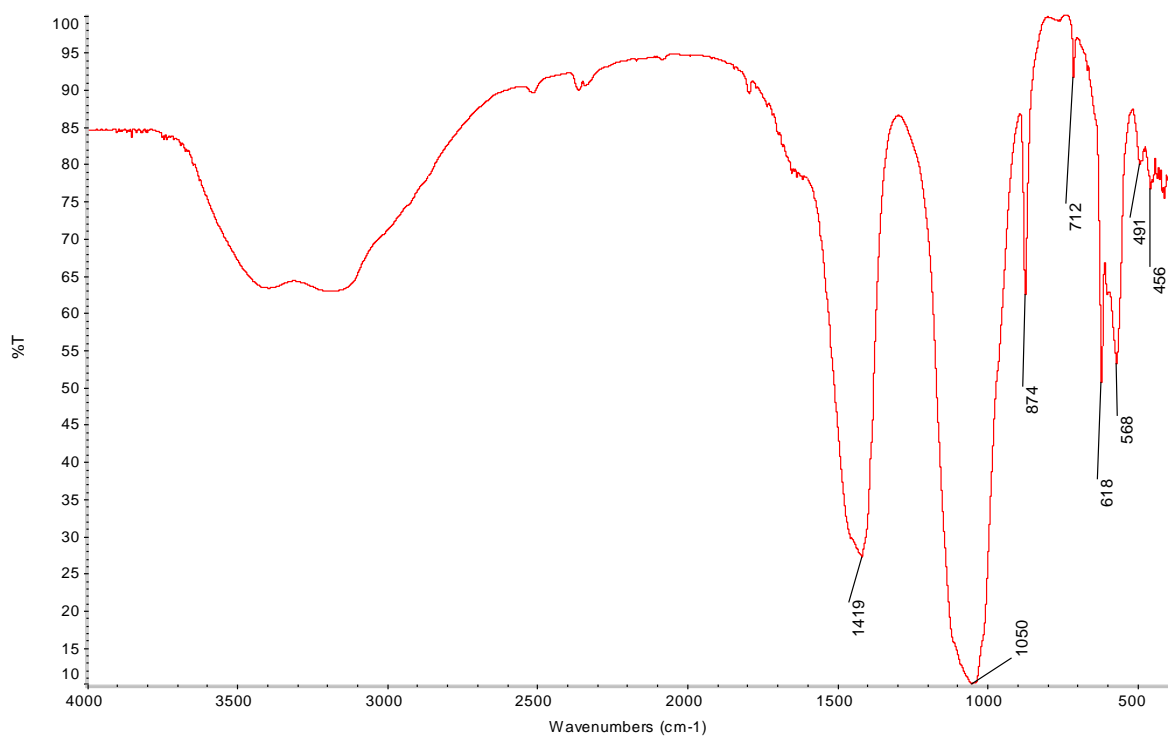


Fig.24 : Spettro FTIR campione 6 combusto

Di seguito sono riportati i risultati delle analisi FTIR e FTIR in ATR di alcuni campioni di residui prelevati dalle pipe e dai narghilè.

L'analisi spettroscopica in modalità ATR del Campione 1 si è concentrata sulle piccole porzioni di film trasparente adesi ai frammenti di terracotta del narghilè, come è stato possibile osservare nella preliminare analisi microscopia (si rimanda al Paragrafo VI. 1)⁶³.

CAMPIONE 1

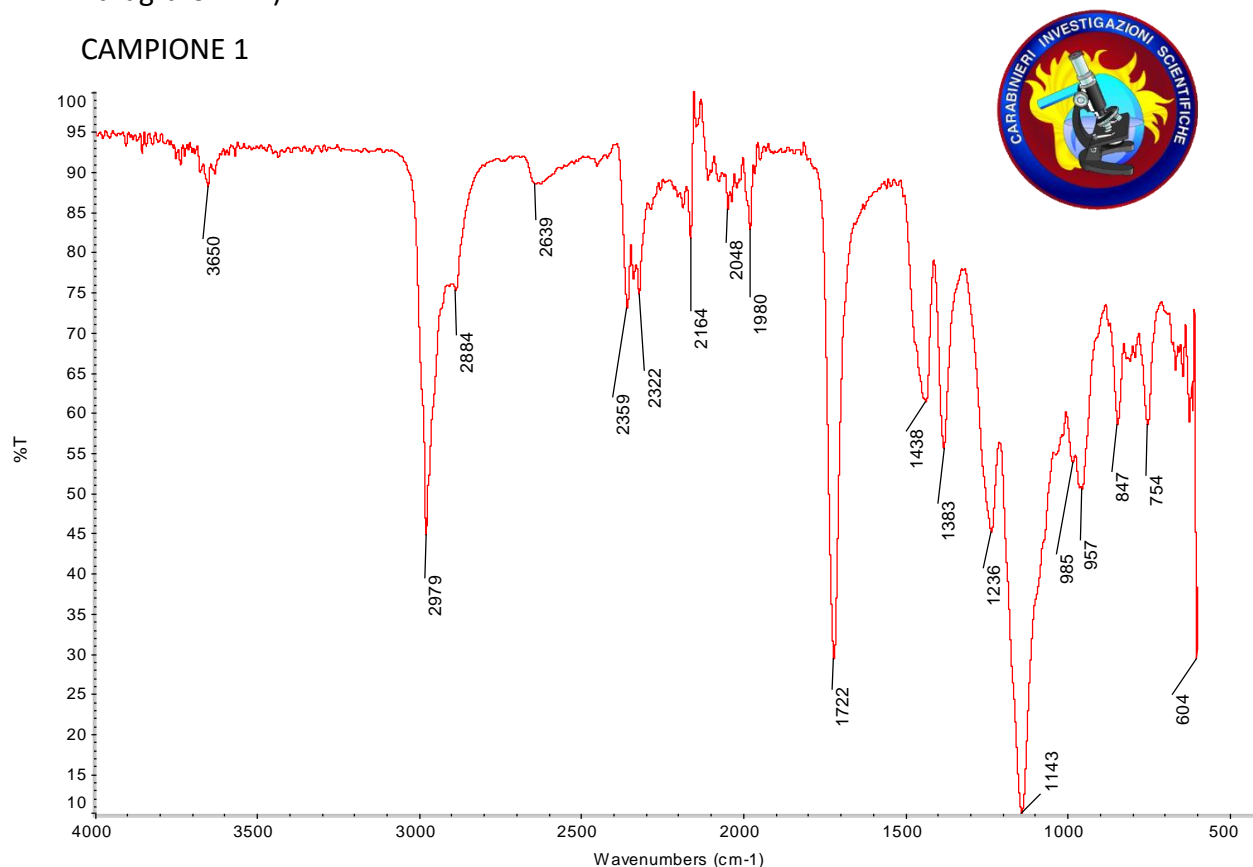


Fig.25 : Spettro FTIR in ATR del campione 1.

INTERPRETAZIONE DELLO SPETTRO FTIR in ATR DEL CAMPIONE 1

Composti identificati		Bande di assorbimento (cm ⁻¹)
Calcite ⁶⁴	CaCO ₃	1438 1383 stretching asimmetrico CO ₃ ²⁻ 847 bending fuori dal piano CO ₃ ²⁻ simmetrico e asimmetrico C – O
Gruppi esteri	C=O	1722 stretching
Gruppi carbonili	C-O	1143
Gruppi alchilici	C-H	2800-3000 stretching

⁶³ Strumentazione del laboratorio di analisi del Reparto Investigazioni Scientifiche (RIS) dei Carabinieri di Parma, Parco Ducale 3, PR.

⁶⁴ S. Chunming, L. D. Suarez, *In situ infrared speciation of adsorbed carbonate on aluminum and iron oxides*, Published in *Clays and Clay Minerals*, Vol. 45, No. 6. 814-825, 1997.

G.E. De Benedetto, R. Laviano, L. Sabbatini, P.G. Zambinin, *Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery*, Journal of Cultural Heritage, Received 15 May 2002, accepted 20 June 2002.

Da una preliminare osservazione dello spettro FTIR in ATR del film trasparente del Campione 1 si possono identificare diversi picchi caratteristici riconducibili a quelli del Pinacolone, composto identificato dalla banca dati per confronto diretto con lo spettro del campione in analisi e di seguito riportato.

SPETTRO DI RIFERIMENTO DEL PINACOLONE

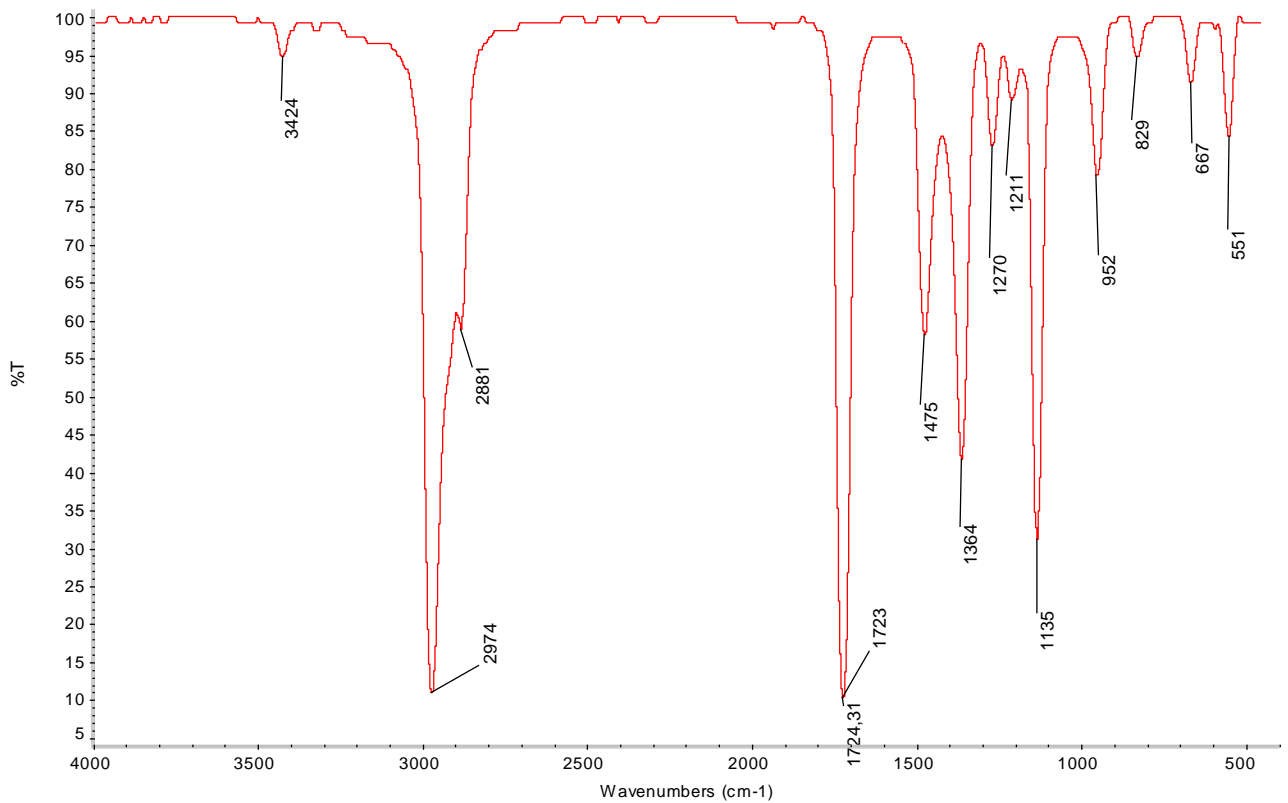


Fig.26 : Spettro FTIR Banca dati del Pinacolone,

Il Pinacolone è un composto scoperto nella metà del XIX secolo ed è stato prodotto in grandi quantità per l'uso in fungicidi, erbicidi e pesticidi. La sua possibile presenza riscontrata nel campione potrebbe essere riconducibile al luogo in cui i campioni in analisi sono stati rinvenuti durante lo scavo archeologico, ovvero in un'ampia area abbandonata nei pressi di un ospedale divenuta discarica.

Per eliminare qualsiasi dubbio sulla presenza di sostanze estranee ai campioni, provenienti per esempio dai contenitori in cui sono stati conservati, si è deciso di analizzare un piccolo frammento delle bustine portacampione.

Di seguito si riporta lo spettro FTIR realizzato con un frammento tal quale di busta.

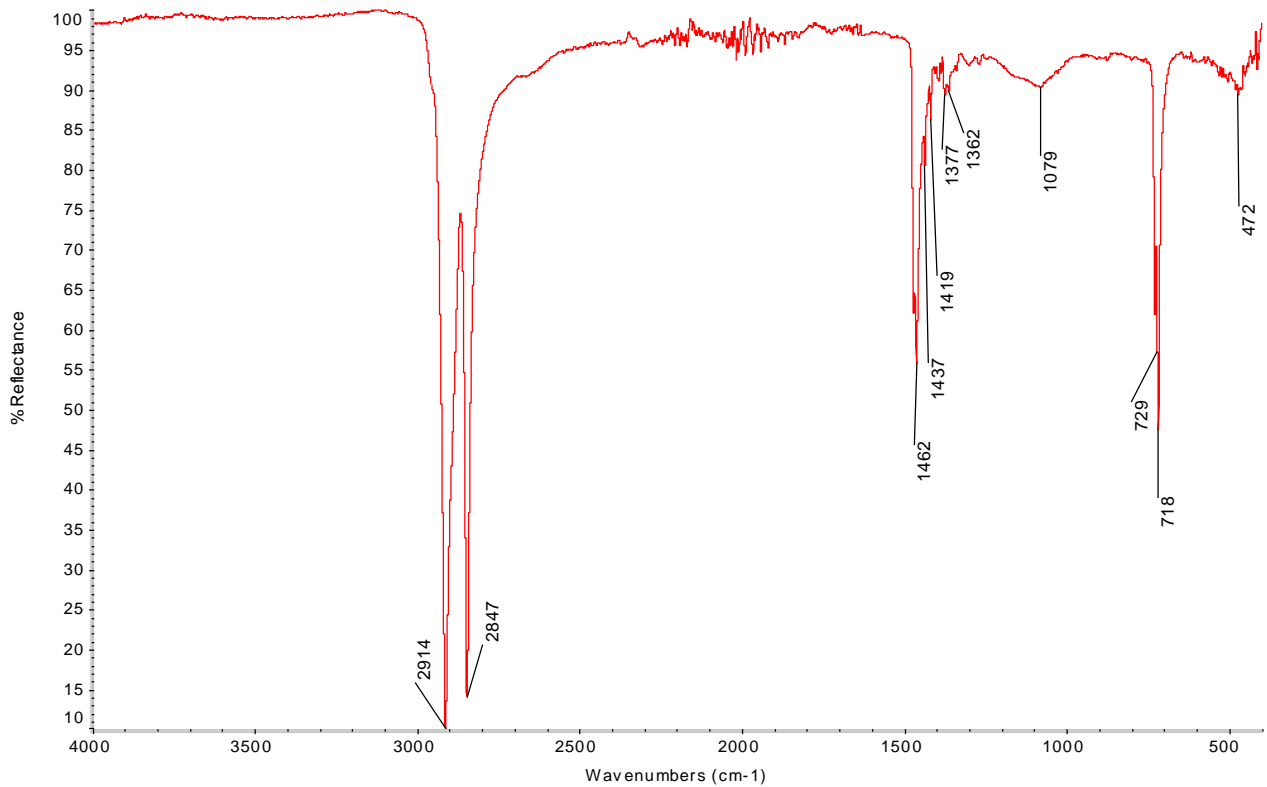


Fig.27 : Spettro FTIR in ATR di un campione di

Lo spettro evidenzia i picchi caratteristici del polietilene, come anche confermato dal confronto con uno spettro di riferimento di questo materiale tal quale riportato di seguito.

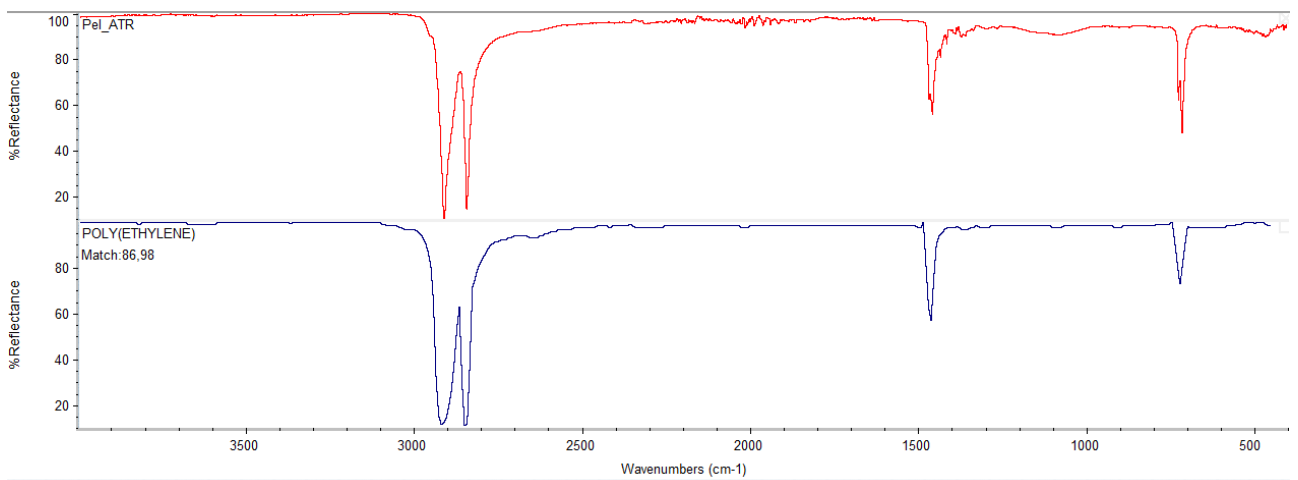


Fig.27 : Spettro FTIR in ATR campione busta (alto) e spettro FTIR Banca dati del

Da colloqui diretti con gli archeologi che hanno curato lo scavo a Mauritius e la fase successiva di recupero dei reperti, viene escluso qualsiasi intervento diretto sui materiali, se non l'eliminazione dei residui di terra effettuata attraverso blanda pulitura con pennelli.

Da ciò possiamo ritenere che la sostanza individuata sia effettivamente Pinacolone, derivante forse dal luogo in cui sono state trovate i reperti.

Lo spettro FTIR del campione 2 riportato di seguito mostra la presenza prevalente dei picchi riconducibili alla parte inorganica della matrice del campione, descritti in tabella, ma anche a possibili ceneri di combustione di sostanze di origine vegetale, a partire dal tabacco.

I picchi attorno ai $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ potrebbero indicare la presenza di residui organici, ma non è possibile dare alcuna indicazione circa la loro natura.

CAMPIONE 2

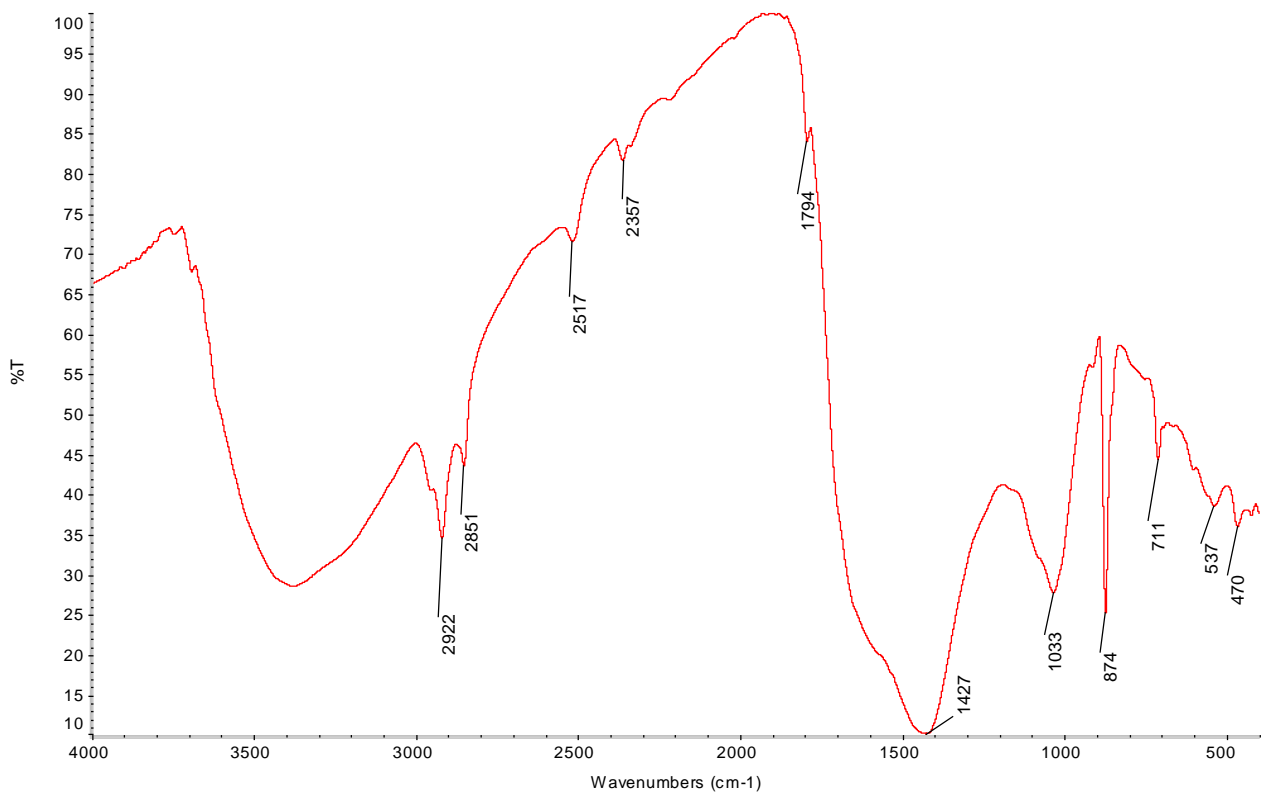


Fig.28 : Spettro FTIR Campione 2

INTERPRETAZIONE DELLO SPETTRO FTIR DEL CAMPIONE 2⁶⁵

Composti identificati		Bande di assorbimento (cm ⁻¹)
Calcite	CaCO ₃	2517 1794 1427 874 bending fuori dal piano CO ₃ ²⁻ simmetrico e asimmetrico C – O 711
Caolinite ⁶⁶	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	1033 537 470
Gruppi alifatici ⁶⁷		3000-2800 (stretching simmetrici e asimmetrici)

Il campione 3 mostra uno spettro FTIR molto simile al precedente.

Picchi significativi della matrice sono anche in questo campione identificabili come riportato in tabella sottostante.

CAMPIONE 3

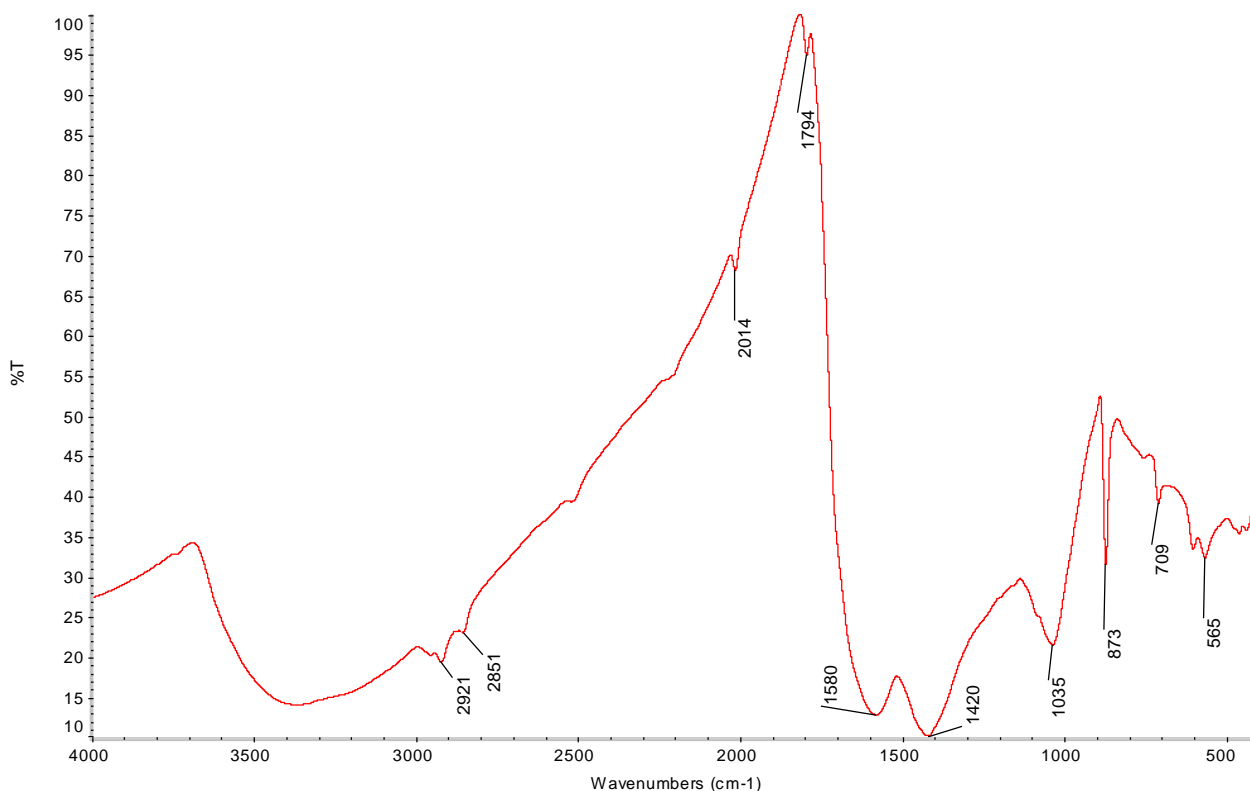


Fig.29 : Spettro FTIR Campione 3

⁶⁵ G.E. De Benedetto, R. Laviano, L. Sabbatini, P.G. Zambin, *Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery*, Journal of Cultural Heritage, Received 15 May 2002, accepted 20 June 2002.

⁶⁶ F. Elsass, D. Olivier, *Infrared and electron spin resonance studies of clays representative of the sedimentary evolution of the Basin of Autun*, Clay Minerals (1978) 13, 299, Francia, Received 3 February 1978.

⁶⁷ <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24822398>

INTERPRETAZIONE DELLO SPETTRO FTIR DEL CAMPIONE 3

Composti identificati		Bande di assorbimento (cm ⁻¹)
Calcite	CaCO ₃	1794 1420 873 bending fuori dal piano CO ₃ ²⁻ simmetrico e asimmetrico C – O 709
Caolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	1035
Gruppi alifatici ⁶⁸		3000-2800 (stretching simmetrici e asimmetrici)

Il campione B, corrispondente ad un frammento di narghilè, mostra uno spettro simile a quello registrato per i campioni precedenti, con i picchi relativi alla componente silicica e caolinica della terracotta del collo del narghilè identificabili dal doppietto intorno ai 780 cm⁻¹ e nella zona compresa tra 1000 e 1100 cm⁻¹.

Questi picchi possono essere anche ricondotti a residui di combustione di vegetali di diversa natura.

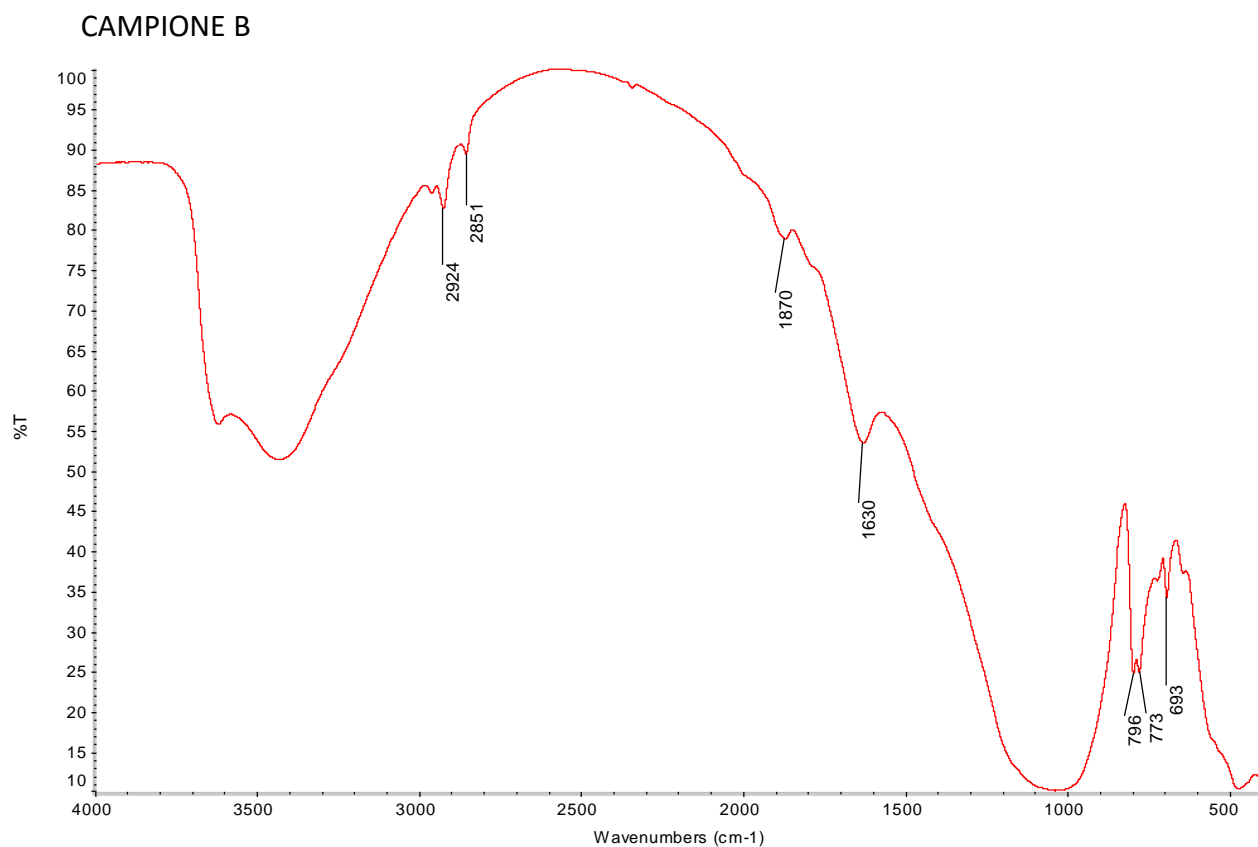


Fig.30 : Spettro FTIR Campione B

⁶⁸ <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24822398>

INTERPRETAZIONE DELLO SPETTRO FTIR DEL CAMPIONE B

Composti identificati	Bande di assorbimento (cm ⁻¹)
Silicati – Quarzo ⁶⁹	796 773 693
Caolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	1035
Gruppi alifatici ⁷⁰	3000-2800 (stretching simmetrici e asimmetrici)

Anche per il campione E, molto simile a quello precedente, lo spettro appare caratterizzato dalla presenza della componente inorganica della terracotta di cui è costituito il narghilè.

CAMPIONE E

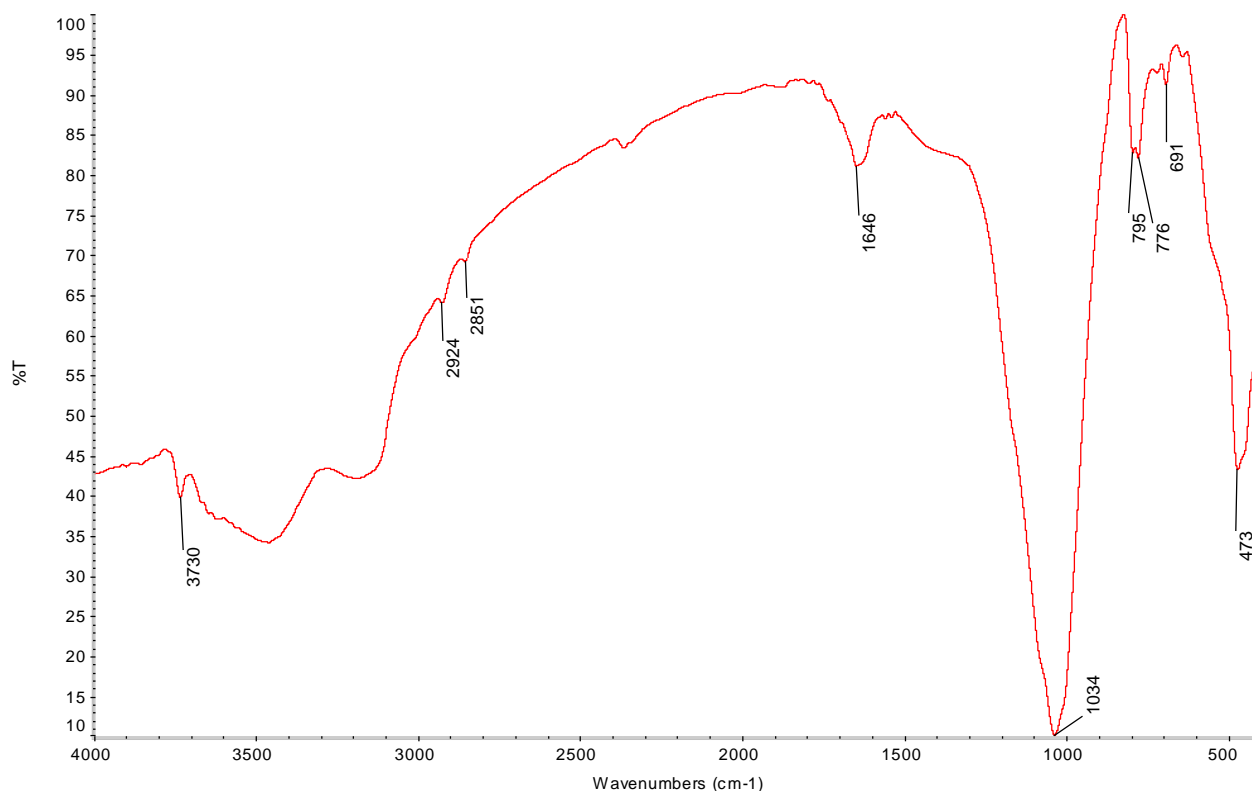


Fig.31 : Spettro FTIR Campione E

⁶⁹ R. Palanivel, U. Rajesh Kumar, *Thermal and Spectroscopic analysis of ancient potteries*, Received July 22, 2009.
R. Palanivel, G. Velraj, *FTIR and FT-Raman spectroscopy studies of fired clay artifacts recently excavated Tamilnadu, India*, Indian Journal of Pure and Applied Physics 45, 501-508, 2007.

⁷⁰ <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24822398>

INTERPRETAZIONE DELLO SPETTRO FTIR DEL CAMPIONE E

Composti identificati	Bande di assorbimento (cm ⁻¹)
Silicati – Quarzo	1100-1000 795 776 691
Caolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	3730 473
Gruppi alifatici	3000-2800 (stretching simmetrici e asimmetrici)

Infine si riporta l'analisi FTIR del campione F, il quale mostra significative somiglianze con il campione E precedentemente analizzato, seppur con una maggiore presenza di caolinite dovuta proprio alla matrice del frammento relativo ad una pipa bianca inglese.

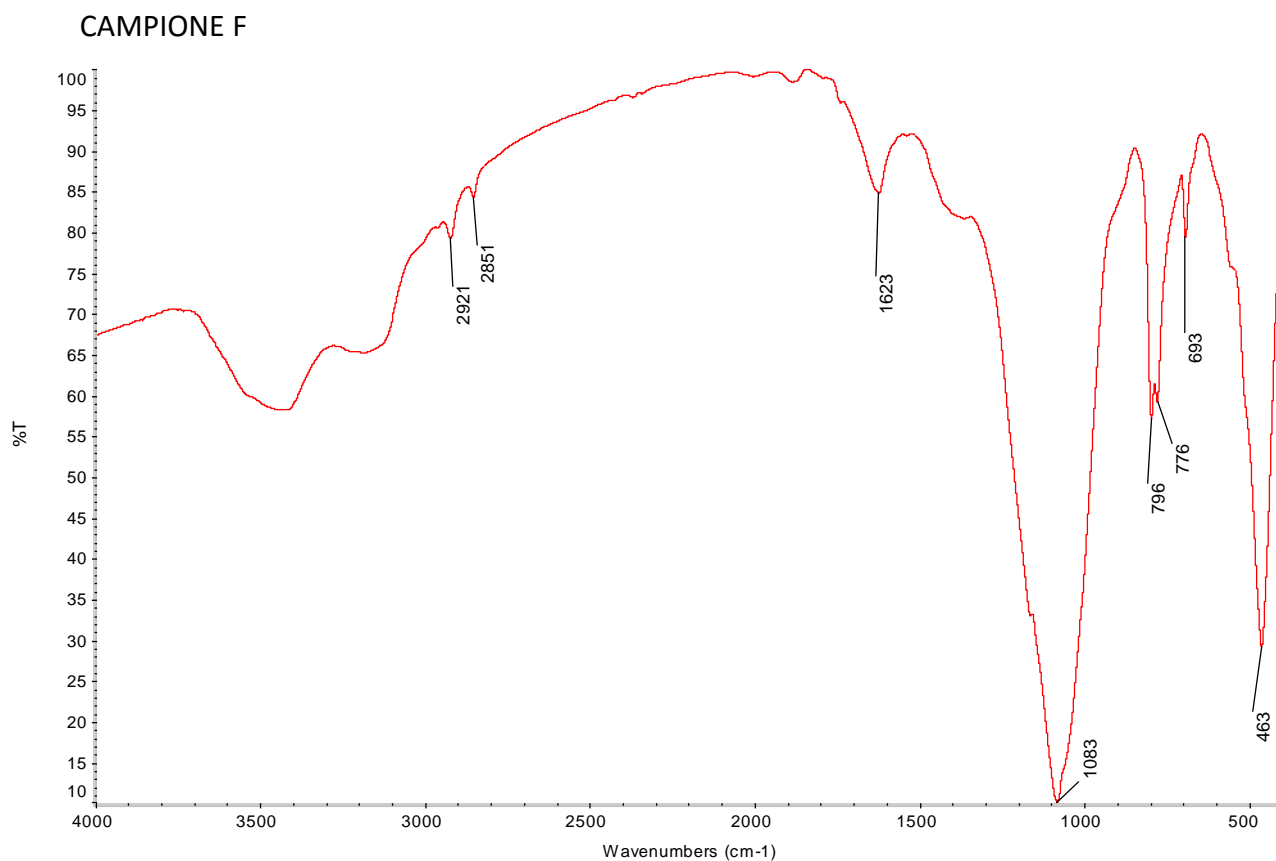


Fig.32 : Spettro FTIR Campione F

INTERPRETAZIONE DELLO SPETTRO FTIR DEL CAMPIONE F

Composti identificati	Bande di assorbimento (cm ⁻¹)
Silicati – Quarzo	1100-1000 796 776 693
Caolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	463
Gruppi alifatici	3000-2800 (stretching simmetrici e asimmetrici)

SPETTRO DI RIFERIMENTO DELLA CAOLINITE (Georgia, Usa)

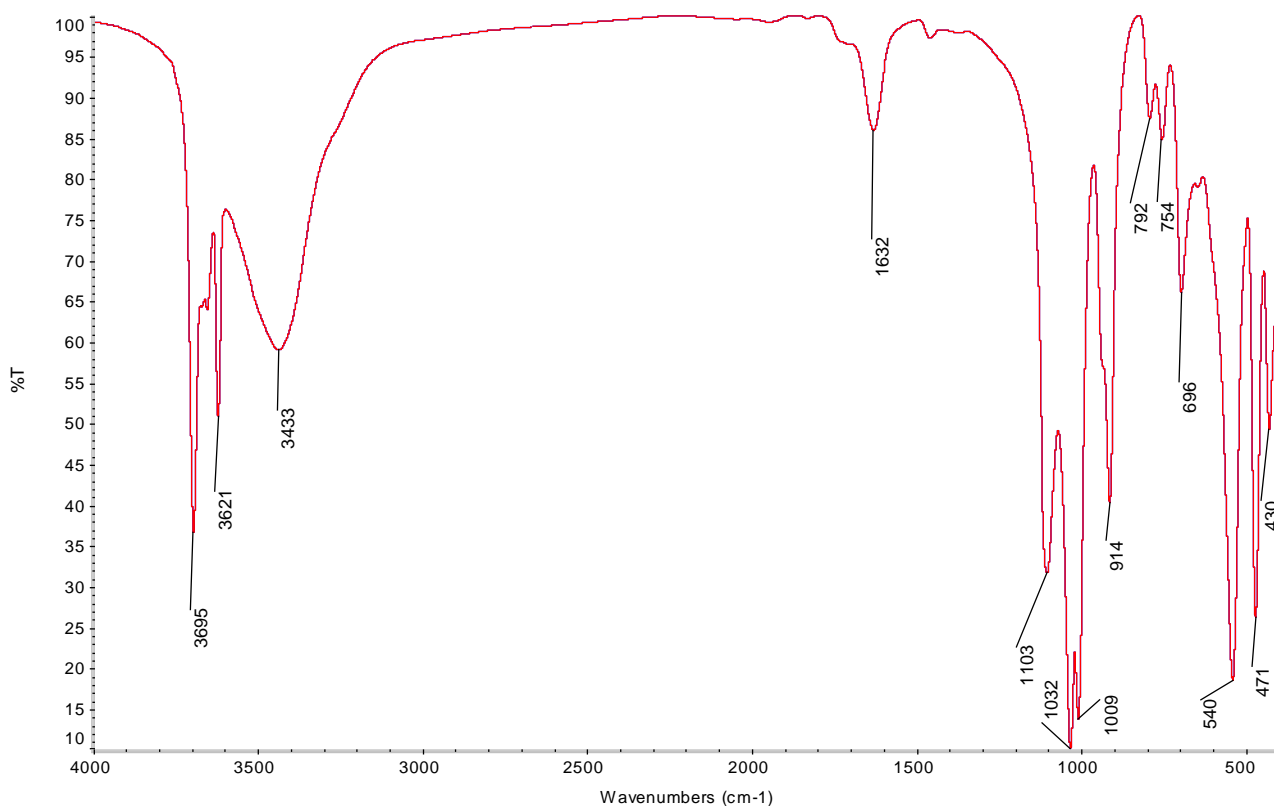


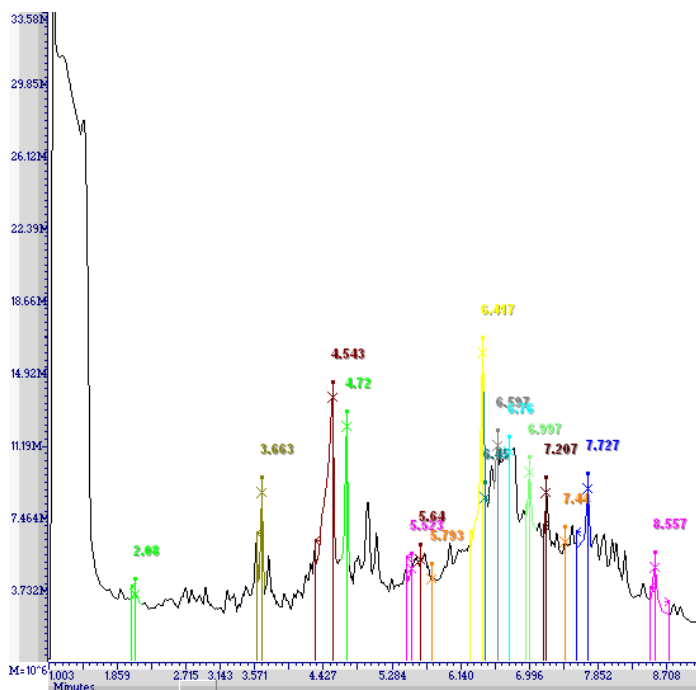
Fig.33 : Spettro FTIR Caolinite

VI. 4 ANALISI GC/MS – TOF

Le analisi GC/MS TOF sono state effettuate su tutti i campioni di residui estratti dalle pipe e dai narghilè.

Tutti i risultati sono riportati nella Tabella riassuntiva n°16 alla fine di questo sottoparagrafo e più in dettaglio in APPENDICE [2], mentre di seguito si riportano solo quelli relativi allo standard di oppio combusto e del campione 3 (narghilè) nel quale sono state rilevate significative presenze dei costituenti dell'oppio e di altre droghe d'abuso.

CAMPIONE 5 – STANDARD DI OPPIO COMBUSTO⁷¹



Retention Time	Compound Name	Match Find	Base m/z
2.080	3-Ethyl-3-methylheptane	865	71
3.663	Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	876	191
4.543	Meconin	928	165
4.720	Hydrocotarnine	911	220
5.523	Methyl stearate	657	74
5.587	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	828	67
5.640	Octadecanoic acid	633	73
5.737	9,10-Anthracenedione, 2-methyl-	646	222
5.793	9,10-Anthracenedione	803	208
6.417	Codeine	773	299
6.450	Neopine	688	299
6.597	Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester	893	149
6.760	Morphine	804	285
6.997	2-Monostearin	838	98
7.207	Squalene	862	69
7.440	Papaverine	589	338
7.727	Canadine	862	164
8.557	Noscapine	767	220

DANI
A SCENT OF FUTURE

Fig.34 : Spettro GC-MS campione 5

Lo spettro relativo allo standard di oppio riporta la presenza significativa delle componenti principali che caratterizzano le ceneri di questa droga: Meconina, idrocotarnina, Codeina, Neopina, Morfina, Papaverina, Canadina e Noscapina.

I risultati ottenuti mediante l'analisi confermano significativamente l'utilizzo della GC/MS come tecnica analitica di identificazione di questi determinati composti organici, a conferma di studi effettuati negli anni sulla ricerca, per esempio, di residui di tabacco combusto in pipe antiche⁷².

La tecnica cromatografica risulta essere particolarmente indicata per l'identificazione dei composti oggetto in questo studio, non solo mediante GC/MS TOF, ma anche mediante GLC previa estrazione con solventi, come riportato in alcuni casi di studio incentrati sull'identificazione dei principali oppioidi presenti in campioni di oppio⁷³.

⁷¹ Strumentazione e banca dati della DANI Instruments S.p.a., Viale Brianza 87, Cologno Monzese, MI.

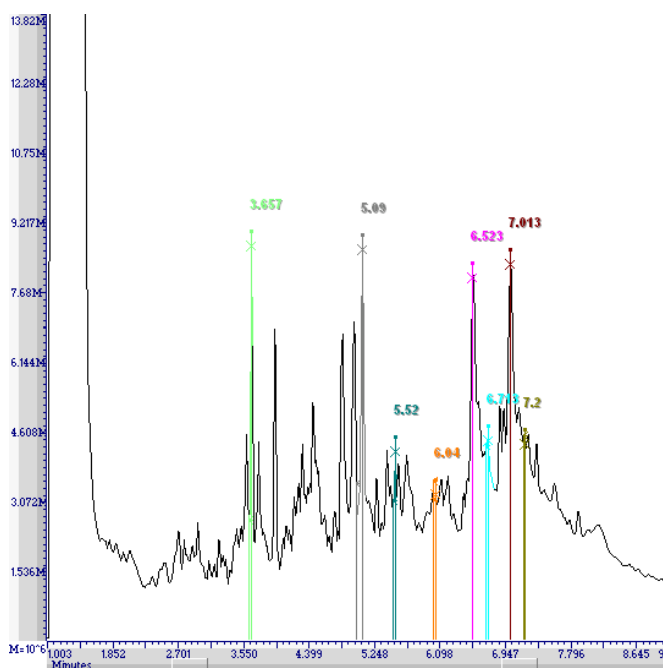
⁷² S. M. Rafferty, I. Lednev, K. Virkler, Z. Chovanec, *Current research on smoking pipe residues*, Journal of Archaeological Science, Volume 39, Issue 7, July 2012, Pages 1951–1959.

⁷³ K. Narayanaswami, H.C. Golani, R.D. Dua, *Assay of major and minor constituents of opium samples and studies of their origin*, Forensic Science International; Volume 14, Issue 3, 1979, Pages 181-190.

Recenti studi fatti sulla combustione di tabacco da sigaretta e relativi composti organici residui mediante tecniche GC/MS, possono confermare come tale tecnica qualitativa sia la più indicata per questi scopi⁷⁴.

Purtroppo non risultano molti studi in letteratura fatti direttamente su residui di combustione di miscele di tabacco ed eventuali droghe d'abuso, ma comunque si sono fatti buoni passi avanti grazie alla continua ricerca.

CAMPIONE 3⁷⁵



Retention Time	Compound Name	Match Find	Base m/z
3.657	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	927	191
5.090	Phthalic acid, isobutyl 4-methylhept-3-yl ester	812	149
5.520	Methyl stearate	863	74
6.040	2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	879	178
6.523	2-Monopalmitin	868	57
6.560	Morphine	342	285
6.713	Cannabinol	912	295
7.013	2-Monostearin	879	57
7.200	Squalene	772	69



Fig.35 : Spettro GC-MS campione 3

L'unico campione che ha rilevato alcuni di questi composti caratteristici è il campione 3, relativo a residui di combustione di un narghilè.

Lo spettro GC/MS, sopra riportato, rileva la presenza di Morfina, marker dell'oppio, e di Cannabinolo probabilmente legato all'utilizzo di una miscela di diverse droghe d'abuso fumate con il narghilè⁷⁶.

⁷⁴ K. Mitsui, F. David, E. Dumont, N. Ochiai, H. Tamura, P. Sandra, *LC fractionation followed by pyrolysis GC-MS for the in-depth study of aroma compounds formed during tobacco combustion*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 116, November 2015, Pages 68-74.

⁷⁵ Strumentazione e banca data della DANI Instruments S.p.a., Viale Brianza 87, Cologno Monzese, MI.

⁷⁶ <http://www.emcdda.europa.eu/publications/drug-profiles/synthetic-cannabinoids>

Questi risultati, associati alle osservazioni al SEM, potrebbero indicare l'effettivo utilizzo del narghilè anche per il consumo di oppio, sia tal quale che in miscela con altre droghe, tra le quali la Cannabis.

Tutti gli altri campioni analizzati con tale tecnica non hanno rilevato significativi composti riconducibili direttamente a droghe d'abuso.


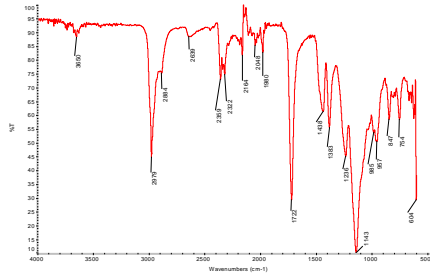
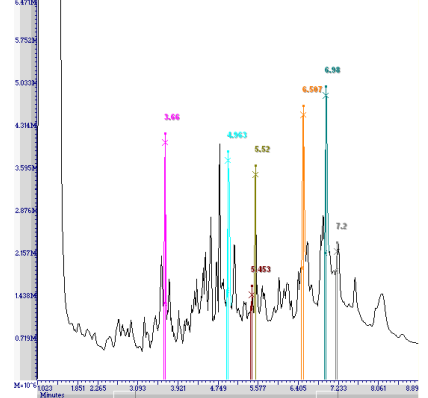

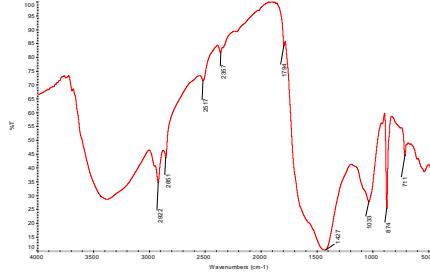
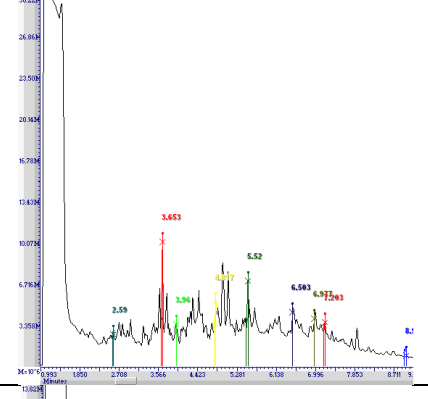

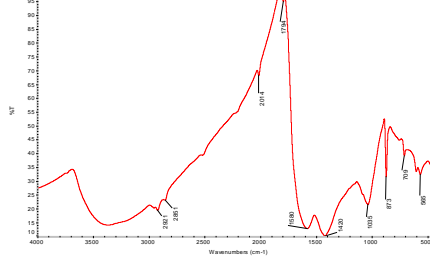
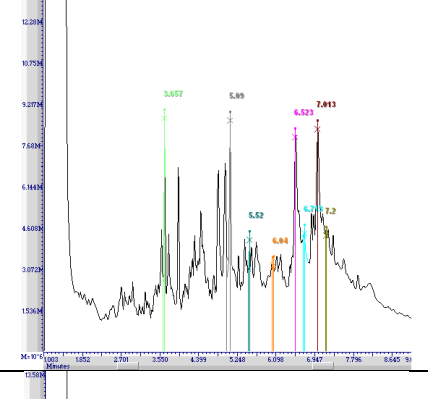


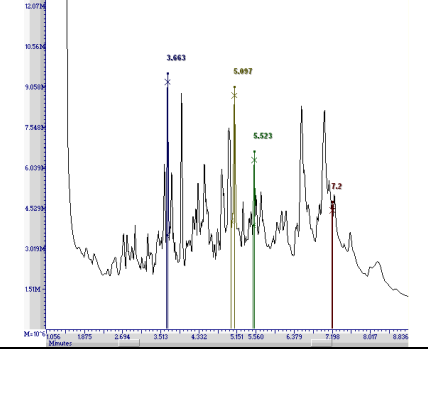
Sono stati rilevati, però, diversi composti comuni in quasi tutti i campioni, ascrivibili probabilmente ai residui di prodotti utilizzati, come da tradizione, per la pulitura delle pipe e dei narghilè e a base prevalentemente cerosa e oleosa con probabile aggiunta di fragranze naturali di origine vegetale.

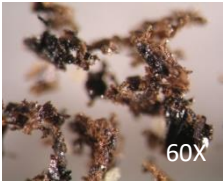
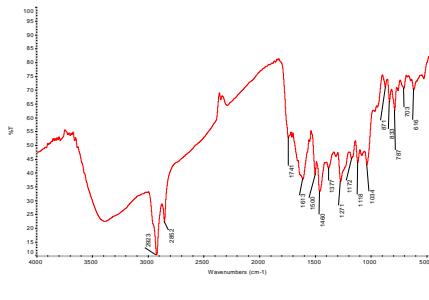
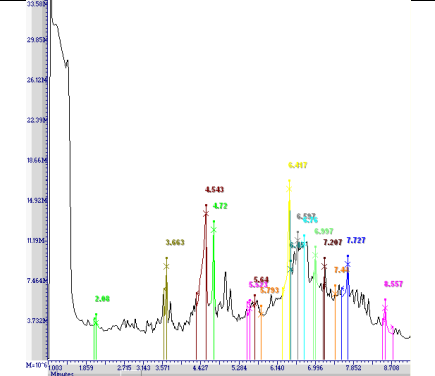

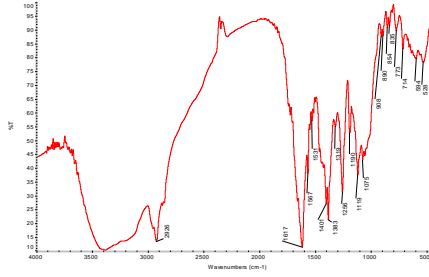



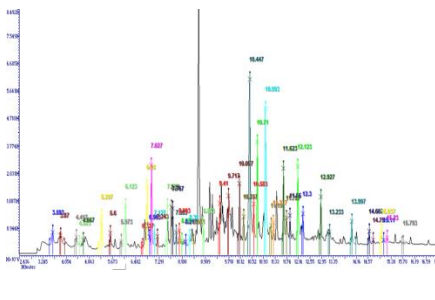

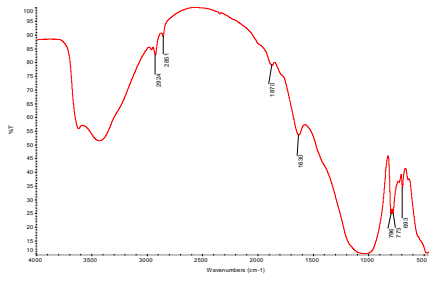
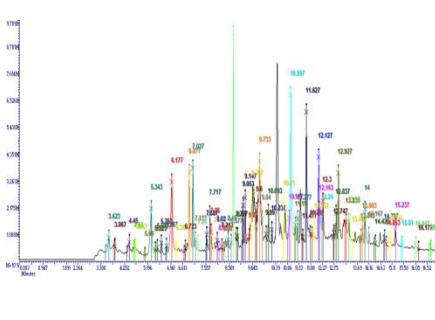


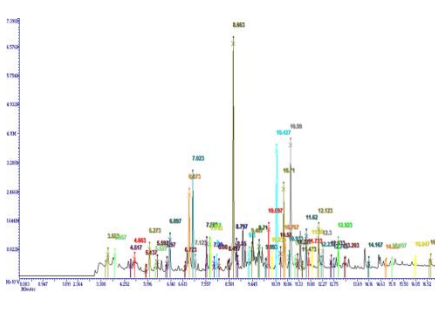
I maggiori esempi sono riportati nella Tabella n°15 sottostante.


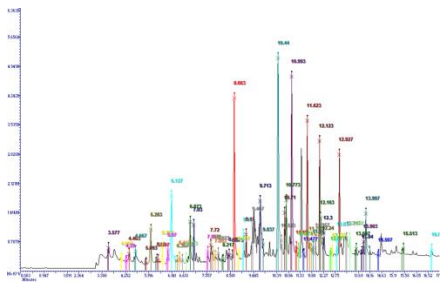

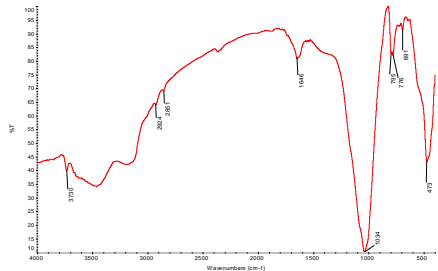
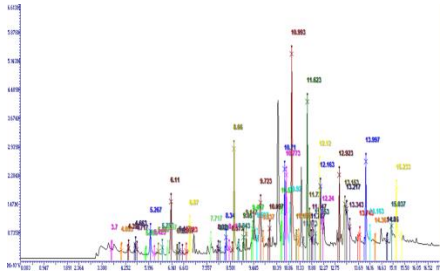

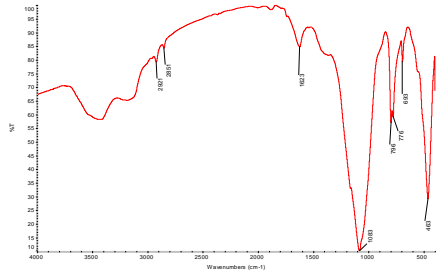
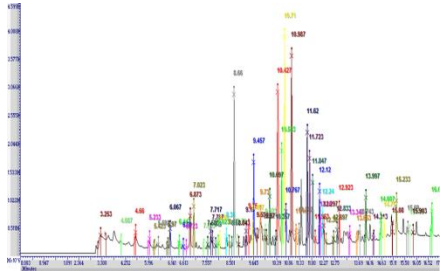

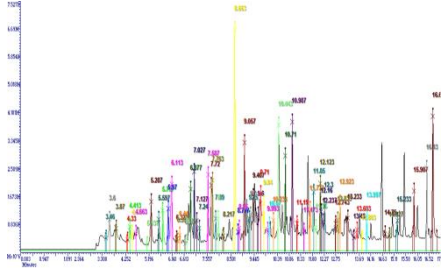

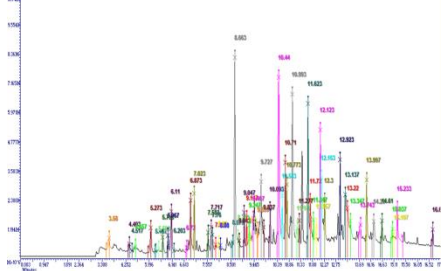
Tabella n°15:

Composto	Definizione	Presenza nel campione
<i>Squalene</i>	Triterpene presente nei vegetali, prodotto anche dall'essere umano, presente in alcuni oli.	1, 2, 3, 4, 5, A, B, E, F e G.
<i>Monostearin</i>	Emulsionante, emolliente, stabilizzante, di origine naturale vegetale.	1, 2, 3 e 5.
<i>Spathulenol</i>	Terpenoide (olio essenziale), presente nella camomilla.	A, B, C, D, E, F, G e H.
<i>Triacontane</i>	Presente in oli minerali e nello strato ceroso di bucce di mela e in diversi fiori.	A, B, C, D, E, F, G e H.
<i>Alcool C12</i>	Alcool grasso ricavato dallo spermaceti (balene), fonte vegetale è l'olio di jojoba.	A, B, C, D, E, F, G e H.
<i>Methyl stearate</i>	Estere dell'acido stearico, usato in creme, lucidanti e oli lubrificanti.	Tutti i campioni

Tabella riassuntiva n° 16: Analisi FTIR e analisi GC/MS con rivelatore al TOF

Campione	Immagine catalogazione	Analisi FTIR	Analisi GC/MS - TOF
1			
2			
3			
4			

5			
6			
A			
B			
C			

<p>D</p>			
<p>E</p>			
<p>F</p>			
<p>G</p>			
<p>H</p>			

VI. 5 ANALISI RAMAN

L'analisi Raman è stata eseguita solo sul campione 1 e si è deciso di effettuarla per cercare di confermare o meno l'ipotesi inizialmente fatta sulla possibile presenza di Pinacolone.

Di seguito sono riportati i due spettri delle analisi effettuati su due frammenti diversi di film trasparente presenti entrambi nel campione 1⁷⁷.



CAMPIONE 1A

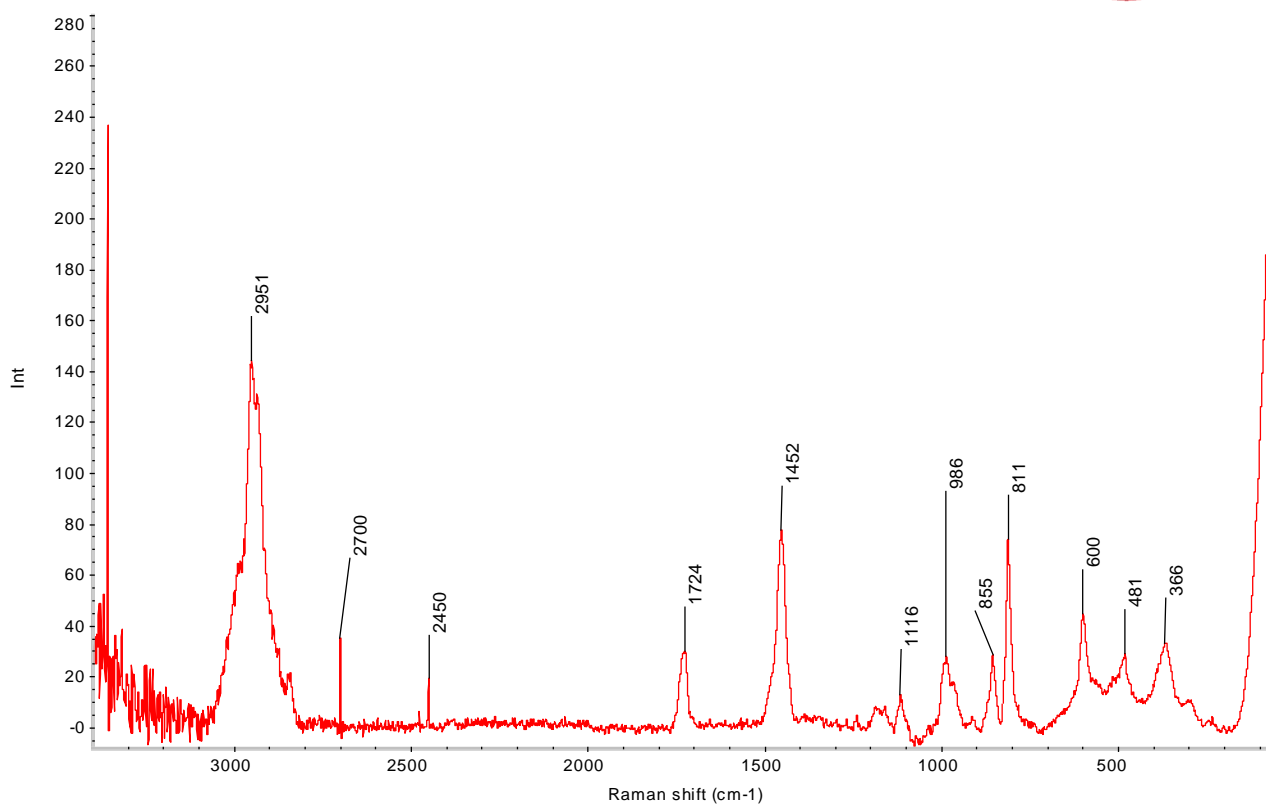


Fig.36 : Spettro Raman campione 1A

⁷⁷ Strumentazione del laboratorio di analisi del Reparto Investigazioni Scientifiche (RIS) dei Carabinieri di Parma, Parco Ducale 3, PR.

CAMPIONE 1B

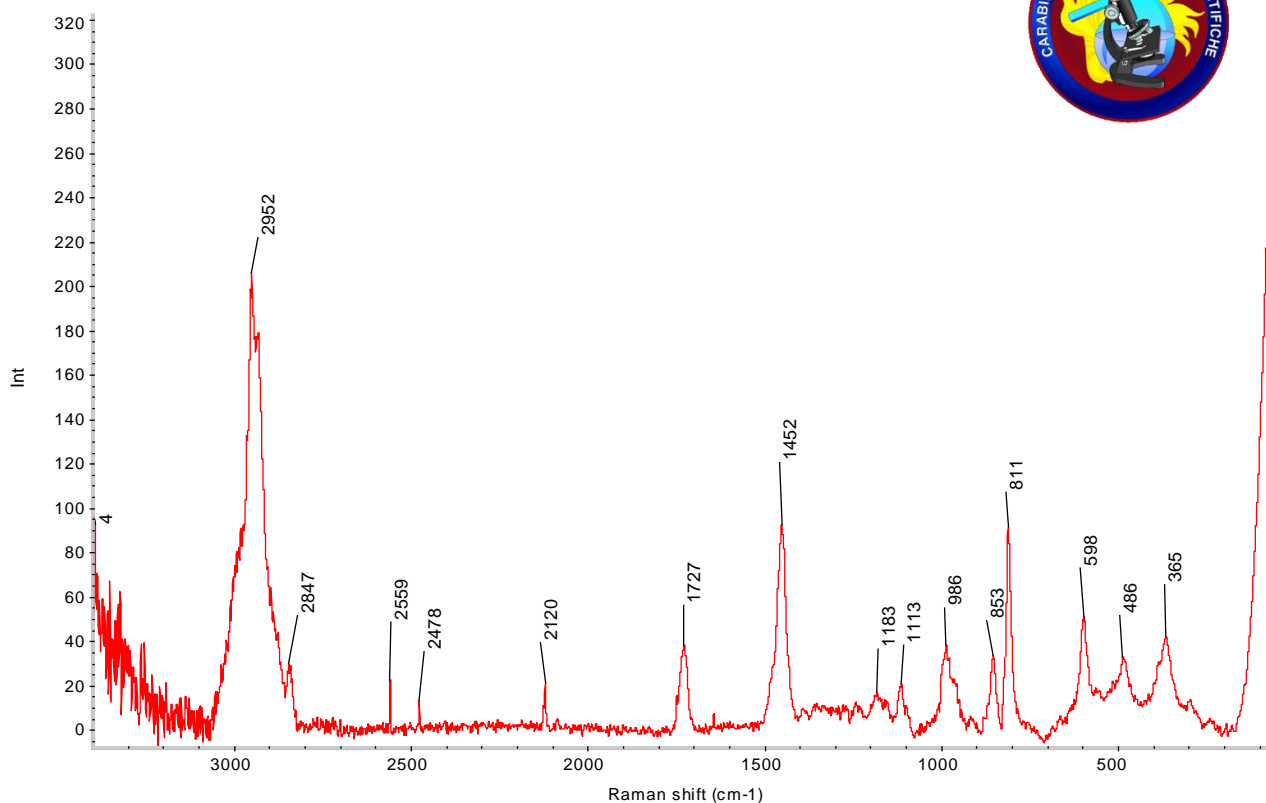
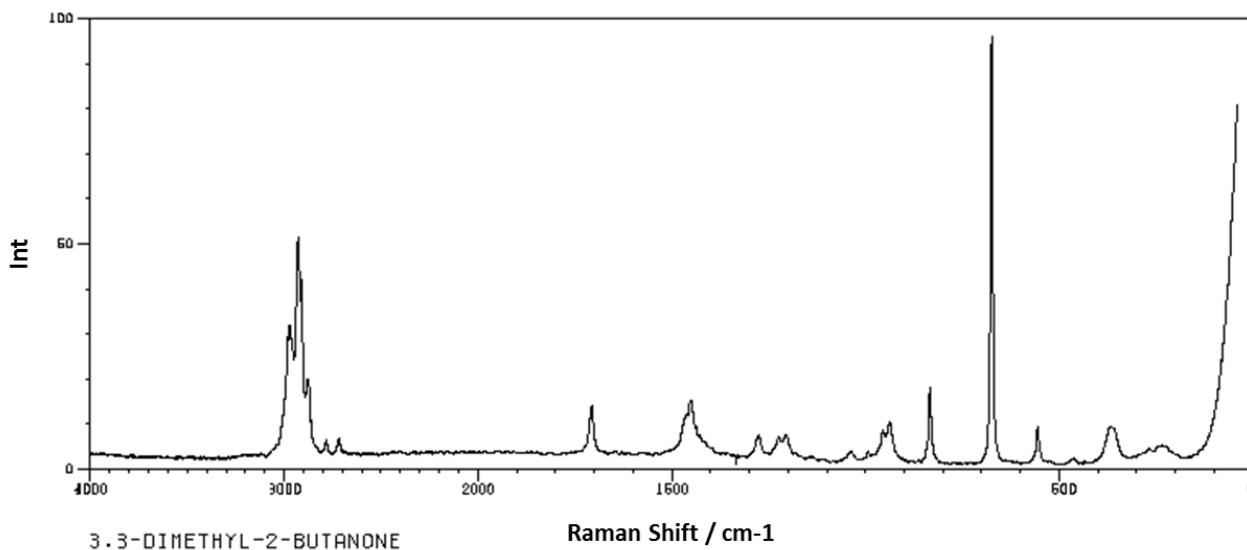


Fig.37 : Spettro Raman campione 1B

Come si può evincere dallo spettro Raman del campione 1A e 1B e da quello di riferimento della banca dati corrispondente al Pinacolone, vi sono presenti similitudini nell'andamento degli spettri.

Di seguito è riportato lo spettro di riferimento del Pinacolone per comprenderne meglio l'andamento e la singola caratterizzazione.

SPETTRO DI RIFERIMENTO DEL PINACOLONE



VI.6 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

L'osservazione dei campioni al microscopio ottico ha permesso di selezionare quelli più significativi in base alla maggiore presenza di residui di combustione; inoltre, ha permesso l'identificazione di una pellicola trasparente adesa ai frammenti di narghilè del campione 1.

La successiva analisi al SEM EDS, eseguita sui campioni in cui è più significativa la presenza di residui combustivi, ha permesso la loro caratterizzazione morfologica e l'analisi elementare con microsonda ha portato a risultati molto simili per tutti i campioni, rilevando sostanzialmente la presenza di Si, Al, Ca, riconducibili sia ai silico-alluminati costitutivi delle argille cotte, che a residui di combustione del tabacco.

Inoltre, la comparazione del particolato del campione 7 con quello relativo all'analisi del campione 8 (standard di oppio) ha mostrato una significativa somiglianza tra i due campioni, permettendo di ipotizzarne la presenza.

La analisi FTIR ha potuto confermare l'idoneità dello standard di oppio utilizzato in questo studio, verificata dal confronto con lo spettro di riferimento della *Georgia State Crime Lab. Sample Library* e così per lo standard di cannabis indica, confrontato con lo spettro di riferimento dell'acido tetraidrocannabinico della banca dati *Toronto Forensic*.

Le successive analisi FTIR e FTIR in ATR hanno potuto identificare, nel campione 1, picchi caratteristici del Pinacolone, lasciando aperte più ipotesi relative alla sua presenza.

Tutte le altre analisi infrarosse effettuate sui campioni hanno identificato solamente i segnali tipici dei componenti dell'argilla e del caolino, quali materiali costituenti le pipe e i narghilè, e qualche picco riconducibile a sostanze organiche residue, ma di difficile identificazione.

Le analisi GC/MS TOF sono state effettuate su tutti i campioni di residui estratti dalle pipe e dai narghilè.

L'unico campione nel quale sono state rilevate significative presenze dei costituenti dell'oppio e di altre droghe d'abuso è stato il campione 3, frammenti combustivi di un narghilè, rilevando la presenza di morfina, marker dell'oppio, e di cannabinolo,

probabilmente legato all'utilizzo di una miscela di diverse droghe d'abuso fumate con il narghilè.

Purtroppo non è stato possibile effettuare un confronto diretto dei risultati ottenuti con quelli reperibili in letteratura, perché mancano riferimenti analitici e la valutazione dei risultati quindi si è basata per ora solo su ipotesi e per confronto con il nostro riferimento.

Tutti gli altri campioni analizzati non hanno rilevato significativi composti riconducibili direttamente a droghe d'abuso, ma solo diversi composti comuni ascrivibili probabilmente ai residui di prodotti utilizzati per la pulitura delle pipe e dei narghilè e a base prevalentemente cerosa e oleosa con probabile aggiunta di fragranze naturali di origine vegetale. Non si esclude un loro utilizzo per aromatizzare il tabacco.

L'analisi Raman, effettuata solo sulla pellicola trasparente del campione 1, ha riportato similitudini con lo spettro di riferimento del Pinacolone.

La possibile presenza di tale composto riscontrata nel campione potrebbe essere riconducibile al luogo in cui i campioni in analisi sono stati rinvenuti durante lo scavo archeologico, ovvero in un'ampia area abbandonata nei pressi di un ospedale, divenuta discarica.

CONCLUSIONI

Le indagini analitiche condotte sui campioni di pipe e narghilè della fine del XIX secolo proveniente dal Museo Archeologico di Mauritius hanno permesso di trarre conclusioni importanti inerenti allo scopo della ricerca, ovvero allo studio dei residui organici presenti nei campioni e riconducibili alla possibile combustione di sostanze oppiacee o di altre droghe d'abuso.

I campioni sono stati caratterizzati utilizzando diverse tecniche d'indagine quali la microscopia ottica ed elettronica a scansione con sonda per microanalisi (SEM-EDS), l'analisi Gas cromatografica accoppiata alla spettrometria di massa (GC/MS TOF), la Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR) e in Riflettanza Totale Attenuata (ATR) e la Spettroscopia Raman, con lo scopo di ottenere un quadro completo dei residui organici presenti.

Per ottenere risultati ottimali nelle analisi sono stati reperiti due campioni combusti di oppio e cannabis, sottoposti anch'essi ad analisi, ed utilizzati come standard di riferimento, mediante i quali è stato possibile verificarne la presenza in alcuni campioni in esame.

Tutte le tecniche di indagine sono risultate nel complesso idonee ai fini della ricerca. La GC/MS TOF, in particolare si è confermata una delle tecniche migliori per l'identificazione dei residui combusti di sostanze di varia natura.

Grazie a questa tecnica è stato possibile identificare, nell'analisi del campione 3 corrispondente a frammenti di narghilè, alcuni composti specifici riconducibili all'uso di droghe d'abuso.

L'analisi FTIR, invece, ha rilevato significativamente solo i segnali riconducibili ai materiali utilizzati per la realizzazione delle pipe e dei narghilè e non tanto all'identificazione della componente organica rilevata attraverso GC/MS TOF.

Sarebbe interessante continuare ad approfondire questi nuovi aspetti della ricerca, provvedendo alla realizzazione di analisi appropriate anche su standard.

In letteratura non sono riportati molti studi riguardanti l'analisi delle ceneri, anche se è un tema interessante in particolare nell'ambito dell'archeologia.

BIBLIOGRAFIA

1. D. Gojak and I. Stuart, *The Potential for the Archaeological Study of Clay Tobacco pipes from Australian Sites*, *Australasian Historical Archaeology*, Vol. 17, 1999, pp. 38-49.
2. R. De Pasquale, G. Grandolini e F. Capasso, *Farmacognosia: farmaci naturali, loro preparazioni ed impiego terapeutico*, Editore Springer Verlag, 2000, pag. 286.
3. C. Baccini, *CALEIDOSCOPIO - Le droghe d'abuso (I) – Oppioidi, cocaina, cannabinoidi*, Genova, MEDICAL SYSTEMS S.P.A., 1990.
4. M. Mohana, K. Reddy, G. Jayshanker, V. Suresh, R. Kumar Sarin, R. B. Sashidhar, *Principal opium alkaloids as possible biochemical markers for the source identification of Indian opium*, Department of Biochemistry - University College of Science - Osmania University – Hyderabad – India, Central Forensic Science Laboratory - Directorate of Forensic Science - Ministry of Home Affairs – Ramanthapur – Hyderabad – India, Received: February 16, 2005; revised: March 18, 2005; accepted: March 29, 2005.
5. H. Kalant, *Opium revisited: a brief review of its nature, composition, non-medical use and relative risks*, Department of Pharmacology - Medical Sciences Building - University of Toronto and Addiction Research Foundation of Ontario – Canada, Submitted 29th April 1996; initial review completed 10th July 1996; final version accepted 12th September 1996.
6. M. Pollard, C. Batt, B. Stern e S. M. M. Young, *Analytical Chemistry in Archaeology*, Cambridge University Press, 2007.
7. H. J. Hübschmann, *Handbook of GC/MS: Fundamentals and Applications*, WILEY-VCH, 2008.
8. M. P. Colombini e F. Modugno, *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, WILEY, 2009.
9. H. G. M. Edwards and J. M. Chalmers, *Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*, Neil W. Barnett, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, 2005.
10. Skoog, West, Holler, Crouch, *Fondamenti di Chimica Analitica*, EdiSES, 2009.
11. I. Gracia Adrover, *Applicazioni della spettrofotometria IR allo studio dei beni culturali*, Edizione Il Prato, Collana i Talenti.

12. M. R. Derrick, D. Stulik, J. M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Tevvy Ball Editor, USA, 1999.
13. Intervista e appunti di un incontro avuto con il prof. Guido Samarani, docente di Storia della Cina – Dip. di Studi sull'Asia e sull'Africa Mediterranea, Palazzo Vendramin, Università Cà Foscari (VE), 10 novembre 2015.
14. J. F. Richards, *Opium and the British Empire: The Royal Commission of 1895*, Cambridge University Press. Forthcoming in *Modern Asian Studies*, February, 2002.
15. D. Gojak, I. Stuart, *The Potential for the Archaeological Study of Clay Tobacco Pipes from Australian Sites*, *Australasian Historical Archaeology*, Vol. 17 (1999), pp. 38-49.
16. S. M. Rafferty, I. Lednev, K. Virkler, Z. Chovanec, *Current research on smoking pipe residues*, *Journal of Archaeological Science*, University at Albany, Department of Anthropology, 1400 Washington Ave., Albany, NY 12222, USA, 2012.
17. R. Allen, L. Andiapen, B. Devi Bahadoor, D. Calaon, K. Jankee-Chuttoo, C. Forest, N. Kheddoo-Ramcharitar, C. Miao Foh, V. Mugon, A. Nemchand, S. Peerthum, M. Soodin-Runghen, D. Ujodha, *A Unique Place in Time and Space - A Pictorial Presentation of the Aapravasi Ghat World Heritage Site and the Indenture Experience in Mauritius (1834-2014)*, Nagamah Gopauloo & George Easton Editors, AAPRAVASI GHAT TRUST FUND, Mauritius, 2014.
18. D. Calaon, *NEWSLETTER – Aapravasi Ghat Trust Fund – Industrial Archaeology at Aapravasi Ghat: Goods, Ports and People Histories*, Mauritius, 2 November 2011, N°9.
19. D. Calaon, *BRIC10 Archaeological Excavation AGTF - Archaeological Excavation At BRIC site - November 2010 – January 2011*, Report, Aapravasi Ghat Trust Fund - World Heritage Site, Mauritius.
20. D. Calaon, *BRIC10 Archaeological Excavation AGTF - Archaeological Excavation At BRIC site*, Report, Aapravasi Ghat Trust Fund - World Heritage Site, Mauritius, 2 November 2011, n°9.
21. Appunti di un incontro avuto con l'archeologo referente dello scavo alle Mauritius, Dott. D. Calaon, Dept. of Anthropology, Stanford University (US) – Dip. Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Cà Foscari (VE), 22 settembre 2015.
22. M. Jasanoff, *La compagnia delle Indie. La prima multinazionale*, Milano, 2012.
23. A. Kumar Bagchi, *Colonialism and Indian Economy*, New Delhi 2010.
24. F. Montessoro, *La merce dei sogni. L'oppio nella società e nell'economia dell'Asia Orientale*, Milano 1999.

25. D. Calaon et al., "Archaeological Insight of the "Indenture Experience": the case of the trianon Barracks," in *Angaje. The Impact of Indenture. Exploration into the history, society and culture of indentured immigrants and their descendants in Mauritius*, ed. Aapravasi Ghat Trust Fund (Port Louis: Aapravasi Ghat Trust Fund, 2012).
26. T. Hugh, *A new system of slavery; the export of Indian labour overseas, 1830-1920* (London, New York, published for the Institute of Race Relations by Oxford University Press, 1974).
27. R. B. Allen, *Slaves, freedmen, and indentured laborers in colonial Mauritius*, African studies series (Cambridge, UK; New York: Cambridge University Press, 1999).
28. M. Carter, *Servants, sirdars, and settlers: Indians in Mauritius, 1834-1874* (Delhi; New York: Oxford University Press, 1995).
29. L. Dell’Omo, T. Sciortino, V. Maurich, *La Papaverina: messa a punto sulle tecniche analitiche di F.U*, Istituto di tecnica farmaceutica, Trieste, 1984.
30. A. Peacey, *The Archaeology of Clay Tobacco Pipe – XIV The Development of the Clay Tobacco Pipe Kiln in the British Isles*, Ed. Peter Davey, BAR British Series 246, Oxford, 1996.
31. D. Diderot e J. B. L. R. d’Alembert, *Encyclopédie ou Dictionnaire raisonné des sciences, des arts et des Métiers*, Parigi, 1751-1772.
32. Dr. A. Sodo, *Applicazioni di tecniche spettroscopiche ai beni culturali: Spettroscopia Raman e l’Assorbimento IR*, Dipartimento di Fisica “E. Amaldi”, Università degli Studi Roma Tre, RM.
33. A. D. Lesiak, R. A. Musah, M. A. Domin, J. R. E. Shepard, *DART-MS as a Preliminary Screening Method for “Herbal Incense”:* *Chemical Analysis of Synthetic Cannabinoids*, Journal of Forensic Sciences, March 2014, Vol. 59, N° 2.
34. V. Rana, M. V. Canamares, T. Kubic, M. Leona, J. R. Lombardi, *Surface-enhanced Raman Spectroscopy for Trace Identification of Controlled Substances: Morphine, Codeine, and Hydrocodone*, Journal of Forensic Sciences, January 2011, Vol. 56, N° 1.
35. P. Djomgoue, D. Njopwouo, *FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization*, Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, July 2013.
36. S. Shoal, *Using FT-IR spectroscopy for Study of calcareous ancient ceramics*, Optical Materials 24 (2004) 117-122, Received 8 December 2002, accepted 24 February 2003.

37. E.J. Cone, R. Jufer, W.D. Darwin, S.B. Needleman, *Journal of Analytical Toxicology*, 20 (6) (1996), pp. 379–392.
38. W. Costin, S.W. Lewis, S.D. Purcell, L.R. Waddell, P.S. Francis, N.W. Bamett, *Analytica Chimica Acta*, 597 (1) (2007), pp. 19–23.
39. H. Schulz, M. Baranska, R. Quilitzsch, W. Schutze, *Analyst*, 129 (2004), pp. 917–920.
40. N. W. Turner, M. Cauchi, E. V. Piletska, C. Preston, S. A. Piletsky; *Rapid qualitative and quantitative analysis of opiates in extract of poppy head via FTIR and chemometrics: Towards in-field sensors*, *Biosensors and Bioelectronics*, Volume 24, Issue 11, 15 July 2009, Pages 3322–3328.
41. S. M. Rafferty, I. Lednev, K. Virkler, Z. Chovanec, *Current research on smoking pipe residues*, *Journal of Archaeological Science*, Volume 39, Issue 7, July 2012, Pages 1951–1959.
42. S. S. Baz, *Qualitative and Quantitative analysis of some imported cigarette samples locally used in Saudi Arabia by Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive Spectroscopy*, *Journal of American Science* 2015,11(5).
43. K. Narayanaswami, H.C. Golani, R.D. Dua, *Assay of major and minor constituents of opium samples and studies of their origin*, *Forensic Science International*; Volume 14, Issue 3, 1979, Pages 181-190.
44. S. M. Rafferty, I. Lednev, K. Virkler, Z. Chovanec, *Current research on smoking pipe residues*, *Journal of Achaeological Science*, Volume 39, Issue 7, July 2012, Pages 1951–1959.
45. M. B. Gholivand, A. R. Jalalvand, H. C. Goicoechea, R. Gargallo, T. Skov, G. Paimard, *Combination of electrochemistry with chemometrics to introduce an efficient analytical method for simultaneous quantification of five opium alkaloids in complex matrice*, *Talanta*, Volume 131, 2015, Pages 26–37.
46. K. Mitsui, F. David, E. Dumont, N. Ochiai, H. Tamura, P. Sandra, *LC fractionation followed by pyrolysis GC-MS for the in-depth study of aroma compounds formed during tobacco combustion*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 116, November 2015, Pages 68-74.
47. J. A. González, A. C: Carreras, M. del C. Ruiz, *Phase transformations in clays and kaolins produced by thermal treatment in chlorine and air atmospheres*, *Latin American applied research*, v.37 n.2 Bahía Blanca abr., 2007.

SITOGRAFIA

- www.istor.org
- <http://scpr.co/index.html>
- http://www.elicriso.it/it/piante_allucinogene/papavero_da_oppio/
- <http://azioneprometeo.wordpress.com/2014/01/01/le-guerre-delloppio-e-limperialismo-britannico/>
- http://www.dronet.org/sostanze/sos.php?codice=4&titolo=Cannabis¶grafo_ordine=9
- <http://cannabis.dronet.org/sostanza/composizione.html>
- <http://www.inchem.org/documents/pims/pharm/codeine.htm>
- http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3407233.htm
- <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/codeine#section=Synonyms>
- <http://pubs.acs.org/journal/iacsat>
- <http://www.cabdirect.org/>
- <http://www.orgsyn.org/demo.aspx?prep=CV1P0462>
- http://www.dronet.org/sostanze/sos.php?codice=4&titolo=Cannabis¶grafo_ordine=9
- <http://www.sciencedirect.com/>
- <http://www.hookahhookah.com/store/hookah-history.html>
- <http://www.sacrednarghile.com/en/mystery.html>
- <http://www.cotswoldarchaeology.co.uk/discover-the-past/saw-close-and-the-bridewell-lane-clay-tobacco-pipe-factory/the-clay-pipe-manufacturing-process/>
- <http://tobacpipeartistory.blogspot.com/2012/02/art-of-clay-pipe-manufacturing.html>
- <http://www.unodc.org/wdr2014/en/opiates.html>
- <http://patrimonioculturale.enea.it/ambiti-di-ricerca/diagnostica-avanzata-per-la-conservazione-ed-il-restauro/la-microscopia-ottica-elettronica-e-microanalisi-applicata-ai-beni-culturali>
- <https://www1.dcci.unipi.it/prin07/schede/10.pdf>
- <http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1111/%28ISSN%291556-4029>
- <http://www.emcdda.europa.eu/publications/drug-profiles/synthetic-cannabinoids>

FILMOGRAFIA

- <http://www.rai.it/dl/portaleRadio/media/ContentItem-4aa41764-6478-4886-b84a-a6283427e251.html>

RINGRAZIAMENTI

Voglio ringraziare di Cuore tutta la mia famiglia, in particolare i miei genitori, per tutto il sostegno che mi hanno dato anno dopo anno e per avermi rinnovato la possibilità di continuare negli studi e in ciò in cui ho sempre creduto.

Ringrazio infinitamente la mia relatrice, Prof.ssa Elisabetta Zendri per il continuo e sostanziale aiuto professionale, e le Dott.sse Laura Falchi e Giulia Ricci per il loro prezioso sostegno e aiuto materiale.

Un grazie in particolare va al Dott. Diego Calaon per la possibilità che ha dato al gruppo di ricerca di Cà Foscari di sviluppare questo progetto e per le indicazioni datemi durante tutti il lavoro di tesi.

Inoltre, ringraziando l'Arma dei Carabinieri, voglio porgere i miei ringraziamenti al Cap. Giada Furlan, al M.C. Giorgio Avantaggiato e a tutto il Reparto Investigazioni Scientifiche del RIS di Parma per l'aiuto datomi in questo lavoro di tesi.

Un sincero ringraziamento, inoltre, va sicuramente alla ditta DANI Instruments S.p.a. di Cologno Monzese (MI), senza la quale gran parte di questa ricerca non sarebbe stata realizzata. In particolare il mio ringraziamento va al Dott. Diego Benozzi, alla Dott.ssa Ilaria Ferrante, alla Dott.ssa Chiara Abate e alla Dott.ssa Moira Zanaboni.

Un ultimo ringraziamento, infine, lo rivolgo al Prof. Ottorino De Lucchi per la disponibilità avuta nei miei confronti per una piccola parte di lavoro.

L'Università Cà Foscari che, nonostante le numerose email inviate e appuntamenti presi, mi ha regalato questo meraviglioso viaggio comunitario condiviso con molte persone incontrate in questi anni.

Un grazie enorme va ai miei coinquilini (allargati) che hanno condiviso con me momenti indimenticabili: Ila, Tina, Andrew, Petit, Lorentz, Sus, Lollo con Franci e l'unica e insostituibile dolce Clem.

Ai miei colleghi di università con i quali ho condiviso corsi interminabili, laboratori da piccoli chimici, relazioni infinite e tanta tanta allegria, va il mio GRAZIE!

In particolare ad Elena, insostituibile collega e soprattutto Amica.

Grazie a Marty, Clod, Laura, Gigi, Eli, Roby e Chiara.

APPENDICE [1]

Si riportano gli spettri SEM – EDX delle analisi elementari dei campioni analizzati.

CAMPIONE 1(E)

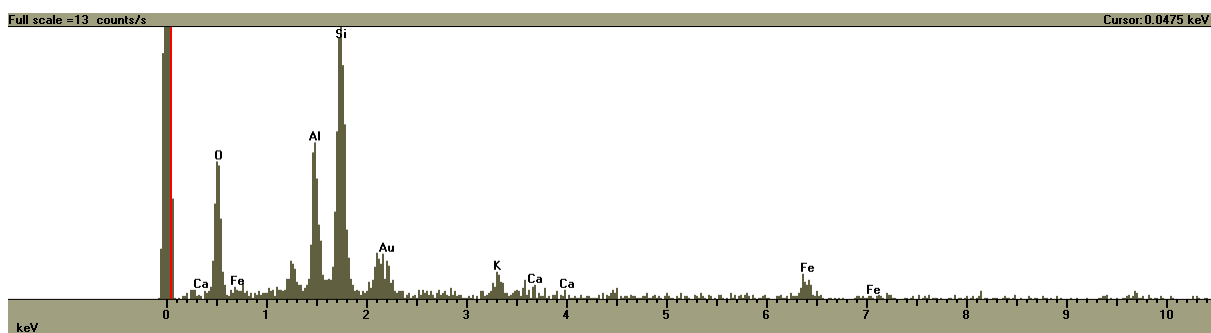


Fig.38: Spettro SEM-EDX dell'analisi elementare del campione 1

CAMPIONE 2 (F)

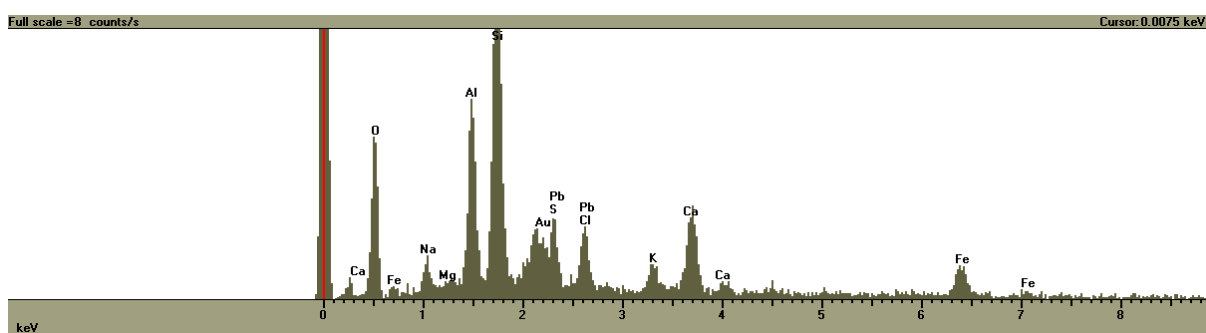


Fig.39: Spettro SEM-EDX dell'analisi elementare del campione 2

CAMPIONE 4 (2)

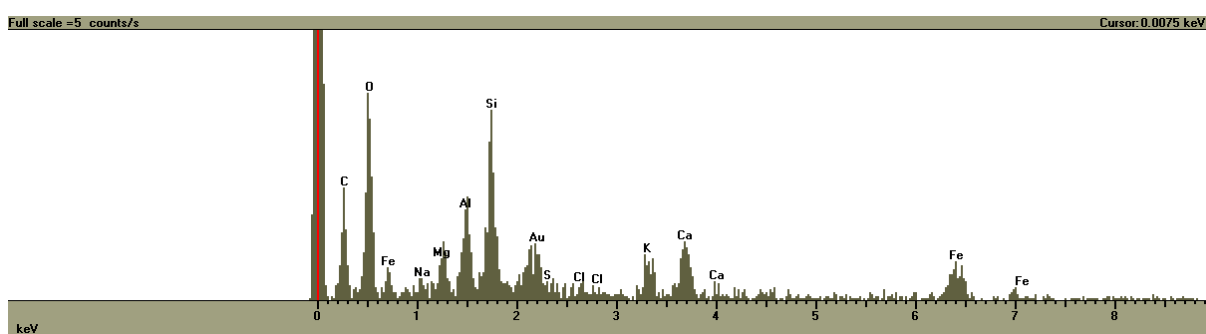


Fig.40: Spettro SEM-EDX dell'analisi elementare del campione 4

CAMPIONE 5 (D)

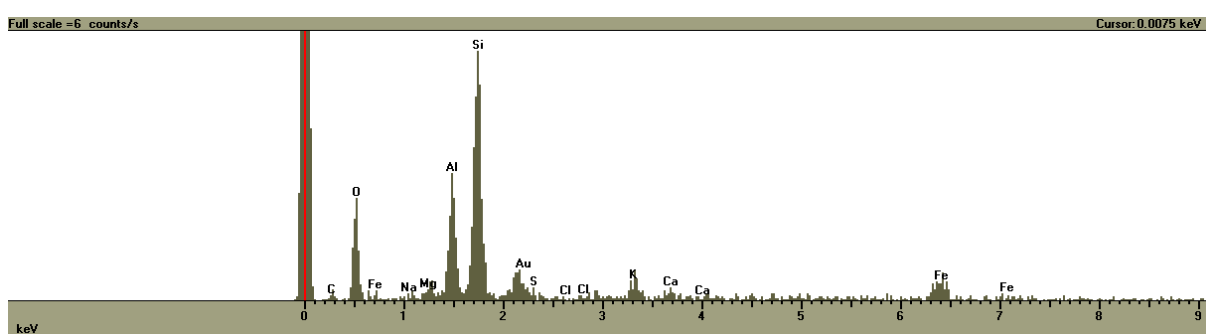


Fig.41: Spettro SEM-EDX dell'analisi elementare del campione 5

CAMPIONE 6 (A)

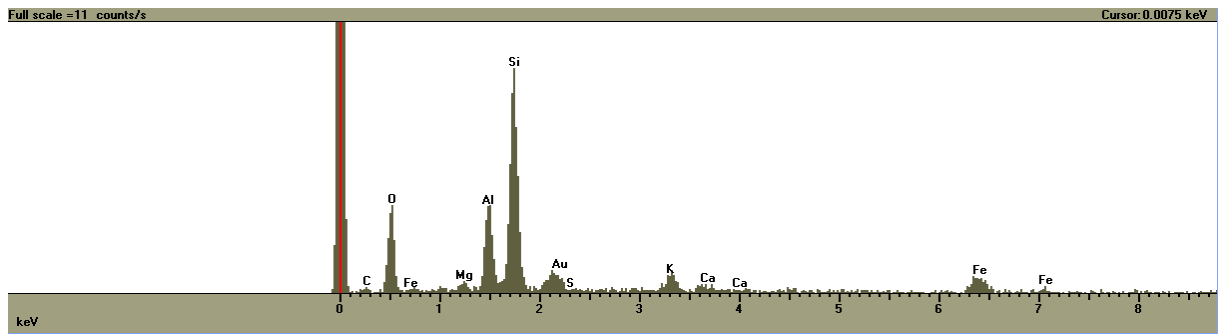


Fig.42: Spettro SEM-EDX dell'analisi elementare del campione 6

CAMPIONE 7 (3)

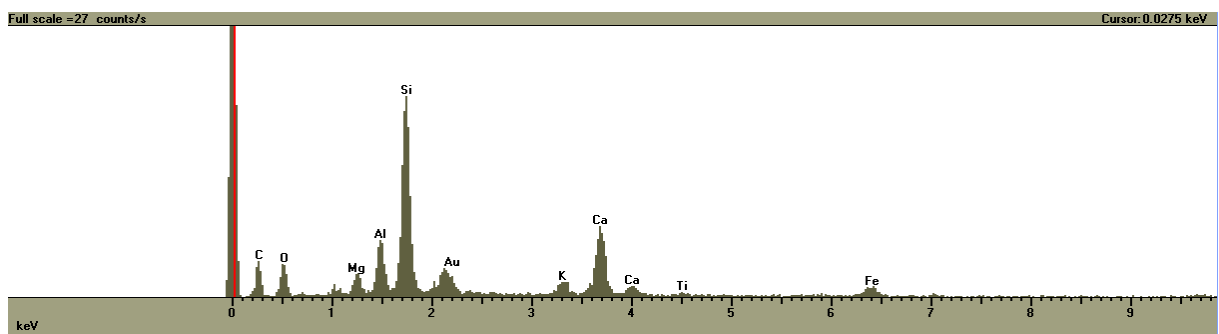
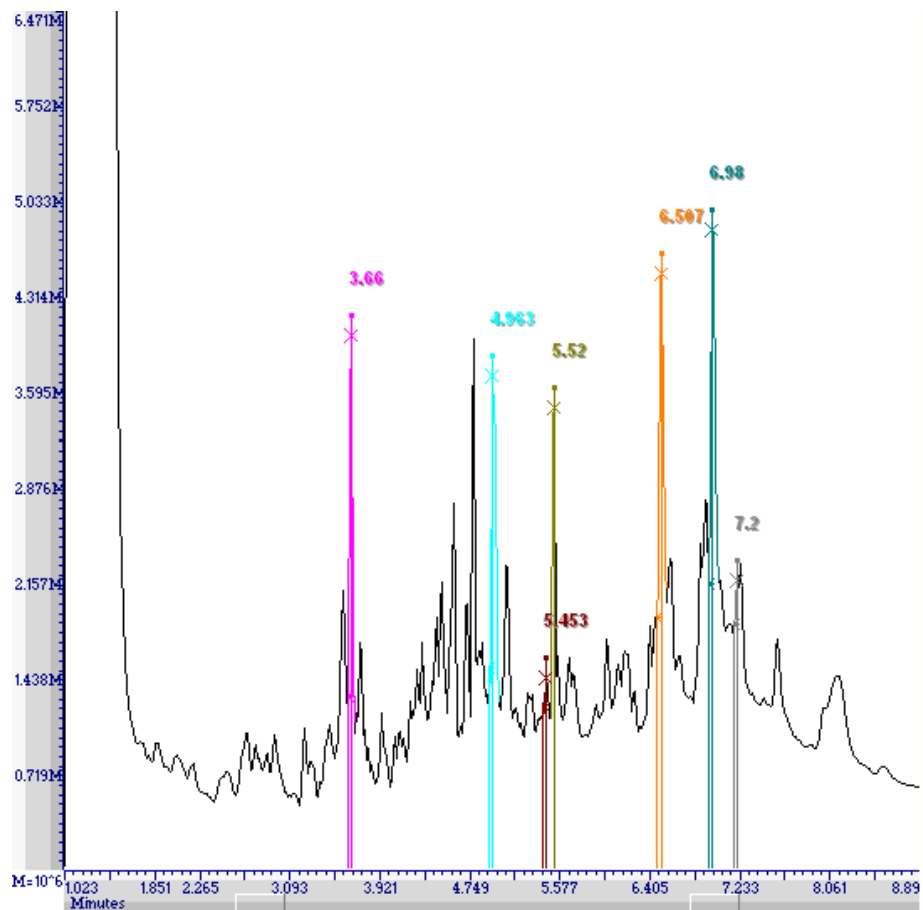


Fig.43: Spettro SEM-EDX dell'analisi elementare del campione 7

APPENDICE [2]

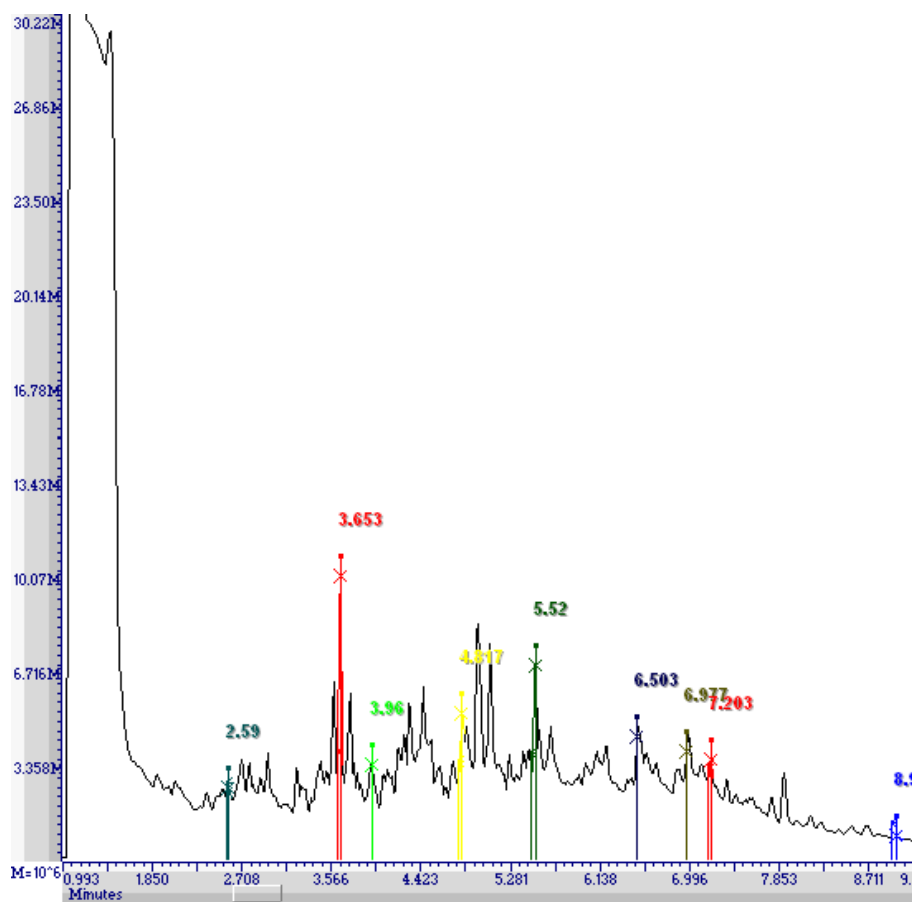
Si riportano tutti gli spettri GC/MS al TOF dei campioni analizzati.

CAMPIONE 1



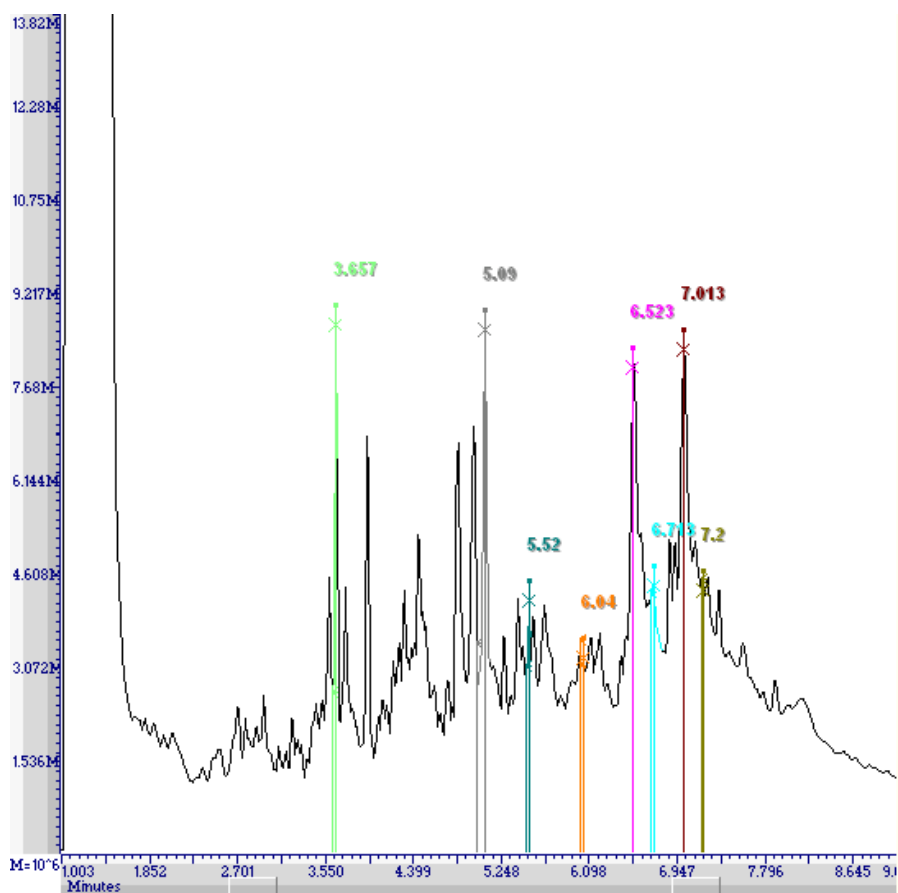
Retention Time	Compound Name	Match Find	Base m/z
3.660	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	956	191
4.963	Methyl palmitate	872	74
5.453	Methyl elaidate	813	55
5.520	Methyl stearate	942	74
6.507	2-Monopalmitin	903	98
6.980	2-Monostearin	924	57
7.200	Squalene	916	69

CAMPIONE 2



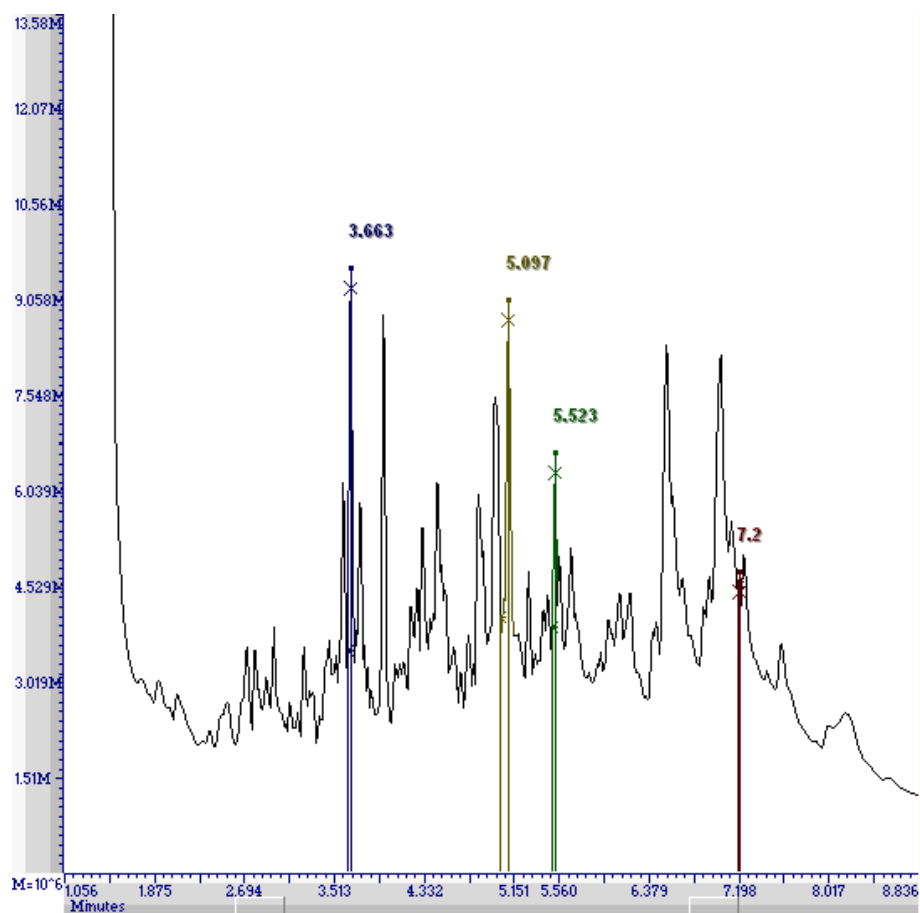
Retention Time	Compound Name	Match Find	Base m/z
2.590	Ethanol, 2-phenoxy-	913	94
3.653	Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	922	191
3.960	Diphenyl sulfide	894	186
4.817	Phthalic acid, hept-4-yl isobutyl ester	941	149
5.520	Methyl stearate	886	74
6.503	2-Monopalmitin	876	57
6.977	2-Monostearin	849	98
7.203	Squalene	913	69
8.973	á-Amyrin	771	218

CAMPIONE 3



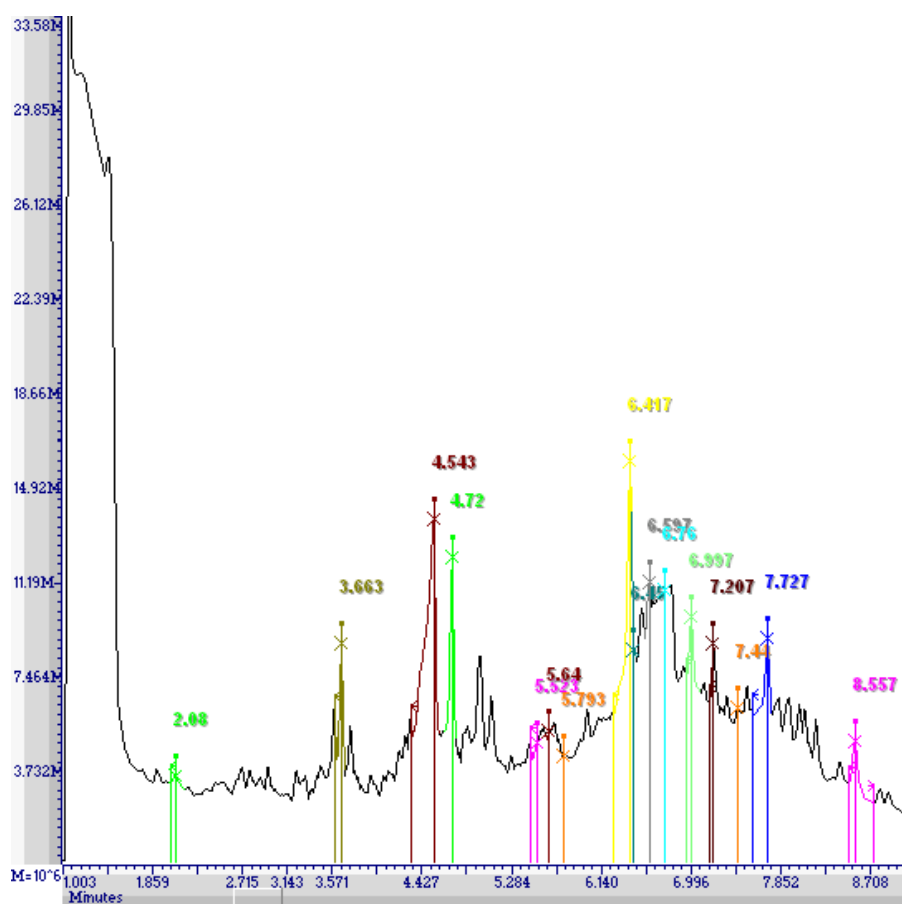
Retention Time	Compound Name	Match Find	Base m/z
3.657	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	927	191
5.090	Phthalic acid, isobutyl 4-methylhept-3-yl ester	812	149
5.520	Methyl stearate	863	74
6.040	2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	879	178
6.523	2-Monopalmitin	868	57
6.560	Morphine	342	285
6.713	Cannabinol	912	295
7.013	2-Monostearin	879	57
7.200	Squalene	772	69

CAMPIONE 4



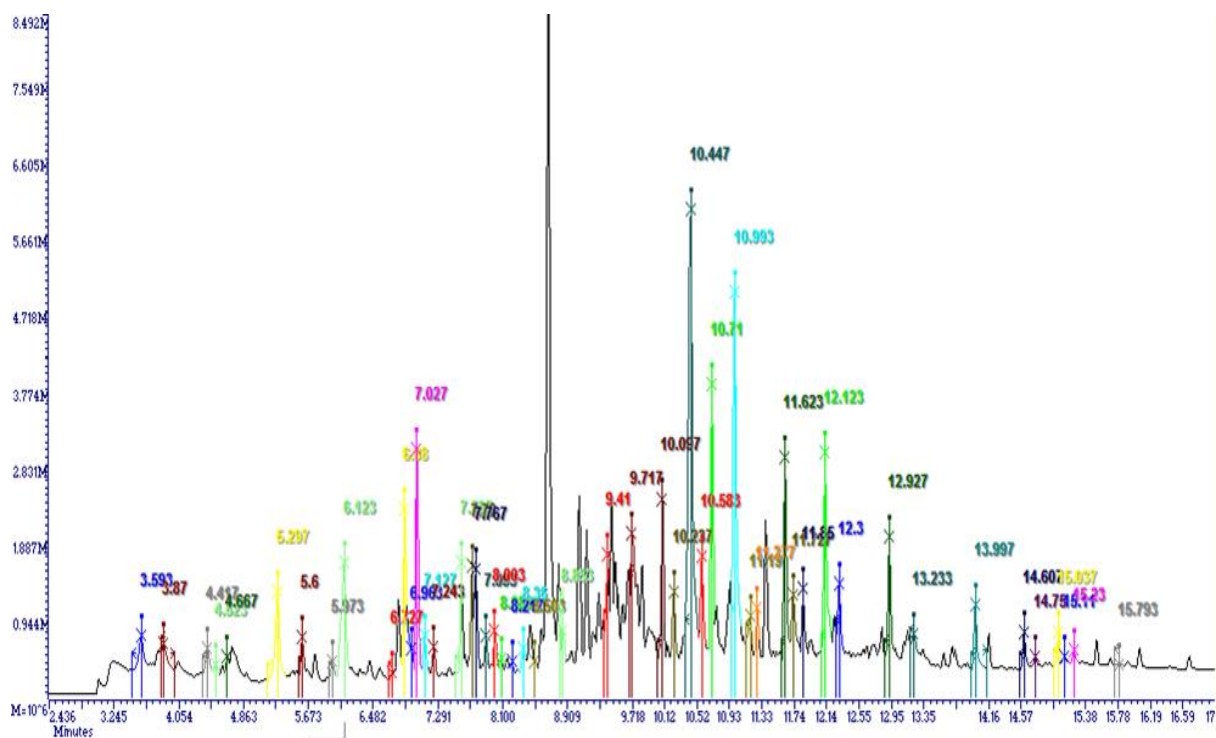
Retention Time	Compound Name	Match Find	Base m/z
3.663	Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	902	191
5.097	Dibutyl phthalate	856	149
5.523	Methyl stearate	876	74
7.200	Squalene	708	81

CAMPIONE 5 (STANDARD DI OPPIO COMBUSTO)



Retention Time	Compound Name	Match Find	Base m/z
2.080	3-Ethyl-3-methylheptane	865	71
3.663	Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	876	191
4.543	Meconin	928	165
4.720	Hydrocotarnine	911	220
5.523	Methyl stearate	657	74
5.587	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	828	67
5.640	Octadecanoic acid	633	73
5.737	9,10-Anthracenedione, 2-methyl-	646	222
5.793	9,10-Anthracenedione	803	208
6.417	Codeine	773	299
6.450	Neopine	688	299
6.597	Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester	893	149
6.760	Morphine	804	285
6.997	2-Monostearin	838	98
7.207	Squalene	862	69
7.440	Papaverine	589	338
7.727	Canadine	862	164
8.557	Noscapine	767	220

CAMPIONE A

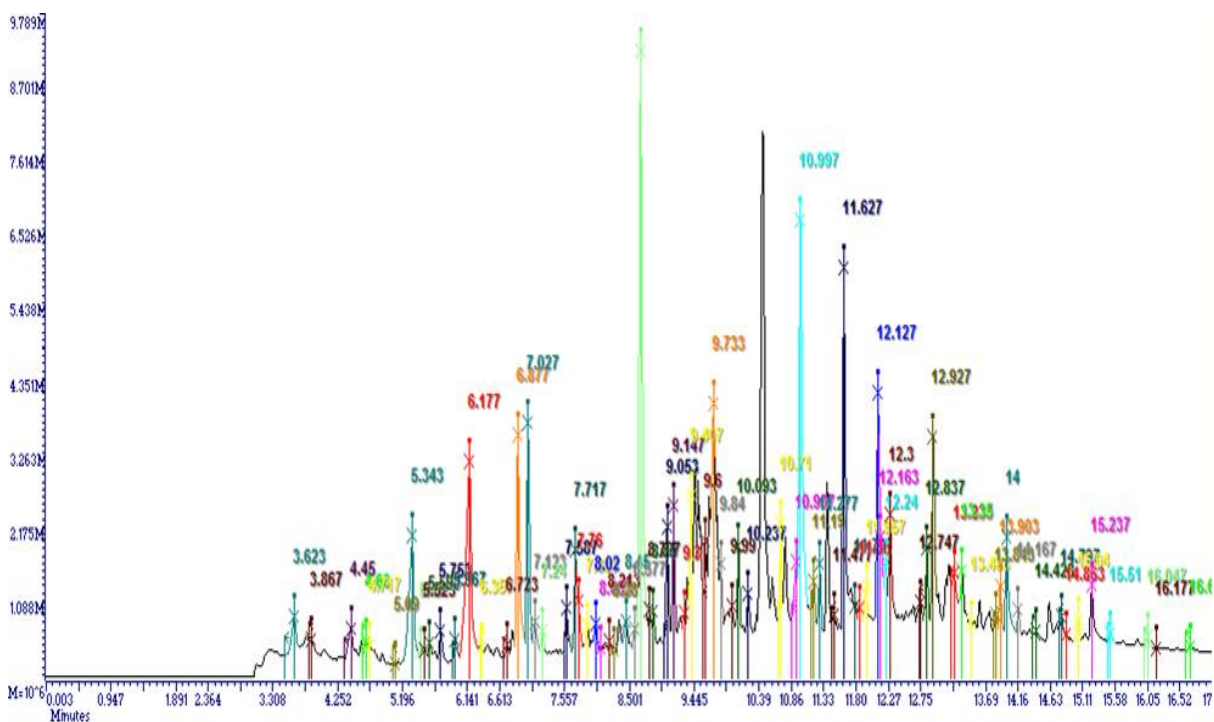


Retention Time	Compound Name	Match Find	Area	Base m/z
3.593	Acide C06 Caproïque	929	171007 5	60
3.87	Emkanol	889	127775 7	45
4.417	Heptanoic acid	923	988179	60
4.523	Diethyl carbitol	937	289089	45
4.667	Undecane	887	519853	57
5.297	Octanoic acid	968	401454 7	60
5.6	Aldehyde C10	972	923052	57
5.973	1-Phenoxypropan-2-ol	901	563801	94
6.123	Acide C09	965	511460 6	60
6.727	Glycerol 1,2-diacetate	936	162024	43
6.88	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	907	420443 2	71
7.027	Propanoic acid, 2-methyl-, 2-ethyl-3-hydroxyhexyl ester	918	504891 2	71

7.127	2-Dodecanone	882	928838	58
7.243	Dodecanal	883	670493	57
7.587	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)-	941	1958256	43
7.72	Alcool C12	943	1842072	69
7.767	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	899	2468920	177
7.893	2-Tridecanone	844	721040	58
8.003	Tridecanal	973	964453	57
8.083	Laurate Methyle	762	368704	74
8.217	Hexadecane	839	323590	71
8.36	Tridecane, 1-bromo-	838	899474	57
8.503	2(3H)-Furanone, 5-butyldihydro-	812	258560	85
8.853	Spathulenol	859	822171	131
9.41	Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	785	1789829	135
9.717	1,2-Benzenediol, O-(4-methoxybenzoyl)-O-(2-furoyl)-	810	2996931	135
10.097	Myristate Isopropyle	845	3275134	74
10.237	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	809	1518952	69
10.447	?Alcool Cetylique	747	17684530	149
10.71	Palmitate Methyle	911	4804806	74
10.993	Dibutyl Phtalate	959	9929312	149
11.19	Heptacosyl acetate	911	1460778	57
11.277	Isopropyl palmitate	925	973062	102
11.623	Alcool Cetylique	972	4356544	83
11.727	11-Octadecenoic acid, methyl ester	915	1341336	55
11.85	Methyl stearate	862	1118275	74
12.123	2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	947	5429439	178
12.3	Benzoic acid, octadecyl ester	931	1705753	123

12.927	2-Ethylhexyl methoxycinnamate	trans-4-	958	2711861	178
13.233	Tetracosane		945	715759	57
13.997	Ethyl Hexyl Phtalate		918	1816412	149
14.607	Tricosane		879	929519	57
14.75	Tetracosanoic acid, methyl ester		819	261031	74
15.037	Triacontane		952	657585	57
15.23	Squalene		818	417016	69
15.793	Cholesta-3,5-diene		792	108733	147

CAMPIONE B

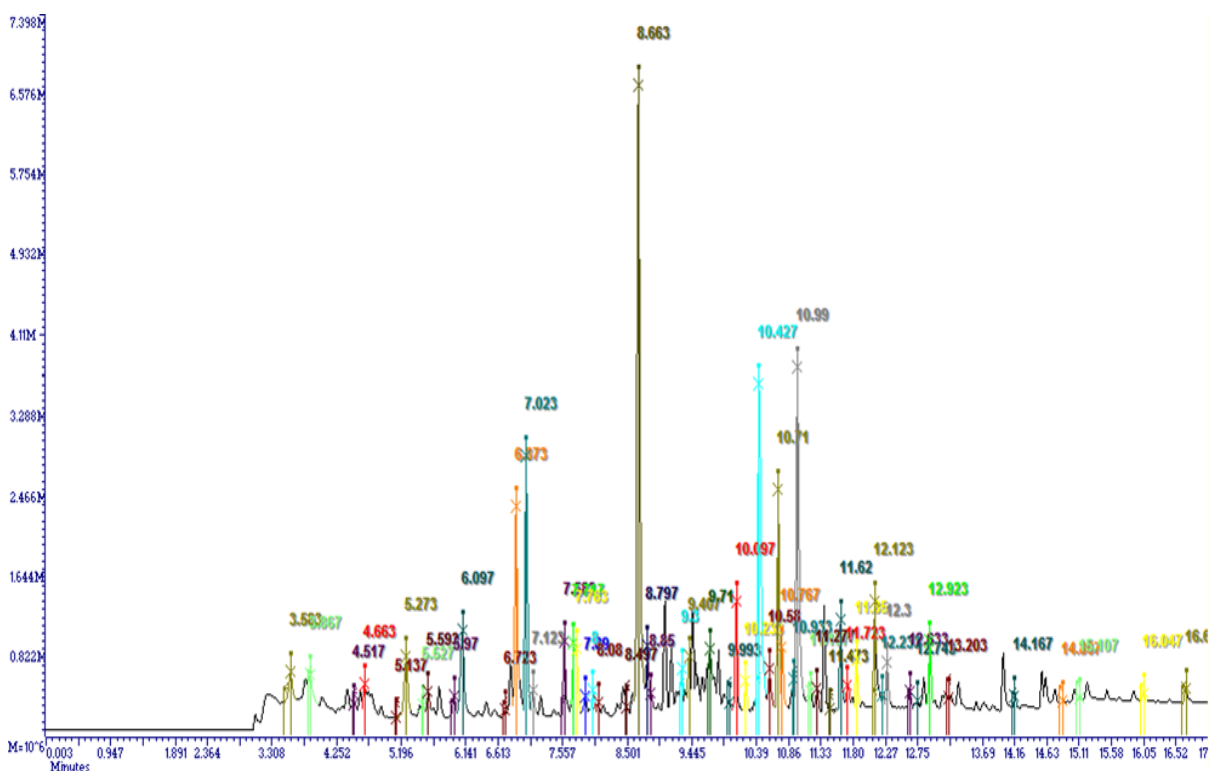


Retention Time	Compound Name	Match Find	Area	Base m/z
3.623	Acide C06 Caproique	953	2594006	60
3.867	Ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-	783	1011156	45
4.45	Heptanoic acid	953	1640394	60
4.66	Undecane	857	562325	57
5.343	Octanoic acid	969	7523899	60

5.47	Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)-	776	98536	45
5.523	4-Heptanone, 3-methyl-	810	238431	57
5.593	Aldehyde C10	958	395565	57
5.753	Ethanol, 2-phenoxy-	866	1319228	94
5.967	1-Propanol, 3-phenoxy-	852	829610	94
6.177	Acide C09	966	13562500	60
6.357	Undecane, 3,5-dimethyl-	775	108424	57
6.723	Glycerol 1,2-diacetate	928	366061	43
6.877	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	895	8549788	71
7.027	Propanoic acid, 2-methyl-, 2-ethyl-3-hydroxyhexyl ester	914	6292361	71
7.123	2-Decanone, 5,9-dimethyl-	768	1008883	43
7.24	3-t-Butyl-oct-6-en-1-ol	776	503542	69
7.587	Geranyl Acetone	900	1045701	43
7.717	Alcool C12	948	2318780	69
7.76	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	864	1608355	177
7.893	Dodecane, 4,6-dimethyl-	852	587883	71
8.02	Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	905	939209	191
8.083	Dodecanoic acid, 2-methyl-	811	93032	74
8.213	Hexadecane	881	415569	71
8.45	n-Tridecan-1-ol	838	975388	57
8.577	Diethyltoluamide	868	618614	119
8.667	Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester	884	21551090	71
8.797	Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	872	555872	60
8.85	Spathulenol	865	971419	131
9.053	Octane, 1,1-oxybis-	790	3183083	83
9.147	Alcool Cetylique	964	2857857	83
9.3	2-Pentadecanone	819	433346	58
9.407	Hexestrol	846	2659981	135
9.6	((1,2-Diethylethylene)bis(p-phenylene))diacetate	812	1791383	135
9.733	Dibutyl adipate	871	5966988	129
9.84	3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	864	1423136	219

9.99	Hexadecane, 1-bromo-	760	1320490	135
10.093	Myristate Isopropyle	915	2225500	102
10.237	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	841	1504314	69
10.71	Palmitate Methyle	868	2218574	74
10.937	Octane, 1,1-oxybis-	828	2967157	71
10.997	Dibutyl Phtalate	952	14376750	149
11.19	1-Decanol, 2-hexyl-	897	1404315	57
11.277	Isopropyl palmitate	925	1360434	102
11.477	Oxybenzone	872	314946	227
11.627	Alcool Cetylique	965	9966733	83
11.79	Gamma Dodecalactone	759	711128	85
11.85	Methyl stearate	757	377206	74
11.957	Phenol, 4-dodecyl-	927	1095147	107
12.127	2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	896	5663769	178
12.163	Hexadecanamide	856	2035720	59
12.24	1-Decanol, 2-hexyl-	926	875398	57
12.3	Benzoic acid, octadecyl ester	933	2785899	123
12.747	Hexadecane, 2-methyl-	831	414488	71
12.927	2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	937	5442281	178
13.233	Tetracosane	907	1357103	57
13.35	Benzoic acid, tetradecyl ester	829	933120	123
13.483	Pyrazole, 3-nitro-	885	16001	113
13.903	Nonanoic acid, hexadecyl ester	757	1123037	159
14	Ethyl Hexyl Phtalate	885	3431385	149
14.423	Squalane	871	378984	71
14.797	Nonanoic acid, octadecyl ester	772	531370	57
14.863	1,4-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	858	172578	70
15.04	Tetracosane	943	874823	57
15.51	Triacotane	929	333796	57
16.177	2,4,4,6-Tetramethyl-[1,3,2]dioxaborinane	793	22316	127

CAMPIONE C

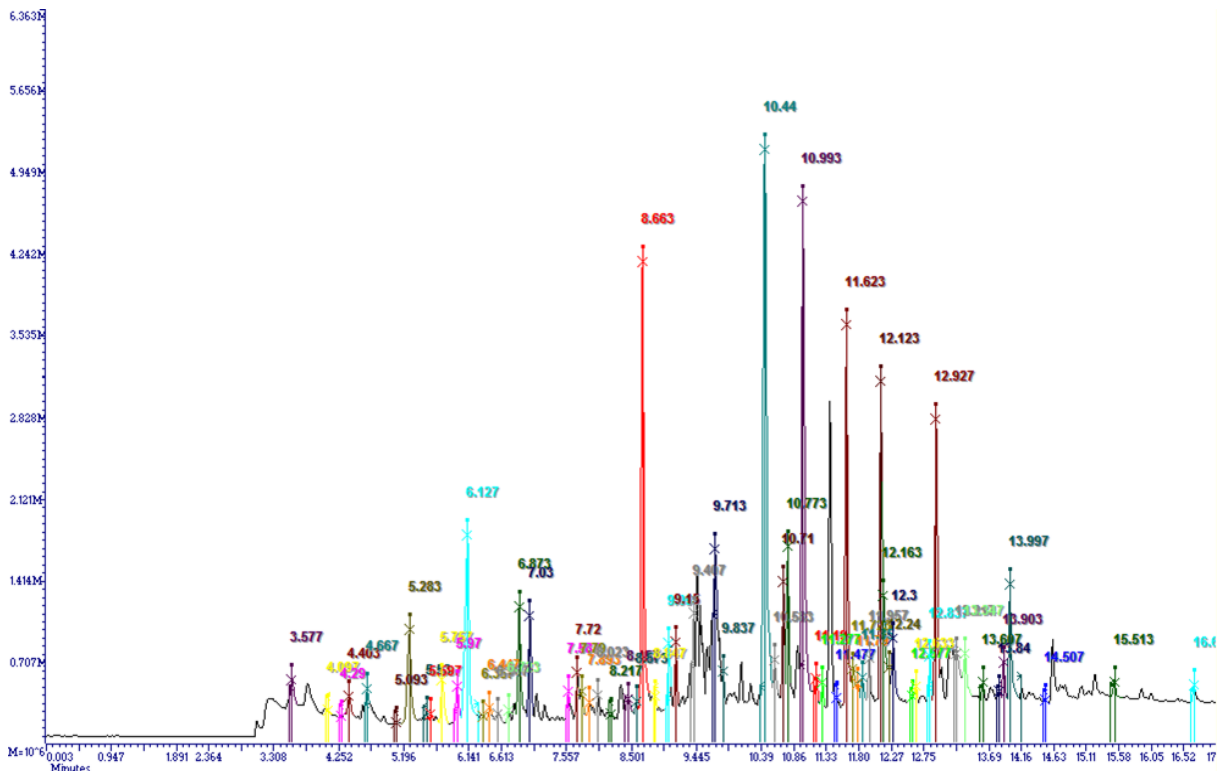


Retention Time	Compound Name	Match Find	Area	Base m/z
3.583	Acide C06 Caproïque	880	1245354	60
3.867	Emkanol	902	1071687	45
4.517	Diethyl carbitol	933	195727	45
4.663	Undecane	934	625267	57
5.137	Carbamic acid, (cyanomethyl)-, 1,1-dimethylethyl ester	837	21564	59
5.273	Octanoic acid	972	2087939	60
5.527	4-Heptanone, 3-methyl-	804	180594	57
5.593	Aldehyde C10	967	419143	57
5.97	1-Phenoxypropan-2-ol	878	499466	94
6.097	Acide C09	956	2656755	60
6.723	Glycerol 1,2-diacetate	952	153582	43
6.873	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	928	4655043	71
7.023	Propanoic acid, 2-methyl-, 2-ethyl-3-hydroxyhexyl ester	921	4483041	71
7.123	2-Dodecanone	876	523778	58
7.583	5,9-Undecadien-2-one,	945	1071794	43

	6,10-dimethyl-, (E)-			
7.717	Alcool C12	930	1047476	69
7.763	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	908	1507241	177
7.89	2-Tridecanone	839	373484	58
8	Tridecanal	972	508016	57
8.08	Laurate Methylene	786	194162	74
8.497	2(3H)-Furanone, 5-hexyldihydro-	841	183114	85
8.663	Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester	891	14249310	71
8.797	Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	935	817099	60
8.85	Spathulenol	875	380050	131
9.3	2-Pentadecanone	924	495884	58
9.407	Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	792	632086	135
9.71	Hexestrol	851	1011514	135
9.993	Sulfurous acid, 2-ethylhexyl heptadecyl ester	857	265917	57
10.097	Myristate Isopropyle	797	1693320	74
10.233	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	804	538766	69
10.427	Phthalic acid, hept-2-yl isobutyl ester	937	9300211	149
10.58	Oxirane, heptadecyl-	811	797752	58
10.71	Palmitate Methylene	951	3047234	74
10.767	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	818	1164532	217
10.933	Octane, 1,1-oxybis-	878	292702	71
10.99	Dibutyl Phtalate	966	7313565	149
11.187	Tricosyl acetate	915	408231	43
11.277	Isopropyl palmitate	926	388114	43
11.473	Oxybenzone	805	59426	227
11.62	Alcool Cetylique	980	1597918	83
11.723	11-Octadecenoic acid, methyl ester	813	349350	55
11.85	Methyl stearate	903	964013	74

12.123	2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	935	1574694	178
12.233	Tetracosane	910	164497	57
12.3	Benzoic acid, octadecyl ester	934	870210	123
12.633	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	872	305697	73
12.743	Hexadecane, 2-methyl-	841	111300	71
12.923	2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	967	1092850	178
13.203	p,p-DDT	775	54811	235
14.167	Tetracosane	956	216265	57
14.867	1,4-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	839	60521	70
15.107	Decanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	846	109684	185
16.667	Triacontane	952	309354	57

CAMPIONE D

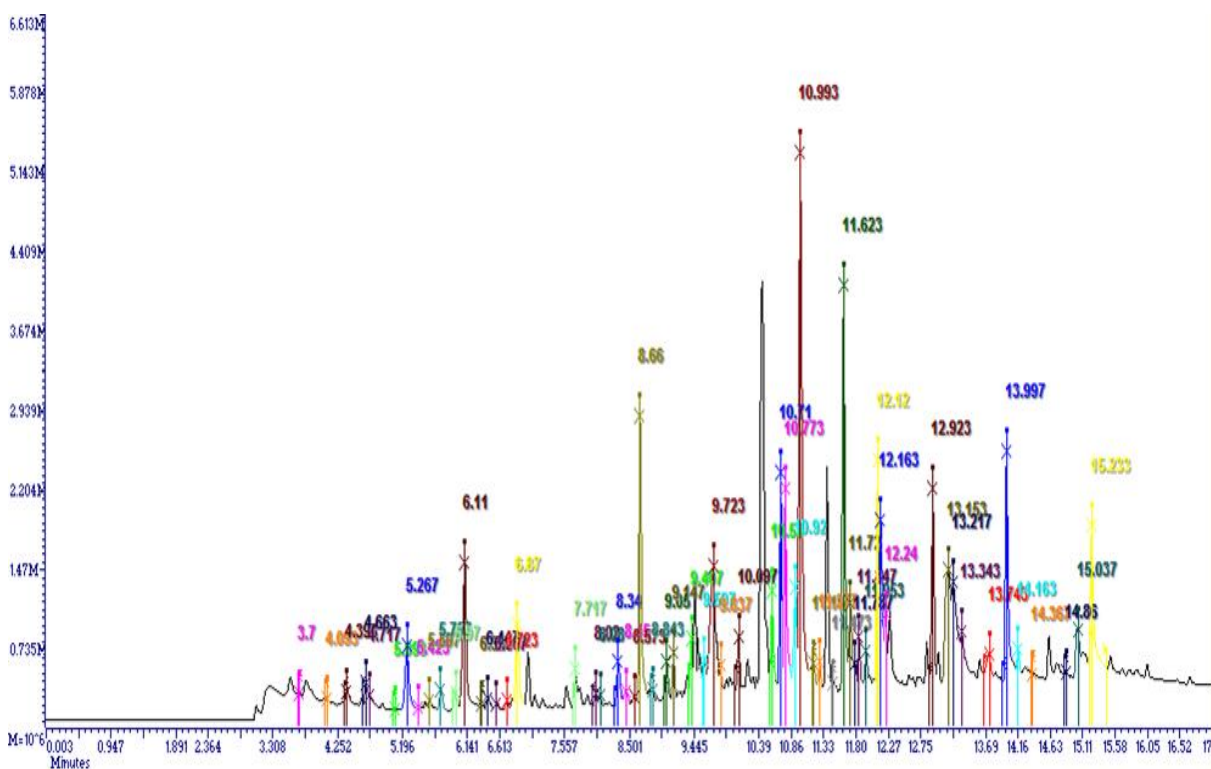


Retention Time	Compound Name	Match Find	Area	Base m/z
3.577	Acide C06 Caproique	883	576101	60

4.097	Limonene Droit	703	112633	68
4.29	3-Pyridinecarbonitrile, 1,2-dihydro-6-methyl-2-oxo-	837	33804	105
4.403	Heptanoic acid	888	538560	60
4.667	Undecane	951	637996	57
5.093	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	893	25453	73
5.283	Octanoic acid	973	2641486	60
5.53	4-Heptanone, 3-methyl-	784	148500	57
5.597	Decanal	904	143846	57
5.757	Ethanol, 2-phenoxy-	871	1002088	94
5.97	1-Phenoxypropan-2-ol	895	795317	94
6.127	Acide C09	968	5355137	60
6.357	Heptane, 3,3-dimethyl-	812	46062	57
6.447	Naphthalene, 2-methyl-	900	190128	142
6.567	Triacotanoic acid, methyl ester	753	317130	43
6.723	Glycerol 1,2-diacetate	962	211034	43
6.873	n-Decanoic acid	785	2086440	71
7.03	Propanoic acid, 2-methyl-, 2-ethyl-3-hydroxyhexyl ester	820	1639496	71
7.587	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)-	867	407133	43
7.72	Alcool C12	943	513756	83
7.79	Silane, dodecyltriethoxy-	839	324958	163
7.893	Dodecane, 4,6-dimethyl-	818	274211	71
8.023	Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	907	347284	191
8.217	3-Ethyl-3-methylheptane	801	97185	71
8.457	Glutaric acid, butyl undecyl ester	807	351545	115
8.573	Benzamide, N,N-diethyl-4-methyl-	944	202453	119
8.663	Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester	912	7783799	71
8.847	(-)-Spathulenol	835	281317	43
9.05	Hedione	831	1123763	83
9.15	Alcool Cetylique	964	855293	83
9.407	Hexestrol	859	1249511	135
9.713	Hexestrol, O-acetyl-	825	2700366	135

9.837	3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	871	425620	219
10.44	Phthalic acid, butyl tetradecyl ester	885	14339830	149
10.583	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	840	754435	96
10.617	à-Santalol	613	3586	91
10.71	Palmitate Methylene	917	1452391	74
10.773	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	805	1965510	217
10.993	Dibutyl Phtalate	963	9301861	149
11.19	Tricosyl acetate	911	458133	57
11.277	Isopropyl palmitate	923	331629	43
11.477	Oxybenzone	834	87578	227
11.623	Alcool Cetylique	972	5820478	83
11.723	11-Octadecenoic acid, methyl ester	806	479753	55
11.79	Gamma Dodecalactone	813	369340	85
11.85	Methyl stearate	806	543028	74
11.957	Phenol, 4-dodecyl-	939	583975	107
12.123	2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	924	4238870	178
12.163	Tetradecanamide	870	1420314	59
12.24	1-Decanol, 2-hexyl-	894	256890	57
12.3	Benzoic acid, octadecyl ester	936	1394881	123
12.577	Tributyl acetylcitrate	781	59750	185
12.633	Cyclononasiloxane, octadecamethyl-	872	292846	73
12.837	Benzoic acid, tridecyl ester	935	536334	123
12.927	2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	965	4270775	178
13.217	Nonadecanamide	768	700874	59
13.347	Benzoic acid, tetradecyl ester	772	1039921	123
13.607	Nonane, 2,2,4,4,6,8,8-heptamethyl-	761	235257	113
13.84	Benzoic acid, octyl ester	794	132799	123
13.903	Nonanoic acid, hexadecyl ester	774	550608	57
13.997	Ethyl Hexyl Phtalate	843	2145435	149
14.507	Nonanoic acid, hexadecyl ester	784	80282	57
15.513	Tetracosane	951	308869	57
16.67	Triacontane	951	297090	57

CAMPIONE E

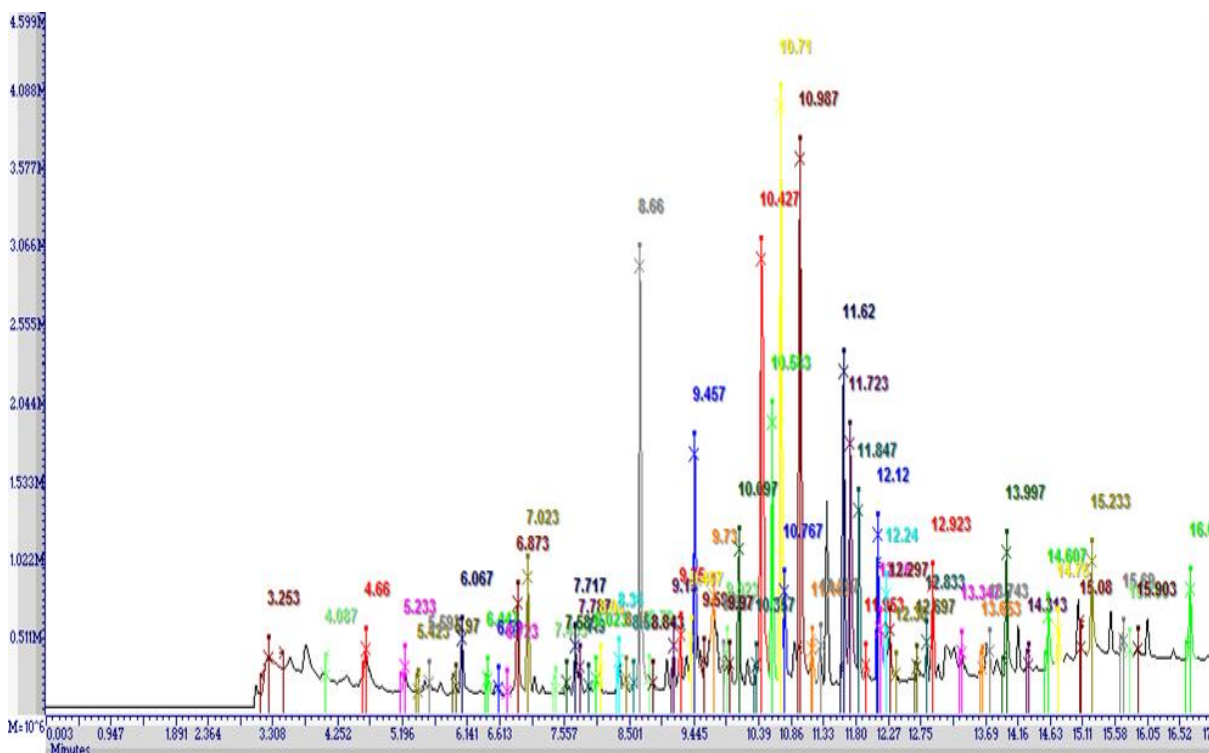


Retention Time	Compound Name	Match Find	Area	Base m/z
3.7	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	904	14558	28 1
4.093	Limonene Droit	762	105208	68
4.393	Heptanoic acid	840	403515	60
4.663	Undecane	947	505028	57
4.717	Tridecane, 6-methyl-	870	534026	57
5.093	Cyclopentasiloxane, decamethyl-	860	7045	73
5.267	Octanoic acid	972	1941407	60
5.423	Hydrazinecarbothioamide	894	9419	91
5.597	Decanal	911	128080	57
5.757	Ethanol, 2-phenoxy-	872	512004	94
5.97	1-Phenoxypropan-2-ol	897	382132	94
6.11	Acide C09	967	4049232	60
6.357	2,2,3-Triethyloxirane	865	38284	57
6.447	Naphthalene, 2-methyl-	875	141907	14 2
6.567	Decanoic acid, methyl ester	801	202758	43
6.723	Glycerol 1,2-diacetate	953	159892	43
6.87	n-Decanoic acid	855	1869676	71
7.717	Alcool C12	925	472315	83

8.02	Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	879	222300	19 1
8.08	Laurate Methyl	783	180218	74
8.34	Dodecanoic acid	841	1190039	59
8.45	n-Dodecyl methacrylate	772	243768	69
8.573	Benzamide, N,N-diethyl-4-methyl-	924	128916	11 9
8.66	Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester	898	4845243	71
8.843	(-)-Spathulenol	823	219737	43
9.05	Hedione	815	786476	83
9.147	Alcool Cetylique	961	635419	83
9.407	Hexestrol	845	873976	13 5
9.597	((1,2-Diethylethylene)bis(p-phenylene))diacetate	839	521359	13 5
9.723	Dibutyl adipate	767	4753535	12 9
9.837	3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	865	317245	21 9
10.097	Pentadecanoic acid, methyl ester	864	812689	74
10.58	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	912	1552309	96
10.71	Palmitate Methyl	949	2749545	74
10.773	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	827	3407526	21 7
10.92	n-Hexadecanoic acid	806	2213173	73
10.993	Dibutyl Phtalate	961	1067943 0	14 9
11.19	1-Decanol, 2-hexyl-	861	450238	85
11.277	Isopropyl palmitate	927	419801	10 2
11.473	Oxybenzone	819	82432	22 7
11.623	Alcool Cetylique	970	6540514	83
11.72	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	944	1294060	55
11.787	Gamma Dodecalactone	826	435922	85
11.847	Methyl stearate	880	673260	74
11.953	Phenol, 4-dodecyl-	933	552795	10 7
12.12	2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	945	2941931	17 8
12.163	Hexadecanamide	876	2247982	59

12.24	1-Decanol, 2-hexyl-	938	628716	57
12.923	2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	960	3109313	178
13.153	9-Octadecenamide, (Z)-	787	5510652	59
13.217	Nonadecanamide	870	2118069	59
13.343	Benzoic acid, tetradecyl ester	896	1118923	123
13.743	Hexadecane, 1,1-bis(dodecyloxy)-	805	852941	57
13.997	Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester	949	4340353	149
14.163	Triacotane	923	390105	57
14.367	Hexanoic acid, 3-chloroprop-2-enyl ester	875	21355	99
14.86	1,4-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester	861	90611	70
15.037	Tetracosane	922	1658290	57
15.233	Squalene	961	3681474	69

CAMPIONE F



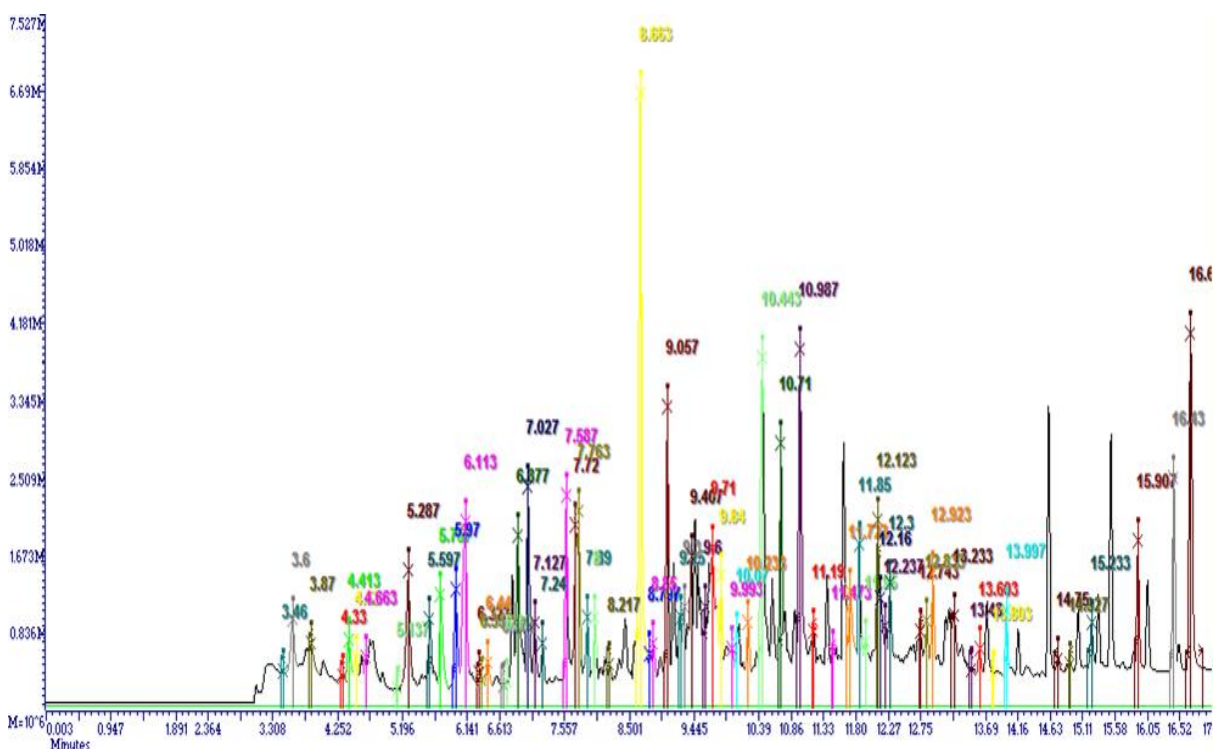
Retention Time	Compound Name	Match Find	Area	Base m/z
3.253	Ethane, 1,2,2-trichloro-1,1-difluoro-	765	3436026	83
4.087	Limonene Droit	677	117517	105

4.66	Undecane	954	597571	57
5.233	Octanoic acid	952	332604	60
5.423	Hydrazinecarbothioamide	837	12476	91
5.593	Aldehyde C10	919	113202	57
5.97	1-Phenoxypropan-2-ol	882	104128	94
6.067	Acide C09	965	737480	60
6.447	Naphthalene, 2-methyl-	938	215071	142
6.59	Naphthalene, 2-methyl-	919	100990	142
6.723	Triacetin	939	41187	43
6.873	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	929	1219532	71
7.023	Propanoic acid, 2-methyl-, 2-ethyl-3-hydroxyhexyl ester	919	1330546	71
7.433	Octanamide, N,N-dimethyl-	766	90463	87
7.583	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)-	875	125927	43
7.717	Alcool C12	918	542160	69
7.787	Silane, dodecyltriethoxy-	898	238607	163
7.9	Dodecane, 4,6-dimethyl-	788	73323	71
8.023	Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	864	189096	191
8.08	Laurate Methyle	916	258277	74
8.36	Dodecane, 1-bromo-	903	261660	57
8.45	Dodecanoic acid, 4-methyl-, methyl ester	822	174946	87
8.57	Diethyltoluamide	933	128307	119
8.66	Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester	926	4712277	71
8.79	Tridecanoic acid, methyl ester	855	132134	74
8.843	(-)-Spathulenol	817	89361	43
9.15	Alcool Cetylique	958	441600	83
9.25	Dodecyl acrylate	903	421266	55
9.407	Hexestrol	840	459528	135
9.457	Myristate Methyle	854	1919300	74
9.597	((1,2-Diethylethylene)bis(p-phenylene))diacetate	826	221870	135
9.73	Dibutyl adipate	872	1411595	129
9.867	Pentadecanoic acid, methyl ester	863	145146	74

9.923	Tridecanoic acid, 12-methyl-, methyl ester	882	295074	74
9.97	6-Octadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	859	226794	74
10.097	Pentadecanoic acid, methyl ester	946	1252347	74
10.357	9-Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-	840	180090	74
10.427	Phthalic acid, dec-2-yl isobutyl ester	935	7771620	149
10.583	Methyl hexadec-9-enoate	943	2586361	74
10.71	Palmitate Methyl	954	5125255	74
10.767	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	853	816374	217
10.987	Dibutyl Phtalate	970	6563494	149
11.163	cis-10-Heptadecenoic acid, methyl ester	922	489457	55
11.287	Heptadecanoic acid, methyl ester	905	505246	74
11.62	Alcool Cetylique	977	3316373	83
11.723	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	963	3257291	55
11.847	Methyl stearate	929	1451188	74
11.953	Phenol, 4-dodecyl-	903	171976	107
12.12	2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	965	1306445	178
12.16	Tetradecanamide	841	585367	59
12.24	1-Decanol, 2-hexyl-	956	720084	57
12.297	Benzoic acid, octadecyl ester	950	568550	123

12.38	Nonadecanoic acid, methyl ester	790	64067	74
12.697	Alcool Cetylique	898	186491	83
12.833	Benzoic acid, octadecyl ester	947	340719	123
12.923	2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	961	919145	178
13.347	Benzoic acid, tetradecyl ester	855	166638	123
13.653	Benzamide, N-propyl-	825	63939	105
13.743	Oxalic acid, 2-ethylhexyl pentadecyl ester	806	298179	57
13.997	Ethyl Hexyl Phtalate	967	1652563	149
14.313	Tricosanoic acid, methyl ester	766	37489	74
14.607	Tetracosane	899	744526	57
14.75	Tetracosanoic acid, methyl ester	908	510903	74
15.08	Pentacosanoic acid, methyl ester	852	208548	74
15.233	Squalene	961	1491876	69
15.69	Hexacosanoic acid, methyl ester	794	190694	74
15.793	Cholesta-3,5-diene	757	73214	147
15.903	2-methyloctacosane	806	102470	57
16.67	Triacontane	958	988400	57

CAMPIONE G

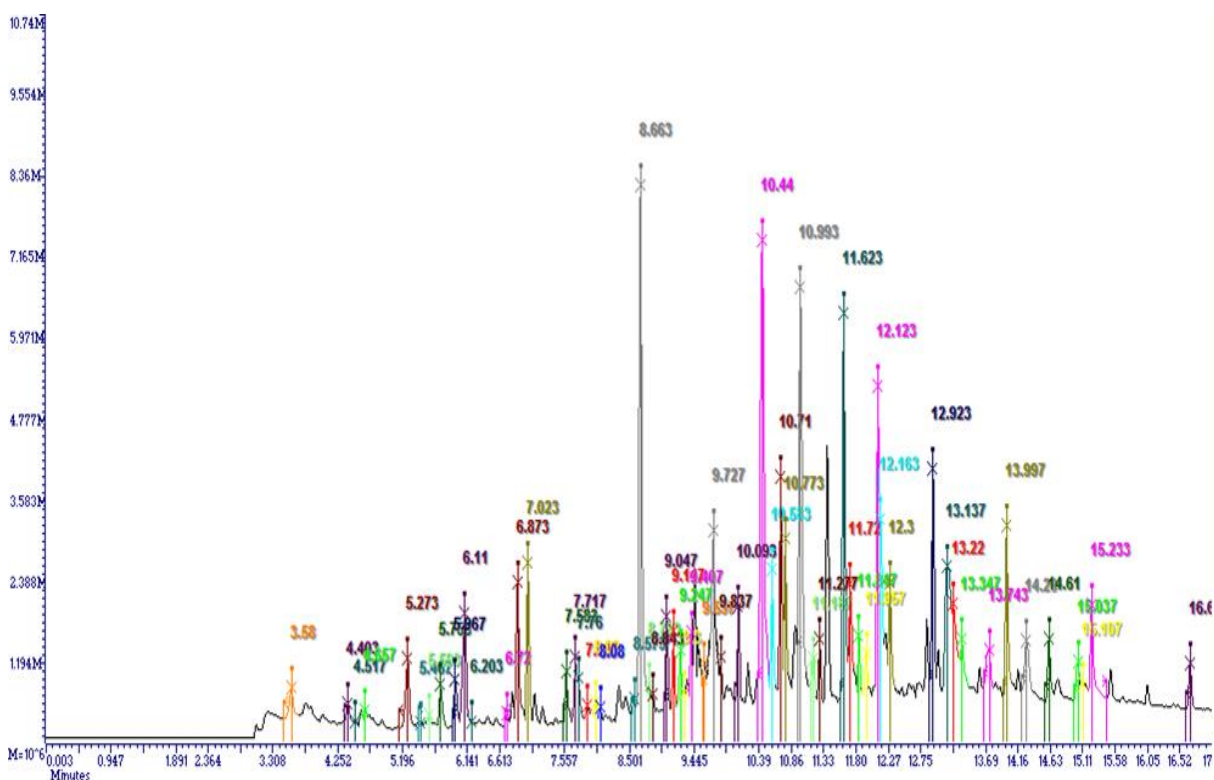


Retention Time	Compound Name	Match Find	Area	Base m/z
3.46	2-Butyn-1-al diethyl acetal	760	51025	97
3.6	Acide C06 Caproique	960	1973096	60
3.87	Emkanol	884	1294347	45
4.33	2(3H)-Furanone, 5-ethyldihydro-	789	107296	85
4.413	Heptanoic acid	904	1313334	60
4.52	Diethyl carbitol	963	486828	45
4.663	Decane, 2,5,9-trimethyl-	866	485145	57
5.137	Formic acid, 1-methylpropyl ester	820	33977	56
5.287	Octanoic acid	963	4194159	60
5.597	Aldehyde C10	972	1343721	57
5.757	Alcool Phenoxyethylique	947	2573401	94
5.97	1-Phenoxypropan-2-ol	926	2552567	94
6.113	Acide C09	961	5622509	60
6.323	2-Heptanone	754	182236	58
6.357	Decane, 2,5,9-trimethyl-	804	42557	57

6.44	Undecanal	766	696163	14 2
6.673	2-Methyl-3-pentyn-2-ol	762	46542	83
6.72	Glycerol 1,2-diacetate	871	103376	43
6.877	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	891	4231884	71
7.027	Propanoic acid, 2-methyl-, 2-ethyl-3-hydroxyhexyl ester	917	3574029	71
7.127	2-Dodecanone	947	1068905	58
7.24	Dodecanal	905	780700	57
7.587	Geranyl Acetone	943	2872648	43
7.72	Alcool C12	952	2037616	69
7.763	2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	916	2989234	17 7
7.89	2-Tridecanone	914	1027100	58
8	Tridecanal	975	1191540	57
8.217	Heptadecane	873	374506	71
8.663	Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester	902	1298999 0	71
8.797	Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	851	269507	60
8.85	Spathulenol	852	778359	13 1
9.057	Octane, 1,1-oxybis-	916	4587057	71
9.25	Dodecyl acrylate	775	612974	55
9.3	2-Pentadecanone	894	750578	58
9.407	Hexestrol	800	906996	13 5
9.6	((1,2-Diethylethylene)bis(p-phenylene))diacetate	786	979635	13 5
9.71	1,2-Benzenediol, O-(4-methoxybenzoyl)-O-(2-furoyl)-	808	1693862	13 5
9.84	3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	844	1737931	21 9
9.993	Octadecane	867	657070	57
10.07	2-Ethylhexyl salicylate	869	651039	12 0
10.233	2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-	838	1204873	69
10.443	Alcool Cetylique	901	7986483	83
10.71	Palmitate Methyle	929	3386685	74
10.987	Dibutyl Phtalate	966	7054259	14 9
11.19	Tetracosane	893	560549	71

11.473	Oxybenzone	854	188729	22 7
11.723	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	944	2518201	55
11.85	Methyl stearate	874	1725665	74
11.95	Phenol, 4-dodecyl-	885	472980	10 7
12.123	2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	921	2049220	17 8
12.16	Tetradecanamide	857	1210648	59
12.237	1-Decanol, 2-hexyl-	890	458792	57
12.3	Benzoic acid, octadecyl ester	880	1506212	12 3
12.743	Heneicosane	858	428655	71
12.833	Benzoic acid, tridecyl ester	905	708773	12 3
12.923	2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	954	1557191	17 8
13.233	Tetracosane	956	1260084	57
13.48	Heptyl ethylphosphonofluoridate	913	23120	11 3
13.603	Nonane, 2,2,4,4,6,8,8-heptamethyl-	784	480572	11 3
13.803	(1-Propoxy-pentyl)-cyclopropane	767	29652	11 3
13.997	Ethyl Hexyl Phtalate	841	1352142	14 9
14.75	Tetracosanoic acid, methyl ester	802	416902	57
14.927	2-methyloctacosane	878	175080	57
15.233	Squalene	876	1171299	69
15.907	Dotriacontane	881	2461923	57
16.43	Tetratriacontane	928	4121711	57
16.677	Triacontane	947	8771296	57

CAMPIONE H



Retention Time	Compound Name	Match Find	Area	Base m/z
3.58	Acide C06 Caproïque	893	1740909	60
4.403	Heptanoic acid	908	724338	60
4.517	Diethyl carbitol	864	128743	45
4.657	Undecane	903	481647	57
5.273	Octanoic acid	972	3188499	60
5.467	Ethanol, 2-(2-butoxyethoxy)-	824	109669	57
5.593	Aldehyde C10	948	288258	57
5.753	Ethanol, 2-phenoxy-	893	1673418	94
5.967	1-Phenoxypropan-2-ol	907	1686026	94
6.11	Acide C09	966	4835988	60
6.203	Decane, 3,7-dimethyl-	836	61157	57
6.72	Glycerol 1,2-diacetate	948	336996	43
6.873	2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol diisobutyrate	883	4589376	71
7.023	Propanoic acid, 2-methyl-, 2-ethyl-3-hydroxyhexyl ester	903	4314921	71
7.583	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)-	932	1092946	43
7.717	Alcool C12	939	1402254	69
7.76	2,5-Cyclohexadiene-1,4-	879	1364206	177

	dione, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-			
7.893	Dodecane, 4,6-dimethyl-	824	446475	71
8.02	Phenol, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-	873	696713	191
8.08	Laurate Methyl	808	307598	74
8.573	Diethyltoluamide	933	565526	119
8.663	Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester	887	17159790	71
8.793	Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	899	523547	43
8.843	(-)-Spathulenol	829	530852	43
9.047	Hedione	863	2613569	83
9.147	Alcool Cetylique	971	1703962	83
9.247	Dodecyl acrylate	867	1574656	55
9.3	2-Pentadecanone	763	353246	58
9.407	Hexestrol	830	1784855	135
9.597	((1,2-Diethylethylene)bis(p-phenylene))diacetate	832	741854	135
9.727	Dibutyl adipate	870	4904593	129
9.837	3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	875	952337	219
10.093	Myristate Isopropyle	808	2324069	74
10.44	Phthalic acid, butyl tetradecyl ester	858	20967450	149
10.583	Methyl hexadec-9-enoate	886	3059753	96
10.71	Palmitate Methyl	924	4605791	74
10.773	7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	803	3399172	217
10.993	Dibutyl Phtalate	950	13647430	149
11.187	Heptacosyl acetate	931	1538385	83
11.277	Isopropyl palmitate	935	1427643	102
11.623	Alcool Cetylique	960	10838390	83
11.72	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-	919	2952689	55
11.847	Methyl stearate	861	1270382	74
11.957	Phenol, 4-dodecyl-	925	1085256	107
12.123	2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	906	6758625	178
12.163	Hexadecanamide	896	3916531	59

12.3	Benzoic acid, octadecyl ester	937	2932269	123
12.923	2-Ethylhexyl trans-4-methoxycinnamate	941	5968921	178
13.137	9-Octadecenamide, (Z)-	808	9907884	59
13.22	Nonadecanamide	854	3258994	59
13.347	Benzoic acid, tetradecyl ester	926	1846480	123
13.743	Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-	834	2671053	57
13.997	Phthalic acid, di(2-propylpentyl) ester	951	5075825	149
14.29	Dotriacontane	944	2927828	57
14.61	Octocrylene	752	2074415	71
15.037	Tetracosane	942	1778950	57
15.107	Sebacic acid, di(4-octyl) ester	756	65295	185
15.233	Squalene	959	3935507	69
16.667	Triacontane	953	1437981	57