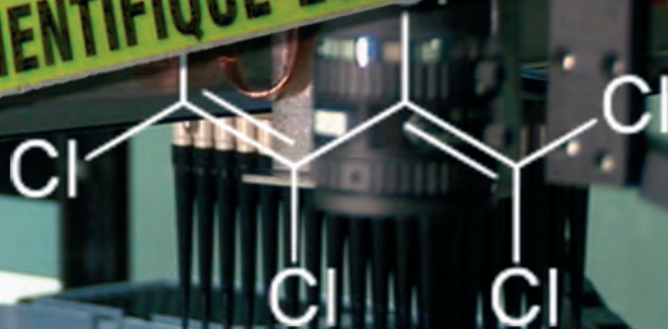


l'actualité chimique

Mensuel - Juin-Juillet-Août 2010 - N° 342-343

La chimie mène l'enquête

POLICE TECHNIQUE ET SCIENTIFIQUE-ZONE INTERDITE



Société Chimique de France





Protection  des cultures

La science pour une vie meilleure

Lucia Rosano voudrait que le monde soit plus accueillant, pour tous. En tant que biologiste chez Bayer, Lucia sait que c'est justement ce en quoi consiste son travail. Rechercher des solutions et ne jamais abandonner.

C'est la Passion qui nous unit tous chez Bayer. Nous appelons ça "l'esprit Bayer". Si vous ressentez également cet esprit, alors il est grand temps que nous parlions ensemble d'une carrière chez nous.

www.myBayerjob.com

RÉDACTION

Rédacteur en chef : Paul Rigny
Rédactrice en chef adjointe :
 Séverine Bléneau-Serdel
Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal
Chef de rubrique, Collection « L'Actualité Chimique - Livres » : Minh-Thu Dinh-Audouin
Secrétariat : Martine Maman
Webmestre : Jérémie Meyer de Ville
<http://www.etage-13.com>

Comité des rubriques :

Recherche et développement : Paul Rigny,
 Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et
 formation : Michel Boyer et Katia Fajerwerger,
 TP : Xavier Bataille et Nicolas Cheymol, Histoire de
 la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Comment ça
 marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Chimie des
 aliments et du goût : Hervé This, À propos de :
 Bernard Sillion, En bref : Séverine Bléneau-Serdel,
 Roselyne Messal, Actualités de la SCF et Agenda :
 Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc

Comité de rédaction :

P. Arpino, H. Belhadj-Tahar, J. Belloni, E. Bordes-
 Richard, J. Buendia, N. Capron-Joubert, C. Cartier
 dit Moulin, C. Cordella, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes,
 E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, F. Lafuma,
 J.-F. Lambert, V. Lucas, M.-T. Ménager,
 N. Moreau, A. Ouali, J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot,
 M. Poite, M. Quarton, F. Rocquet, E. Soulié,
 H. Toulhoat, M. Verdaguer, P. Vermeulin, D. von Euv

Partenariat : CNRS, Fondation Internationale
 de la Maison de la Chimie

Publication analysée ou indexée par :
 Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION : Société Chimique de France
 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Rédaction : 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris
 Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 63
redaction@lactualitechimique.org
<http://www.lactualitechimique.org>

Directeur de la publication : Olivier Homolle,
 président de la Société Chimique de France
Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy
Maquette articles : e-Press, Casablanca
 Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca
 (Maroc)

Maquette hors articles : Mag Design
<http://www.magdesign.info>

ISSN version papier **0151 9093**
ISSN version électronique **2105 2409**

PUBLICITÉ

EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges
 Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
 Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00
edition@edif.fr, <http://www.edif.fr>
 Index des annonceurs : p. 3

© SCF 2010 - Tous droits réservés
 Dépôt légal : juin 2010

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait
 sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou
 ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de
 l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque
 procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée
 par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11
 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article
 41, que les copies et les reproductions strictement réservées
 à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation
 collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et
 les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2010 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE

(11 numéros par an)

Abonnement papier + électronique

Particuliers : France 95 € - Étranger 100 €

Institutions : France 195 € - Étranger 205 €

Lycées : France 110 € - Étranger 130 €

Abonnement électronique seul (France/Étranger)

Particuliers : 55 € - **Institutions :** 155 € - **Lycées :** 70 €

Membres de la SCF (hors membres associés) :

abonnement inclus dans la cotisation

Abonnement : SCF, Nadine Colliot

250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris

Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61

adhesion@societechimiquedefrance.fr

Prix de vente au numéro : 32 € (port inclus)



Société Chimique de France



Les extraordinaires progrès des techniques analytiques... et leurs méfaits

« Dans les années 50, on mesurait des milligrammes de toxiques dans les prélèvements biologiques ; puis grâce aux prouesses technologiques de la chimie analytique, on est progressivement descendu du microgramme au nanogramme puis au picogramme en pratique presque courante. » [1].

On a du mal à bien se représenter ce que veulent vraiment dire ces chiffres – un gain d'un facteur 10^9 (1 micromètre devient 1 kilomètre ; la taille de cette page, 30 cm environ, devient la distance Terre-Lune) –, la raison arithmétique le comprend, l'imagination ne le conçoit pas bien. Privilège des artistes : ce sont des auteurs de fiction – avec les premiers romans policiers, Conan Doyle et son Sherlock Holmes – qui ont d'abord compris qu'on pouvait imaginer des bouleversements incroyables. C'est le domaine de la « recherche du coupable », que l'on n'appelait pas encore « criminalistique » qui a, suspense oblige, cristallisé leur imagination. Mais la science s'en est mêlé... [2]. Le numéro « La chimie mène l'enquête » qui vous est présenté montre que, 120 ans après les premiers héros, les pratiques d'aujourd'hui les ont largement dépassés – par la découverte de l'ADN et de la chimie qui permet son étude, par l'informatique et les développements instrumentaux qu'elle permet. Mais que ce soit à la lecture des ouvrages de fiction ou des résultats de recherche des laboratoires, le lecteur est toujours autant tenu en haleine, comme l'illustrent les beaux travaux scientifiques publiés ici, dont il faut remercier les auteurs ainsi que Patrick Arpino qui les a réunis.

L'extraordinaire progrès des performances analytiques a bien entendu des conséquences sur bien d'autres domaines, et touche même très profondément la vie quotidienne de nos concitoyens. Les débats actuels sur les risques sanitaires présents dans l'environnement ou présentés par les aliments du commerce sont vivement aggravés par la puissance des techniques analytiques. Pour faire bref : ce que l'on détecte se met à inquiéter. Les exemples abondent : on en vient à craindre un pesticide décelé dans un aliment sans regarder s'il est en abondance

ou simplement à l'état de trace ; il suffit que l'analyse progresse pour que l'inquiétude progresse aussi. Cette déraison est source de confusion. Deux remarques pour l'illustrer : très souvent, les articles (de la presse non spécialisée) qui dénoncent la présence d'une substance ne citent pas, ou marginalement, la concentration incriminée ; très souvent, lorsqu'il y a une norme quelque part, elle est sacralisée (de la norme européenne ou américaine, c'est évidemment la plus sévère qui serait la bonne). Tout se passe comme si le concept de « norme » n'était pas « compris » ; la valeur donnée est prise comme transcendante, absolue : elle est mythifiée. Il est vrai que la question des effets des substances sur la santé est très complexe et interroge une science qui est en train de se développer ; les effets sont toujours fortement dépendants du contexte de l'agression et affectés d'incertitudes souvent importantes – d'autant plus, bien sûr, qu'ils sont plus faibles. Quel paradoxe de voir les inquiétudes, le stress, les procès d'intention, les mauvaises décisions, menacer de s'accroître avec la performance analytique. Voilà que les développements analytiques, potentiellement si fructueux, iraient ouvrir des occasions à d'éventuels profiteurs... Les difficultés du dialogue autour du bisphénol A, l'échec du débat national sur les nanotechnologies, acté le 23 février 2010, sont de tristes exemples récents.

La solution ? On ne peut s'empêcher de souhaiter un meilleur niveau culturel aux débatteurs, qu'ils comprennent mieux la démarche de la recherche scientifique, ce qu'est le chiffre – certains diraient « qu'on cesse de séparer « culture scientifique » et « culture littéraire » comme on le fait en France ! »... [3], mais ceci est une autre question.

Paul Rigny

Rédacteur en chef

[1] Milan N., Disa E., Chimie et toxicologie médico-légale : de la détection de l'arsenic à celle de la soumission chimique, *L'Act. Chim.*, 2010, 342-343, p. 13.

[2] *L'Enquête criminelle et les méthodes scientifiques*, Flammarion, 1920.

[3] Littéraires et scientifiques, quelles possibilités de communication ?, Propos recueillis par B. Fernandez et P. Lazar, *Découverte*, mars-avril 2010, 367, p. 60.

Éditorial

1

Les extraordinaires progrès des techniques analytiques... et leurs méfaits, par **P. Rigny**

1

Chroniques

4

Communication de la chimie

La chimie durable : verte et responsable, par **R.-E. Eastes**

4

Polémiques

Principe de précaution ou principe du parapluie ?, par **J.-C. Bernier**

5



La chimie mène l'enquête

6-101

Coordinateur : Patrick Arpino

Couverture :

Les experts scientifiques de la Police et de la Gendarmerie nationales analysent des échantillons contenus dans des scellés au moyen d'instrumentations modernes (visuels aimablement fournis par l'INPS et l'IRCGN).

À propos de

102

Les produits chimiques : comment passer de l'anxiété à la raison ?, par **B. Meunier**

102

Quelle sera l'édition scientifique de demain ? Point de vue de la maison d'édition scientifique

EDP Sciences, par **S. Bléneau-Serdel**

107

Chimie des aliments et du goût

109

Modélisons au premier ordre, avant d'aller voir les détails..., par **H. This**

109

Chimie et littérature

112

À propos de l'apparition du *Beilstein* dans quelques textes de littérature générale, par **J.-C. Bollinger**

112

Maîtrise du risque chimique

115

Accidents maritimes et produits chimiques. Le programme GALERNE : de l'étude des risques à l'intervention, par **R. Messal**

115

En bref

118

Livres et médias

120

Manifestations

123

« Chimie et sport », colloque de la Fondation de la Maison de la Chimie (Paris, 24 mars 2010), par **P. Rigny**

123

Agenda

125

Actualités de la SCF

126

2011 : année internationale de la chimie

128



Connaissez-vous bien le site de l'AC ?
www.lactualitechimique.org
Alors vite, à votre souris !



La chimie mène l'enquête

6-101

Introduction

6

À la recherche de la preuve moléculaire, par **P. Arpino**

6

Les experts scientifiques

8

L'École des sciences criminelles de l'Université de Lausanne et son Institut de police scientifique, par **P. Margot**

8

L'Institut national de police scientifique, par **T. Soto**

10

L'Institut de recherche criminelle de la Gendarmerie nationale : investigation - intervention, par **S. Calderara**

11

Analyses toxicologiques

13

Chimie et toxicologie médico-légale : de la détection de l'arsenic à celle de la soumission chimique, par **N. Milan** et **E. Disa**

13

Recherche et dépistage de produits stupéfiants

22

Cannabis et risques accidentels routiers : la police scientifique dépiste les conduites addictives, par **B. Marc**, **C. Fuché**, **A. Gond**, **J. Leclerc** et **C. Riad**

22

La cocaïne saisie en France : exploitation des données statistiques nationales, par **L. Dujourdy**, **F. Besacier** et **V. Ladroue**

29

Profilage des impuretés de l'amphétamine, par **V. Ladroue**, **L. Dujourdy** et **F. Besacier**

37

Caractérisation des individus

45

La chimie dans les empreintes génétiques, par **E. Briant**

45

Les nanoparticules, une nouvelle arme contre le crime ? par **A. Becue**

52

Est-il vrai que l'eau ruine toute possibilité de développement d'empreintes digitales latentes sur le papier ?, par **A. Beaudoin**

59

Détection et caractérisation des substances explosives

62

L'utilisation des méthodes chromatographiques en police scientifique : retour sur une affaire d'attentat, par **J.-J. Minet**, **V. Eudes**, **C. Costanza**, **X. Archer**, **M. Barbe-Le Borgne** et **G. Baron**

62

L'analyse et la détection des explosifs dans l'atmosphère : développement et test de dispositifs de prélèvement et de concentration, par **M. Bousquet**, **A. Bry**, **S. Eymard**, **C. Frénois**, **P. Genevray**, **L. Hairault**, **T. Maillou**, **S. Nony**, **J. Noui** et **N. Pin**

70

Techniques physico-chimiques pour l'analyse criminelle

75

Cette arme a-t-elle tiré ?, par **B. Frère**, **G. Bernier**, **T. Ducellier** et **O. Rigal**

75

Les isotopes stables au service de la justice. Du mécanisme de fractionnement isotopique à la signature chimique d'un produit : applications en criminalistique, par **G. Pierrini** et **B. Frère**

78

Un fichage chimique inattendu : l'analyse des peintures automobiles, par **P. Marion**

85

La spectrométrie à mobilité ionique pour détecter les stupéfiants et les explosifs, par **C. Fuché** et **J. Deseille**

91

Analyse de traces de gaz lacrymogènes provenant d'aérosols d'auto-défense, par **B. Frère**, **G. Bernier**, **F. Cottin**, **A. Dalmás** et **P. Arpino**

96

Index des annonceurs

BASF	4 ^e de couv.	EuCheMS	2 encarts
Bayer	2 ^e de couv.	Graine de chimiste	p. 69, 74
CNRS Formation Entreprises	p. 12	RNChimie	p. 111
CultureSciences-Chimie	p. 95	Servier	p. 77
EDP Sciences	p. 28, 124	UdPPC	p. 90
EDIF	p. 84		



Régie publicitaire : EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00 - edition@edif.fr - http://www.edif.fr

La chimie durable : verte et responsable

Dans notre chronique du mois de janvier 2010⁽¹⁾, nous évoquions l'idée d'une culture scientifique, technique et industrielle qui respecte les individus, leurs connaissances et leurs valeurs. D'un autre côté, l'avènement du concept de *chimie durable* nous offre justement l'occasion de nous demander si les évolutions des procédés de la chimie vers plus de *durabilité* ne pourraient pas également impliquer une évolution de ses rapports avec la société et, en particulier, des processus relatifs à sa communication.

Les trois piliers du développement durable nous rappellent en effet que l'idée de *durabilité* ne se limite pas à construire une post-modernité consciente de l'impact des activités des humains sur leurs environnements proches et sur les grands cycles naturels, mais qu'elle cherche également à y intégrer localement et globalement l'ensemble des problématiques sociales et économiques auxquelles l'humanité est confrontée. Elle induit donc, pour la chimie en particulier et au-delà des préoccupations écologiques désormais bien intégrées, un principe fondamental de *responsabilité* économique et sociale, voire éthique.

N'y aurait-il pas par suite une convergence opportune à explorer entre culture scientifique et chimie durable autour de cette idée de responsabilité ? De fait, l'objectif de notre chronique consistera à tenter de montrer ce mois-ci que l'évolution de la chimie actuelle vers une chimie *durable* devra nécessairement passer par une évolution des représentations que se font les chimistes de leur discipline, de la société et de la meilleure manière de gérer les interrelations qu'elles entretiennent : c'est-à-dire, entre autres, par une évolution de leurs modes de communication.

Car comme nous allons le voir, communiquer sur une chimie *durable* (à la fois *verte* et *responsable*, donc), sur une chimie **en** société telle que nous l'appelons tous de nos vœux, nécessitera de passer d'une attitude défensive, positiviste et, il faut bien l'admettre, un peu condescendante parfois, à une démarche plus ouverte d'écoute et de respect des inquiétudes, des intérêts et des attentes de nos concitoyens, notamment à travers la compréhension des valeurs et des imaginaires qui les sous-tendent.

Or l'essentiel des actions de communication des chimistes étant conditionné par l'objectif prioritaire que constitue l'amélioration de l'*image publique* de leur discipline, l'adoption d'une telle posture semble pour le moment inaccessible à notre communauté. Pour remédier à ce

problème, nous devons en effet et au préalable parvenir collectivement à comprendre et à admettre plusieurs données du rapport nature-chimie-industrie-société qui, à défaut d'être nouvelles, sont désormais incontournables :

- que la relation de la chimie à la société s'articule autour de deux pôles fondamentaux, le corps et la nature, qui concentrent des valeurs fortes et de puissants imaginaires, et dont les progrès de la chimie (parmi d'autres sciences) perturbent en permanence les contours ;
- que par suite, la communication de la chimie ne peut plus se limiter à une simple question d'éducation et d'instruction, pas plus qu'elle ne peut se satisfaire d'actions de promotion des bienfaits de ses innovations, mais qu'elle devra tôt ou tard s'inscrire dans des processus de discussion et de clarification des valeurs face aux démonstrations et aux faits proposés par la communauté scientifique ;
- que toute innovation issue de la recherche fondamentale, fut-elle imaginée pour améliorer la santé ou le confort des individus, influe avec un impact variable mais souvent fort sur leurs destinées et que, à cet égard, elle est susceptible de ne pas correspondre au projet de société de nombre d'entre eux⁽²⁾ ;
- que l'histoire du XX^e siècle a notamment montré que la confiance absolue conférée aux scientifiques avait pu dans certains cas s'avérer plus néfaste que bénéfique, soit parce que leurs inventions avaient fait l'objet d'usages pervers (à leur corps défendant ou avec leur accord), soit parce qu'elles avaient simplement eu des effets secondaires néfastes imprévisibles et donc inattendus⁽³⁾ ;
- que dans le cadre d'une chimie mondialisée, il est légitime que les individus craignent les débordements d'une technoscience soumise aux lois du marché, cette crainte dût-elle se manifester par la revendication maladroite du *principe de précaution* ;
- que la responsabilité des chimistes ne consiste donc plus seulement en leur capacité à éviter les accidents industriels, à limiter l'impact de leurs procédés de production, à contrôler la nocivité et la quantité de leurs effluents, à produire des substances de synthèse inoffensives, ni même à prouver leur innocuité ou à prévoir l'intégralité du cycle de vie des biens de consommation – autant d'obligations qu'ils ne seront d'ailleurs jamais en mesure de satisfaire totalement⁽³⁾ ;
- que dans une société échaudée par nombre d'événements dramatiques et, somme toute, moins en attente

d'innovations compte tenu du niveau de confort auquel la science et la technologie leur ont permis d'accéder, les citoyens ne toléreront plus une communication de la chimie destinée simplement à justifier des choix technologiques imposés d'en haut, sans que leur voix n'ait pu être entendue ;

- que par suite, l'exercice de la démocratie impose que la chimie de demain soit une chimie *choisie* par la société, en fonction des implications sociales (bénéfiques ou non) qu'elle présentera, soumise au crible des valeurs, des imaginaires et de l'appréciation du plus grand nombre ;
- enfin, qu'un des nouveaux rôles de la communication de cette chimie nouvelle – mais pourra-t-on encore parler de « communication » ? – sera donc probablement de permettre l'expression des valeurs, des opinions et des imaginaires, et d'élargir l'arène du débat public jusqu'à la conception même des programmes de recherche, à toutes les étapes de la conception des applications technologiques qui nous seront *proposées* (et non plus *imposées*) après-demain.

Pour ce faire, il serait donc probablement pertinent d'intégrer à la construction du concept de *chimie durable*, qui semble devoir servir de ferment au développement de l'idée d'une chimie du futur, une réflexion sur la posture de la chimie à l'égard de son rapport au corps et à la nature. Et plus pertinent encore, de faire accompagner cette réflexion par des programmes de formation spécifiques, destinés à ceux-là mêmes qui la financeront, la feront, l'autoriseront et la communiqueront demain.

À cet égard, on ne peut que se réjouir de l'incorporation progressive, dans des masters de sciences expérimentales, de modules de plus en plus nombreux autour de la communication des sciences et de ce que l'on nomme plus généralement les « *science studies* ».

Richard-Emmanuel Eastes,
le 30 avril 2010

Merci à Bastien Lelu et à Francine Pellaud pour leurs relectures critiques de la première version de ce texte et pour leurs conseils toujours précieux.

(1) Eastes R.-E., La « culture scientifique » : évidence ou oxymore ?, *L'Act. Chim.*, 2010, 337, p. 4. Consultez également nos autres chroniques sur www.parlezvouschimie.org

(2) Michel Callon parle alors de *groupes concernés*. Callon M., Plaidoyer en faveur du réchauffement des relations entre science et société - De l'importance des groupes concernés, *L'Act. Chim.*, numéro spécial « Médiation de la chimie », 2004, 280-281, p. 17.

(3) Pour une discussion de ce point délicat, voir Pestre D., Séminaire Koyré du 11 avril 2010, non publié, disponible auprès de l'auteur de cette chronique.

Polémiques

Principe de précaution ou principe du parapluie ?

Des événements récents ont mis en lumière les conséquences du principe de précaution mis à toutes les sauces : début mars à la suite de la tempête Xynthia qui a noyé les côtes vendéennes, mi-avril avec le nuage de cendres issu du volcan islandais et la fermeture des aéroports européens. Sont apparues les responsabilités diffuses de l'État, des communes, des compagnies aériennes, des tours opérateurs... au nom du principe de précaution inscrit dans notre Constitution depuis 2005. Or fin 2009, l'OPECS (Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques) avait publié le bilan de son application⁽¹⁾ – opportunément après l'audition publique d'octobre 2009, quatre ans après la constitutionnalisation du principe – et revient sur un problème clé que se posent les scientifiques : ce principe met-il fin à l'exploration de domaines inconnus et donc à la recherche ?

Historiquement, le principe de précaution est apparu pour la première fois en Allemagne lors de l'adoption par le pouvoir fédéral du « Vorsorgeprinzip » peu avant 1970 ; il est repris dans la déclaration de Rio sur l'environnement en 1992, et adopté par la France en 1994. En Europe, appliqué à l'environnement, il est dans le Traité de Maastricht. En 2000, la Commission européenne a retenu que l'Union dispose du droit de fixer le niveau de protection de l'environnement et... de la santé du consommateur. En France, c'est la loi Barnier de 1995 dans le Code de l'environnement qui fait apparaître le « principe de précaution », repris et transcrit dans la Constitution en 2005 : « *L'absence de certitudes, compte tenu des connaissances scientifiques et techniques du moment, ne doit pas retarder l'adoption de mesures effectives et proportionnées, visant à prévenir un risque de dommages graves et irréversibles à l'environnement à un coût économiquement acceptable.* »

Tel qu'énoncé, le principe apparaît convenable, mais son application et ses interprétations ont vite posé problème, comme l'avait prévu la communauté scientifique et les Académies des sciences et de médecine qui avaient émis de vives critiques en 2004. Il y a d'abord un problème de sémantique. Quand on connaît la cause d'un danger, pour l'éviter, on fait de la prévention. En cas d'incertitude d'un danger, on applique une précaution. Mais s'il y a incertitude sur la cause et sur le danger, on mélange précaution et prévention. Si on y ajoute que le principe de précaution initialement fait pour l'environnement est

extrapolé à la santé et aux personnes, on ouvre des boulevards aux avocats, aux juges et à la jurisprudence, avec une confusion totale.

Le cas des OGM est caricatural. Alors que dès 1986 la CGB (Commission du génie biomoléculaire), se basant sur des expériences et évaluations des risques souvent menées par l'INRA, donnait ses recommandations aux Ministères de tutelle pour la mise en culture légale de semences OGM, les organisations anti-OGM exigeaient un moratoire. De nombreuses destructions d'essais OGM ont été menées en toute impunité puisque les juges ont décidé que « *cette dégradation volontaire répondait à l'état de nécessité résultant d'une situation de danger.* » On se demande quel danger puisque toutes les études scientifiques menées en France et en Europe montraient l'absence d'un risque sanitaire. Les essais sur de nouveaux maïs moins voraces en eau et en fertilisant azotés dans le cadre du programme Genoplante ont été détruits. À Colmar, les essais sur la vigne pour contrer une maladie, le « Court Noué », très pénalisant pour les viticulteurs, ont été arrachés. Une nouvelle race d'individus est donc apparue : celle des « justiciers écologistes », qui ont gagné lors du Grenelle de l'environnement en 2007, qui ont gagné encore en février 2008, lorsque le gouvernement français a interdit la culture de variétés OGM autorisées dans l'Union européenne. On voit donc un principe dévoyé puisque les décisions politiques ne tiennent compte ni des conclusions scientifiques des expérimentations internationales (on empêche celles sur le territoire), ni des conséquences économiques qui vont plomber l'agriculture nationale et détruire la recherche française en biotechnologie végétale qui était l'une des premières au monde⁽²⁾.

L'exemple des champs électromagnétiques générés par les téléphones portables et les antennes relais est aussi ubuesque. L'arrêt de la Cour de Versailles en 2009 est un chef d'œuvre : il contraint un opérateur à démanteler une antenne et à verser des indemnités au voisinage, suite à la plainte de personnes qui ressentaient des troubles et s'estimaient hyper sensibles aux champs électromagnétiques. Les travaux menés sur ces mêmes personnes ont démontré que lors des expérimentations, elles ne distinguaient pas les expositions réelles de celles qui étaient simulées. Les médecins appellent cette situation le *nocebo*, qui consiste à ressentir un effet nocif parce que l'on croit y être exposé, et qui est l'opposé du *placebo* par lequel on se

sent mieux parce que l'on croit prendre un médicament. Le jugement s'est donc basé sur le fait que même en l'absence de risque démontré, il y avait trouble anormal de voisinage « *en raison de la crainte légitime que constituait l'impossibilité de garantir l'absence de risque sanitaire.* » On perçoit ici la dérive juridique, car la jurisprudence peut conduire à démanteler tous les équipements industriels, centrales nucléaire, complexes chimiques, éoliennes, voire camions poids lourds... sous prétexte qu'ils suscitent des angoisses légitimes dans leur voisinage.

Ces interprétations du principe de précaution aboutissent à la disqualification de l'expertise scientifique et des recherches et essais qui sont prévus dans la Constitution. Ce n'est plus parce que des scientifiques ont démontré que telle technologie, telle plante, telle implantation n'étaient pas dangereuses que l'État ne doit pas intervenir. La confusion s'installe entre les risques potentiels et les risques avérés, et au lieu de rassurer les populations, l'application à tout va du principe de précaution donne la primauté à l'émotion et à l'irrationnel. La formulation de l'article 5 de la Charte de l'environnement qui demande la mise en œuvre de procédures d'évaluation des risques (c'est-à-dire de nouvelles recherches) et l'adoption de mesures provisoires (c'est-à-dire réversibles) et proportionnées (c'est-à-dire qui prennent en compte le prix à payer) n'est tout simplement pas prise en compte.

On ne doit plus s'étonner alors que les scientifiques soulignent une application basée sur une suspicion systématique à l'égard des nouvelles technologies sans évaluation préalable du rapport bénéfice/coût et des conséquences dramatiques sur l'économie nationale et le progrès des connaissances.

L'OPECS souhaite encadrer les conditions d'utilisation du principe de précaution, organiser sa mise en œuvre et lancer parallèlement des programmes de recherche d'accompagnement. Nous en acceptons l'augure, en soupçonnant cependant qu'après le sang contaminé, l'hormone de croissance, la canicule de 2003 et l'exemple du vaccin H1N1, le pouvoir politique penche plus vers un « principe du parapluie » que de précaution.

Jean-Claude Bernier,

le 23 avril 2010

(1) Birraux C., Étienne J.-P., *Le principe de précaution – Bilan de son application quatre ans après sa constitutionnalisation*, OPECS, oct. 2009.

(2) *Lettre ouverte au Président de la République de l'AFBV*, février 2010.

À la recherche de la preuve moléculaire

Patrick Arpino, coordinateur du numéro

Incontestablement, la police scientifique est aujourd'hui à la mode, que ce soit au travers de séries télévisées (*Les experts*, *NCIS...*) ou des nombreux dossiers de presse qui lui ont été consacrés, par exemple dans *Le Monde 2* en janvier dernier [1]. Effet de curiosité passagère, ou peut-être, fascination de la société, devenue violente, pour le crime (illustrée récemment par le succès de l'exposition sur ce thème au Musée d'Orsay) et pour les moyens de le combattre – une thérapie pouvant aider à la rassurer sur son avenir.

La Société Chimique de France se devait d'apporter sa contribution à ce sujet et de l'aborder dans son magazine, *L'Actualité Chimique*, sous l'angle spécifique de la chimie, omniprésente dans tous les laboratoires de police scientifique, et notamment la chimie analytique. Une image rénovée de la chimie s'en dégage, même si celle donnée par les séries télévisées actuelles reste encore imparfaite. Souvenons-nous de ce qu'il en fut jadis, au hasard : *Starsky et Hutch* et le collaborateur chimiste en blouse blanche, au milieu d'un assortiment d'ustensiles en verre colorés dans un sous-sol obscur, à qui l'on demande de fournir dans l'instant le résultat de l'examen d'un indice, qui manipule ses erlenmeyers d'un air entendu – tous les archétypes d'une chimie obscure qui ont pu détourner de nombreux étudiants de cette discipline. Tout ceci a évolué : de simples auxiliaires dans le passé, les experts de la chimie sont aujourd'hui devenus des acteurs de premier plan, et il faut s'en réjouir. C'est sans surprise que tous les laboratoires de police scientifique, ainsi que la seule école francophone qui décerne un diplôme qualifiant – l'École des Sciences Criminelles (ESC) de Lausanne en Suisse – reçoivent un nombre grandissant de candidats. Ils devront apprendre et maîtriser de nombreuses méthodes d'investigation utilisant la chimie à des fins criminalistiques. Nos amis suisses aiment parler de « sciences forensiques », une expression paraissant au premier abord calquée sur le terme anglo-saxon de « forensic sciences », mais Andy Becue dans l'article qu'il a rédigé pour ce numéro en donne une définition suffisamment précise pour l'accepter sans réserve.

Pourquoi avoir entrepris de coordonner un dossier pour *L'Actualité Chimique* ? Le parcours scientifique suivi pendant trente ans ne m'avait pas conduit à acquérir des connaissances particulières sur les sciences criminelles. Cependant, après avoir visité ces dernières années plusieurs des principaux centres de recherche publics sur le territoire national traitant de police scientifique, j'ai pu apprécier, non pas toute la finalité des résultats, ce qui exige de sérieuses connaissances dans de multiples disciplines (toxicologie, sociologie, droit pénal...), mais les moyens d'obtenir les données chimiques pouvant ensuite servir aux besoins d'une enquête criminelle. Comme dans d'autres domaines scientifiques (pharmacie, biochimie, sciences des aliments, sciences de l'environnement...), la détection de traces de substances chimiques, minérales ou organiques, à des niveaux de détection extrêmement bas, et des moyens d'identification de plus en plus sûrs et précis, conduisant à de vastes banques de données facilement interrogeables, ont procuré aux enquêteurs de nouvelles armes pour confondre les criminels : **les preuves moléculaires**, venant compléter les preuves orales (aveux, témoignages) qui ont longtemps prévalu dans les enquêtes et les procès.

Les experts ayant contribué à « La chimie mène l'enquête »

Ce numéro n'est nullement exhaustif, car il aurait fallu y consacrer bien plus de pages tant la chimie est fréquemment utilisée pour la recherche d'indices. L'un des premiers objectifs fut de donner la parole aux principaux acteurs du secteur public de l'enquête scientifique, qui souvent n'ont pas vocation à diffuser leurs activités en dehors de leurs murs, ou qui sont astreints à des réserves de stricte

confidentialité quand les procédures judiciaires ne sont pas totalement refermées. La France est divisée, pour des raisons historiques moyenâgeuses, en zones sécurisées soit par la Police Nationale (essentiellement dans les villes et leurs banlieues proches – 25 % du territoire, 50 % de la population), soit par la Gendarmerie Nationale (les campagnes, mais aussi parfois des agglomérations proches des zones urbaines – 75 % du territoire, 50 % de la population) – la capitale parisienne étant une entité à part, du ressort de la Préfecture de Police (PP). Cette répartition des compétences territoriales ne concerne pas les trois centres publics de police scientifique français : l'Institut National de Police Scientifique (INPS), l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie nationale (IRCGN) – que leurs responsables nous décrivent plus longuement dans les pages qui suivent – et le Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP). Bien que respectivement rattachés à la Police Nationale, à la Gendarmerie et à la Préfecture de Paris, ces laboratoires n'ont pas de compétences territoriales particulières et peuvent répondre aux sollicitations de tous les magistrats ou enquêteurs. Le secteur privé est également présent dans les recherches d'indices criminalistiques, auquel certains plaignants ou personnes incriminées font parfois appel pour contester ou compléter les résultats des laboratoires publics, en cas d'enquêtes contradictoires. La place nous a manqué pour leur donner la parole ; cependant, les méthodes expérimentales mises en œuvre sont généralement les mêmes que celles des laboratoires publics. Parce qu'elle est la seule université francophone à délivrer une qualification diplômante en sciences forensiques, nous avons laissé à Pierre Margot, directeur de l'ESC de Lausanne, le soin de la présenter à nos lecteurs. *L'Actualité Chimique* ayant pour vocation d'être lue dans tout l'espace francophone, nous sommes heureux d'avoir pu également inclure une contribution d'un laboratoire canadien de renommée mondiale sur l'analyse des empreintes papillaires. Le dernier acteur est un laboratoire du Centre du Ripault du Commissariat à l'Énergie Atomique, car ses activités sur la caractérisation des explosifs, par exemple pour prévenir le risque d'attentats terroristes, rejoignent celles des autres laboratoires de police scientifique.

Principaux thèmes abordés

Si tous les acteurs du secteur de la « police scientifique » n'ont pu être réunis, faute de place, il en va de même pour les thèmes présentés, même si les quinze articles qui forment ce dossier recouvrent de vastes pans des sciences forensiques utilisant la chimie et la physico-chimie. Le sommaire recouvre en partie les subdivisions classiques des laboratoires d'analyses criminalistiques, que leurs occupants désignent familièrement par « la tox », « les stup », « les explos »... Une autre série d'articles traite de la caractérisation des individus au moyen des empreintes ADN ou des empreintes digitales. Enfin, la dernière série d'articles s'intéresse à des méthodes expérimentales physico-chimiques mises en œuvre pour une application criminalistique particulière.

Les analyses toxicologiques sont fréquemment utilisées pour rechercher les causes de la mort. Elles furent sans doute l'une des toutes premières approches chimiques, remontant au XIX^e siècle, utilisées pour étayer ou infirmer des preuves dans plusieurs affaires criminelles célèbres, avec leurs succès et parfois leurs erreurs retentissantes. Il est utile, comme le rappellent Nathalie Milan et Ericka Disa, de les remémorer et de les replacer dans le contexte des connaissances et des moyens de leur époque pour apprécier le chemin parcouru depuis. Les trois articles qui suivent sont consacrés à la caractérisation de quelques stupéfiants majeurs : cocaïne, amphétamines, cannabis, et de leurs impuretés, permettant de mettre en évidence les filières de leurs trafics, une démarche que les auteurs de l'INPS dénomment profilage. Une autre préoccupation auquel s'intéresse le Centre Technique de Sécurité Intérieure (CSTI) est la

part croissante d'accidents routiers impliquant des conducteurs sous l'influence du cannabis, et que des tests efficaces de dépistage permettraient de dépister de manière préventive.

Caractériser les traces corporelles laissées par les criminels ou les victimes est aussi une démarche criminalistique qui remonte au XIX^e siècle. Les empreintes digitales du temps de Bertillon sont toujours d'actualité, mais elles bénéficient aujourd'hui des recherches sur les nanoparticules, ou de la mise au point de nouveaux réactifs chimiques permettant de mieux les révéler en toutes circonstances, comme nous le montrent les articles d'Andy Becue, de l'ESC-Lausanne, et d'Alexandre Beaudoin, de la Sûreté du Québec. La recherche des traces papillaires est aujourd'hui complétée, et parfois supplantée, par la mise en évidence des empreintes génétiques. Un thème que nul n'ignore désormais (même s'il n'en connaît pas toujours les méthodes), tant les preuves qu'elles constituent ont clarifié bien des enquêtes. Emmanuelle Briant de l'INPS présente les principes et les protocoles opératoires mis en œuvre pour retrouver et séquencer les empreintes ADN retrouvées sur une scène de crime, et aborde le sujet des bases de données constituées à partir des résultats de ces analyses.

Un autre volet de ce numéro est consacré à la détection et à la caractérisation des substances explosives, rendues nécessaires par les menaces et les conséquences d'attentats. Il s'agit d'une part de pouvoir déceler à l'avance des substances cachées, mais présentes en grande quantité. Il est important d'obtenir les résultats avec certitude : un « faux négatif » conduit certes à des conséquences dramatiques, mais celles d'un « faux positif » sont également très contraignantes si elles conduisent par exemple à faire évacuer à tort une gare ou un aéroport. D'autre part, il s'avère tout aussi utile de retrouver des traces de résidus après attentat, nécessairement présents en quantités très faibles et dans des matrices d'échantillons très difficiles à prélever, mais dont la caractérisation peut servir à retrouver les auteurs. L'article de Lionel Hairault *et col.*, qui complète ici une série d'articles déjà parus dans *L'Actualité Chimique* [2], décrit les moyens de déceler des traces d'explosifs dans l'atmosphère pouvant être mis en œuvre à des fins préventives. La recherche après explosion, utilisant un ensemble de méthodes séparatives et de caractérisation, tant sur la partie organique que minérale des résidus retrouvés, est illustrée au travers d'un exemple précis par Jean-Jacques Minet *et col.* du Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris (LCP), un centre de référence mondialement connu.

La dernière partie regroupe quatre articles qui utilisent des méthodes physico-chimiques innovantes à des fins d'études criminalistiques.

La spectrométrie infrarouge pourra paraître à certains comme une technique banale appartenant au passé. Il n'en est rien, car sa mise en œuvre constitue l'une des principales méthodes d'investigation de prélèvements de carrosserie (verniss, peintures) utilisés pour ficher et retrouver les véhicules impliqués dans des affaires criminelles, comme nous l'explique Pierre Marion de l'INPS.

La balistique est un domaine d'étude majeur de tous les laboratoires de police scientifique consacré à l'étude des armes à feu, de leurs munitions et des traces qu'elles peuvent laisser sur une scène de crime, afin de les identifier et rechercher leurs propriétaires. Les récents progrès des sciences séparatives pour prélever rapidement et simplement des échantillons, au moyen de fibres extractives qui sont utilisées au laboratoire d'analyse en de multiples circonstances, ont été appliqués à un problème précis de balistique afin de déterminer si une arme a pu ou non servir lors d'un crime, comme l'illustre l'article de Bertrand Frère *et col.* de l'IRCGN.



Les progrès impressionnants de la spectrométrie de masse, sous ses formes multiples, au cours des années récentes se retrouvent dans plusieurs études. L'analyse isotopique très souvent utilisée, par exemple dans les sciences des aliments pour dépister des fraudes, des adultérations, ou au contraire pour certifier leur authenticité, trouve naturellement sa place dans les laboratoires criminalistiques, par exemple pour révéler des billets de banque falsifiés, comme l'illustrent Georges Pierrini et Bertrand Frère de l'IRCGN.

La spectrométrie de masse à pression atmosphérique et les mesures de mobilités ioniques ont été récemment « redécouvertes » et sont en plein essor dans les sciences de la vie. Elles sont depuis longtemps utilisées par les laboratoires de Police, notamment à des fins préventives, pour déceler en

temps quasi réel les traces de plusieurs catégories de substances dans l'atmosphère. L'article que lui consacrent Christine Fuché et Julie Deseille est présenté sous l'angle de ses applications à l'analyse de stupéfiants, mais il aurait pu l'être aussi bien pour l'analyse d'explosifs dans l'atmosphère, et à ce titre, des appareils basés sur cette technique sont présents dans de nombreuses enceintes aéroportuaires.

L'article qui clôt ce numéro illustre les applications conjointes de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et de la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse, pour détecter et identifier des traces de substances lacrymogènes, notamment celles présentes dans les bombes aérosols présentées comme des armes d'autodéfense, mais qui sont parfois utilisées à des fins criminelles.

Voici ainsi résumés les thèmes qui, je l'espère, retiendront l'intérêt des lecteurs de *L'Actualité Chimique*. Cédons maintenant la place aux experts compétents pour en exposer les détails, et à la chimie pour mener l'enquête.

Remerciements

Il conviendrait de citer ici, pour les remercier vivement, tous les auteurs des articles présentés, ainsi que les très nombreux interlocuteurs qui m'ont aidé à réunir ces informations. La liste en est trop longue pour être dressée intégralement, et je dois m'en excuser auprès d'eux. Je tiens cependant à remercier particulièrement Stéphane Calderara et Bertrand Frère, de l'IRCGN, Thierry Soto, de l'INPS, et Jean-Jacques Minet, du LCP, de m'avoir grandement assisté pour choisir et documenter les thèmes et les illustrations de ce numéro. Je leur exprime ici toute ma reconnaissance.

- [1] Joignot F., Les experts en VF, *Le Monde* 2, 9 janvier 2010, p. 17.
- [2] Clavaguera S., Parret F., Véron C., Montméat P., Lère-Porte J.-P., Hairault L., La détection d'explosifs : état de l'art et développement de capteurs fluorescents performants, *L'Act. Chim.*, 2009, 330, p. 14 ; Hairault L. *et al.*, dossier « la caractérisation des explosifs », *L'Act. Chim.*, 2009, 334, p. 9.



Patrick Arpino*

est ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Strasbourg, ancien directeur de recherche au CNRS, ancien président de la division Chimie analytique de la Société Chimique de France. Il est membre du comité éditorial de *L'Actualité Chimique*.

* Courriel : patrick-arpino@chimie-paristech.fr

Les experts scientifiques

L'École des sciences criminelles de l'Université de Lausanne et son Institut de police scientifique

Pierre Margot

Le contexte historique de la fin du XIX^e siècle a trouvé un terreau fertile pour créer une nouvelle filière d'études, la police scientifique, en un jeune chimiste passionné de photographie et futur docteur ès sciences de l'Université de Lausanne (1898) : Rodolphe Archibald Reiss (*figure 1*) [1]. Reiss soutient une thèse de doctorat en photochimie [2], mais l'aspect investigatif et documentaire offert par la photographie lui permet d'entrevoir un développement disciplinaire original. Esprit passionné, ouvert, formé à la discipline scientifique, il découvre et se lie à Bertillon, et il détecte un premier domaine de progrès : comprendre ce que la photographie peut apporter à tout art et toute science, en particulier à la criminalistique. Il indique dans l'introduction de son livre que la photographie « est devenue la mémoire artificielle de l'humanité et l'enregistreur impartial des événements » [3]. Très rapidement son esprit scientifique le guide vers l'application des sciences pour aborder les phénomènes criminels. Il se distancie des démarches plus conjecturales et théoriques difficilement testables de l'anthropologie criminelle, qui peuvent conduire à des dérives politiques et raciales dont le XX^e siècle a particulièrement souffert (la perception du signe étant largement subjective et chargée de préjugés difficilement testables) et que l'on retrouve sous une certaine forme dans la démarche de profil psychologique à la mode aujourd'hui.

Reiss perçoit la richesse scientifique de la connaissance du criminel, de son crime et de ses traces [4]. Cela ne suffirait pas pour créer en quelques années un champ d'exploration académique reconnu si ce pionnier n'avait disposé de deux choses : la fortune personnelle qui lui a permis d'équiper son laboratoire et de travailler plusieurs années sans salaire, et la confiance de son directeur de thèse, le professeur de chimie Brunner, et du doyen de la Faculté des sciences qui soutiennent la nomination de Reiss comme chef des travaux de photographie de l'Université (sans traitement, en 1899). Dès 1902, un enseignement de photographie judiciaire et de photographie signalétique est autorisé et en 1906, Reiss devient professeur extraordinaire.

Son activité d'enseignement, de recherches scientifiques et d'expertises le conduisent à demander la création d'un nouveau titre universitaire (diplôme de police scientifique) et d'un Institut de police scientifique. Cette demande se réalisera le 1^{er} septembre 1909 par décision du Grand Conseil du canton de Vaud. C'est la première reconnaissance officielle d'une nouvelle discipline académique, qui a fêté ses cent ans en 2009 [5] et qui, depuis 1989, a élargi et complété son offre pour devenir une licence ès sciences en science forensique et depuis



Figure 1 - Essai du chalumeau Fouché sur une paroi blindée, le 13 juin 1910. Le professeur Reiss, en canotier, observe les résultats. Ce sont les premières analyses des effets des chalumeaux à acétylène. © ESC Lausanne.

l'instauration du modèle de Bologne en 2003, en un baccalauréat universitaire ès sciences en science forensique suivi de masters en sciences ou en droit (*figures 2 et 3*) [6].

Un siècle plus tard, la vision de Reiss est toujours étonnamment moderne et le développement de filières académiques à travers le monde est en augmentation constante, voire explosive, ces dix dernières années (la Grande-Bretagne qui avait trois programmes à la fin du XX^e siècle en compte 488 en 2007 ! [7]).

Son œuvre est poursuivie par l'un de ses étudiants, le professeur Marc Bischoff [8] qui dirigera l'Institut de 1923 à 1963 et diversifiera les orientations de l'enseignement vers les sciences humaines et la criminologie (en 1954, l'Institut de police scientifique devient ainsi Institut de police scientifique et de criminologie), et auquel succèdera le professeur Mathyer (1963 à 1986), lui-même formé à Lausanne et à Lyon (thèse auprès d'Edmond Locard). Un numéro spécial de la *Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique* rend hommage à Jacques Mathyer avec la reproduction de plusieurs publications [9]. Le professeur Marc-Henri Thélin, qui dirige la médecine légale, enseignera le premier cours de criminologie à Lausanne de 1954 à 1979. Après plusieurs suppléances, dès 1984, le professeur Martin Killias dynamisera la recherche criminologique de l'Institut [10].

DEUXIÈME EXAMEN DE BACHELOR				
6 ^e semestre	Enseignements spécialisés Sciences forensiques, Interprétation, Analyse criminelle, Médecine légale, Criminologie, Travail personnel 45 crédits (75%)		Chimie TP Méthodes 9 crédits (15%)	Droit Procédure pénale 6 crédits (10%)
5 ^e semestre				
PREMIER EXAMEN DE BACHELOR				
4 ^e semestre	Sciences de base Probabilités et statistique, Biologie moléculaire 9 crédits (15%)	Enseignements spécialisés Investigation sur les lieux, Imagerie forensique, Identification de personnes 26 crédits (43%)	Chimie TP Analyse structurale 9 crédits (15%)	Droit Introduction au droit, Droit pénal 16 crédits (27%)
3 ^e semestre				
EXAMEN PROPÉDEUTIQUE				
2 ^e semestre	Sciences de base Mathématiques, Informatique, Physique, Biologie cellulaire 26 crédits (43%)	Enseignements spécialisés Criminologie, Science forensique 12 crédits (20%)	Chimie Atomes, ions, molécules et fonctions, TP de chimie, Chimie biologique, Eléments fondamentaux de chimie 22 crédits (37%)	
1 ^{er} semestre				

Figure 2 - Le baccalauréat universitaire en science forensique (180 crédits ECTS).

1^{ère} année : l'objectif est de poser les bases théoriques en chimie, sciences de base et sciences criminelles. La maîtrise de chacune des matières est essentielle à la poursuite des études. 2^e année : le programme s'étend avec les statistiques et s'ouvre sur le droit. Les matières enseignées (imagerie, identification et méthodes d'investigation) apportent les connaissances techniques et les habitudes de méticulosité professionnellement indispensables, ainsi que le sens de l'analyse et du maniement des données. 3^e année : les enseignements en science forensique se spécialisent ; l'interprétation et l'approche de l'analyse criminelle constituent des matières transversales nouvelles, alors que les disciplines particulières sont approfondies dans les modules du cours science forensique II. Le plan d'études exige également un travail personnel sur un thème imposé. Les crédits sont donnés à titre indicatif.

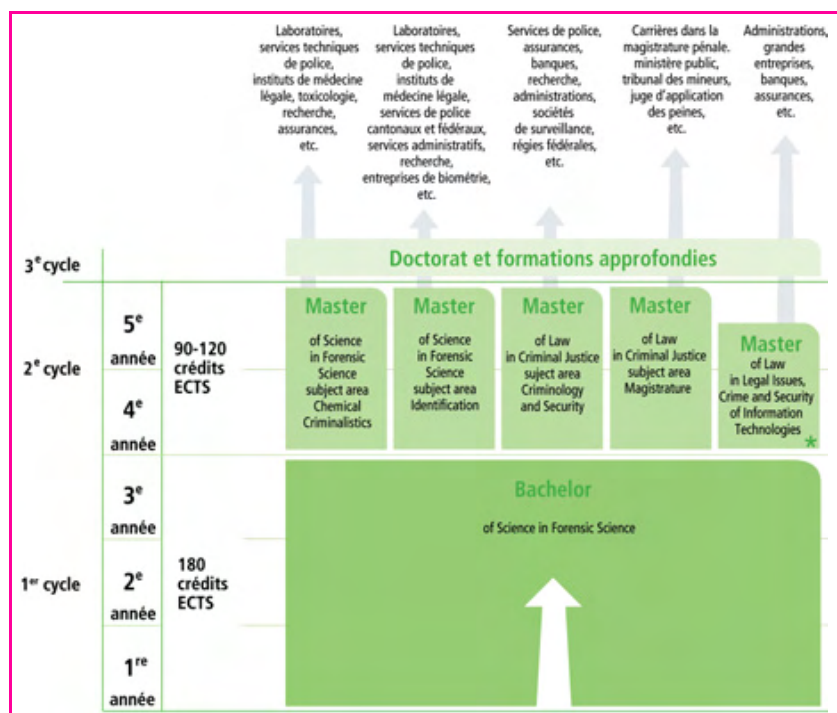


Figure 3 - Structure générale des études.

Pour des raisons de commodité, tous les titres sont indiqués en anglais, y compris lorsque les programmes sont enseignés en français. Bachelor : baccalauréat universitaire, Master : maîtrise universitaire.

* collaboration UNIL (Droit, ESC, HEC) et Université de Genève (Droit)

Dès 1986, l'Institut bénéficiera du développement médiatique de la discipline et de son exploitation de plus en plus importante dans les divers services de l'État pour mettre en avant la richesse de ces études et attirer des étudiants de plus en plus nombreux. Ce développement réjouissant permettra d'enrichir l'offre avec la création de plusieurs postes professoraux qui ont permis le rayonnement actuel de l'école. L'intégration du droit pénal dans l'école provoque

son changement de nom en 2003 : École des sciences criminelles, intégrée à la Faculté de droit et des sciences criminelles de l'Université, subdivisée en deux instituts, l'Institut de police scientifique et l'Institut de criminologie et de droit pénal. L'ensemble des informations sur l'école – filières d'études, publications, enseignements, etc. – est compilé sur le site www.unil.ch/esc.

Les recherches à l'Institut de police scientifique sont développées autour d'axes scientifiques forts et au travers de travaux transdisciplinaires qui intègrent le phénomène criminel (le crime et le criminel) comme dénominateur commun. Cela touche à la trace – à sa découverte et son interprétation –, à la documentation de scènes d'investigation et d'indices, au renseignement et à l'analyse criminelle, à la criminologie, aux statistiques criminelles, à la politique criminelle, à la pénologie et au droit pénal, avec certains groupes qui focalisent leur intérêt sur un type de phénomène et sa connaissance (incendies, trafic de stupéfiants). Plus de 80 thèses de doctorat et ouvrages de référence constituent un apport fondamental à la littérature scientifique internationale et sont brièvement présentés dans un numéro spécial de la *Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique et Scientifique* [11].

D'une discipline encore jeune, le foisonnement des recherches sur des cas particuliers par une démarche conjecturale spécifique montre des perspectives de développements riches et encore insoupçonnés il y a peu. Le numéro spécial ci-dessus permet aux jeunes chercheurs de l'école lausannoise d'inscrire leurs travaux et leur questionnement et de les mettre en perspective face à la complexité du monde des événements criminels qu'ils abordent en 2009. Ces travaux montrent quelques perspectives stimulantes pour le développement continu de cette formation encore relativement unique dans sa transdisciplinarité.

Par ailleurs, le corps enseignant et les chercheurs de l'école ont une activité d'experts reconnue. Les premières expertises enregistrées remontent à 1902 et en 2009, l'Institut de police scientifique en a compté plusieurs centaines dont certaines vont bien au-delà des frontières de la Suisse : certaines affaires retentissantes de ces dernières années ont conduit les spécia-

listes de l'Institut devant des instances du Royaume-Uni, en Irlande du Nord dans les investigations du Bloody Sunday d'Omagh, pour le tribunal pénal international (TPI) au Liban suite à l'assassinat du Premier ministre libanais Rafiq Hariri, aux Pays-Bas avec l'incendie dans l'aéroport de Schiphol, en France, à la Cour de Cassation pour la révision du procès Seznec, ou à Toulouse dans le cadre de l'enquête sur l'explosion d'AZF, etc.

Enfin diverses formations spécialisées sont proposées sous forme d'ateliers, de cours, voire de formations à distance certifiées [12]. Une formation à distance (campus virtuel) en photographie forensique a été adoptée par plusieurs universités jusqu'en Australie ou aux États-Unis, alors qu'un CAS (Certificate of Advanced Study avec quinze crédits ECTS) propose une formation sur l'interprétation des indices pour spécialistes avancés [13].

Notes et références

- [1] Mathyer J., Rodolphe A. Reiss, *pionnier de la criminalistique*, Série criminalistique XVII, 2000, Payot, Lausanne.
- [2] Reiss A.R., *Über die Einwirkung von Alkali-Persulfaten auf einige organische Verbindungen. Über neue Geschwefelte Dichroïne*, Faculté des Sciences, Doctorat, 1898, Université de Lausanne.
- [3] Reiss A.R., *La photographie judiciaire*, 1903, Mendel, Paris.
- [4] Reiss A.R., *Manuel de police scientifique (technique). I. Vols et homicides*, 1911, Payot Alcan, Lausanne.
- [5] Champod C. et al., *Le théâtre du crime, 1875-1929 Rodolphe A. Reiss, Institut de police scientifique de l'Université de Lausanne*, 2009, Presses polytechniques et universitaires romandes, Collection Sciences forensiques, Lausanne.

- [6] www.unil.ch/webdav/site/soc/shared/pdf/GE0910/04_ESC_light_.pdf
- [7] Thomson H., Steal a march on a criminal career, *New Scientist*, 16 juin 2007, p. 60.
- [8] Bischoff M., *La police scientifique*, 1938, Payot, Paris.
- [9] Killias M., Tappolet J., Hommage à Jacques Mathyer, *Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique*, 1986, 39(2), p. 146.
- [10] Killias M., *Précis de criminologie*, 2^e édition, 2001, Staempfli Éditions SA, Berne.
- [11] Margot P. et al., Dossier spécial sciences forensiques, *Revue Internationale de Criminologie et de Police Technique et Scientifique*, 2009, 62(2), p. 1.
- [12] www.unil.ch/esc/page18164.html
- [13] www.unil.ch/webdav/site/esc/shared/depliant-forensic.pdf



Pierre Margot

est professeur, directeur de l'École des sciences criminelles de l'Université de Lausanne*.

* École des sciences criminelles, Université de Lausanne, Bâtiment BCH, CH-1015 Lausanne.
Courriel : pierre.margot@unil.ch
www.unil.ch/esc

L'Institut national de police scientifique

Thierry Soto



L'Institut national de police scientifique, ou INPS, a été créé par l'article 58 de la loi 2001-1062 du 15 novembre 2001, et organisé par le décret 2004-1211 du 9 novembre 2004. L'INPS est un établissement public administratif de l'État, placé sous la tutelle du Ministère de l'Intérieur, exercée par la Direction Générale de la Police Nationale. Au 1^{er} janvier 2010, l'Institut emploie plus de 700 personnes.

L'établissement se compose d'une unité de coordination centrale basée à Lyon et de six laboratoires de police scientifique qui couvrent le territoire national : Lille, Paris (2), Lyon, Marseille et Toulouse. L'INPS est l'un des plus grands instituts européens dans le domaine de la criminalistique.

Ses principales missions sont :

- de réaliser tous les examens, recherches et analyses d'ordre scientifique et technique qui lui sont demandés par les autorités judiciaires ou les services de Police, de Gendarmerie et des Douanes aux fins de constatation des infractions pénales et d'identification de leurs auteurs. Cela représente plus de 40 000 dossiers traités en 2009 en dehors du génotypage des individus, plus de deux millions d'actes techniques et analyses, dont 380 000 analyses réalisées pour l'activité spécifique de génotypage des individus... ;
- de développer ou améliorer des techniques et méthodes dans les domaines de la balistique, la chimie (explosifs, stupéfiants...), la toxicologie et la biologie, en collaboration avec des universités et des instituts de recherche (i.e. le CNRS) ;
- de former des scientifiques et des officiers de police dans le domaine de la criminalistique.

Les laboratoires sont structurés en divisions et sections qui offrent d'importantes connaissances dans l'application légale : biologie, empreintes digitales,

documents, traces informatiques et technologiques, stupéfiants, incendies/explosions, toxicologie, physique (résidus de tir, verre, peintures, etc.). Cette pluridisciplinarité, qui intègre des particularités ou des savoir-faire innovants (entomologie, profilage des drogues, soumission chimique, géologie...) permet d'effectuer sur chaque site des analyses scientifiques de natures différentes sur un même scellé. L'INPS a par ailleurs développé des outils informatiques inter sites permettant de comparer dans le temps certaines traces enregistrées : STUPS® (système de traitement uniformisé des produits stupéfiants) et CIBLE® (comparaison et identification balistique par localisation des empreintes).

L'INPS a engagé des démarches d'accréditation auprès du COFRAC (Comité français d'accréditation), selon le planning recommandé par le réseau des laboratoires européens ENFSI (« European Network of Forensic Sciences



Institut National de Police Scientifique, site d'Écully, Service Central et Laboratoire de Lyon.

Institutes »). Certaines unités bénéficient d'ores et déjà de ce label de qualité.

L'établissement se place au cœur des réseaux de recherche scientifique, de développement et de coopération (participation à des projets collaboratifs européens, échanges bilatéraux...). Il est membre du réseau des laboratoires européens ENFSI et assure régulièrement des missions étatiques de coopération à l'international.



Thierry Soto

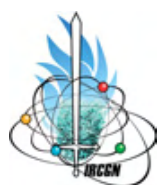
assure la coordination transversale des laboratoires pour les spécialités chimie-toxicologie au Service central des laboratoires de l'INPS*.

* INPS, 30 avenue Franklin Roosevelt, BP 30169, F-69134 Écully Cedex.
Courriel: thierry.soto@interieur.gouv.fr

L'Institut de recherche criminelle de la Gendarmerie nationale : investigation - intervention

Stéphane Calderara

Un laboratoire de criminalistique



L'Institut de recherche criminelle de la Gendarmerie nationale (IRCGN) est une plate-forme criminalistique pluridisciplinaire qui dispose d'un plateau technique unique en France. Ses principales fonctions consistent à :

- réaliser des expertises et des examens scientifiques au profit des magistrats et des enquêteurs de la Gendarmerie et de la Police nationales ;
- participer à la formation des spécialistes de la police judiciaire dans le domaine des nouvelles technologies, de la fraude documentaire, de la police technique et de la gestion de scènes de crime ;
- assurer la veille technologique, la recherche et le développement en matière de criminalistique.

Référent dans de nombreux domaines, il participe aux côtés de la Direction générale de la Gendarmerie nationale à de nombreuses réunions interministérielles. L'IRCGN est le premier laboratoire français de criminalistique accrédité pour des activités forensiques par l'organisme français d'accréditation COFRAC⁽¹⁾.

Disposant de son propre pôle génétique, il s'est doté depuis peu d'une chaîne automatisée de génotypage de masse capable d'analyser 5 000 profils ADN par mois. Chaque année, l'IRCGN effectue plus de 100 000 actes de laboratoire.

Fort de 242 personnels, l'Institut est composé d'officiers et de sous-officiers de gendarmerie, de personnels du service de santé des armées et de personnels civils. En grande majorité issus des grandes écoles (3^e cycle, ingénieurs...), ils sont spécialisés dans des domaines très diversifiés.

Une unité opérationnelle

En mesure de projeter rapidement des spécialistes de scènes de crime et d'identification de victimes, en France et à l'étranger, l'IRCGN dispose de :

- **l'UGIVC** (Unité Gendarmerie d'identification des victimes de catastrophe). Lors d'une catastrophe de grande envergure, l'identification des victimes, en raison de leur nombre important et de l'état des cadavres, est une opération délicate, pluridisciplinaire, qui ne peut être



L'organigramme de l'IRCGN.

effectuée avec des chances de succès que si elle a été organisée et réalisée avec soin et méthode. Pour répondre à ce type de situation, la France dispose de l'UGIVC. Celle-ci est mise sur pied par l'IRCGN qui est en mesure de projeter rapidement sur zone un détachement de circonstance pour participer aux opérations d'identification des victimes.

Outre les opérations habituelles de police technique (quadrillage de zone, récupération des indices...) effectuées lors du relevage des corps, les investigations à réaliser en propre par l'UGIVC, ou auxquelles elle apporte son concours, consistent dans le recueil des renseignements *ante mortem* (obtenus auprès des familles et praticiens des victimes) et *post mortem* (résultant de l'examen des corps sur le site et lors de l'autopsie ou autres opérations médico-légales).

À ce jour, l'UGIVC, créée en 1992 après la catastrophe aérienne du mont Sainte-Odile, est intervenue à 36 reprises en France, outre-mer ou à l'étranger.

- **l'UNIC** (Unité nationale d'investigation criminelle). L'exploitation des indices matériels constitue un maillon



essentiel de l'enquête judiciaire. Lorsque l'ampleur ou la complexité d'une scène de crime est telle que les moyens départementaux de la Gendarmerie nationale ne suffisent plus, les magistrats et enquêteurs peuvent demander l'intervention de l'UNIC. D'une disponibilité permanente, projetable en tout point du territoire national et à l'étranger, l'UNIC est composée de personnels et de moyens de l'IRCGN adaptés à chaque situation, afin de procéder à tout ou partie des constatations et à la coordination des opérations criminalistiques. Effectuant de très nombreuses interventions, ils possèdent une grande expérience des scènes de crime. Les personnels de l'UNIC sont des spécialistes des différents départements de l'IRCGN (empreintes digitales, biologie, microtraces, environnement-incendies-explosifs, véhicules, informatique-électronique...),

qui participent également à la réalisation d'expertises. Ils acquièrent une formation pluridisciplinaire et sont ainsi à même d'effectuer les prélèvements dans les différents domaines en vue de leur traitement optimal en laboratoire ou sur place.

L'Unité intègre systématiquement les techniciens d'identification criminelle (TIC) locaux et, au besoin, des unités plus spécialisées : équipe cynophile de recherches de cadavres, techniciens en identification subaquatique (TIS)... Elle est dotée d'une unité mobile d'analyse projetable. L'UNIC est un élément essentiel dans l'action qui sera menée par le coordinateur des opérations criminalistiques (COCRIM) aux côtés duquel les personnels de cette unité seront amenés à intervenir.

La Gendarmerie nationale a également construit sa réponse en matière de constatations en milieu toxique, sur une association éprouvée de la Cellule nationale NRBC (nucléaire-radiologique-biologique-chimique) et de l'IRCGN. La CNNRBC constitue le vecteur de pénétration dans le milieu toxique. L'IRCGN, à travers ses unités opérationnelles (UNIC et UGIVC), fournit quant à lui des experts polyvalents en constatations, recherche et exploitation d'indices, et en identification de victimes.

(1) Accréditation Cofrac n° 1-1916, portée disponible sur www.cofrac.fr.



Stéphane Calderara

est chef de la division criminalistique, physique et chimie de l'IRCGN*.

* IRCGN, 1 boulevard Théophile Sueur,
F-93111 Rosny-sous-Bois Cedex.
Courriel : ircgn@gendarmerie.defense.gouv.fr



CNRS Formation Entreprises

Le CNRS | Annuaire | Mots-Clefs CNRS | Autres sites

du 20 au 24 septembre 2010
à TOULOUSE (31) **Introduction à la rhéologie et à la rhéométrie : module écoulement**

du 30 septembre au 1 octobre 2010
à GIF SUR YVETTE (91) **Optimisation de la séparation en analyse HPLC : utilisation d'un logiciel prédictif *Nouveau***

du 4 au 8 octobre 2010
à VILLEURBANNE (69) **Catalyse et environnement : mise en œuvre des matériaux catalytiques**

du 4 au 7 octobre 2010
à LE MANS (72) **Synthèse, caractérisation et purification de chimiothèques**

du 26 au 28 octobre 2010
à SOLAIZE (69) **Introduction à la rhéologie et à la rhéométrie : module viscoélasticité linéaire**

du 15 au 17 novembre 2010
à MARSEILLE (13) **Le risque chimique : connaissance et prévention niveau II**

Stage à la carte. **Techniques chromatographiques HPLC et couplages LC-MS *Nouveau***

Stage à la carte. **Spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge et couplages TGA-IR, microscopie/IR**

Nous consulter.
à SOLAIZE (69)

Centre de ressources en formation

Un problème de formation particulier ?

N'hésitez pas à nous consulter :

- par mail à ressources@cf.cnrs-gif.fr
- par téléphone au 01.69.82.44.96

Catalogue, programmes et inscriptions : CNRS Formation Entreprises Avenue de la Terrasse Bât. 31 91198 Gif-sur-Yvette Cedex
Tél. : 01 69 82 44 55 - Fax : 01 69 82 44 89 <http://cnrsformation.cnrs-gif.fr>

Chimie et toxicologie médico-légale

De la détection de l'arsenic à celle de la soumission chimique

Nathalie Milan et Ericka Disa

Résumé

La toxicologie, mariage entre la chimie et la médecine, a été fondée au XIX^e siècle par le médecin chimiste espagnol Mathieu Joseph Bonaventure Orfila. C'est également lui qui rattacha à cette discipline la notion médico-légale afin de souligner l'implication de la toxicologie dans les cas de morts suspectes. À partir du XVIII^e siècle, et tout au long des siècles suivants, de nombreux chimistes, de part leurs travaux et leurs inventions appliquées aux recherches toxicologiques, ont permis un véritable essor de la toxicologie médico-légale. La preuve de la mort par empoisonnement étant, à partir de cet instant, soutenue par des démonstrations chimiques. Parallèlement à cette évolution, de nouvelles molécules de synthèse ont également fait leur apparition, notamment au siècle dernier. Parmi celles-ci, les benzodiazépines, largement impliquées dans des affaires judiciaires à caractère médico-légale, de la sécurité routière aux actes d'homicide, d'intoxications et principalement de soumission chimique. Afin de détecter ces molécules, souvent à l'échelle du picogramme, de nouvelles techniques chromatographiques ont été mises au point, augmentant considérablement les performances de la chimie analytique qui devient ainsi un outil hors pair en matière de détection de traces pour la toxicologie.

Mots-clés

Poisons, intoxications, détection, benzodiazépines, soumission chimique.

Abstract

Chemistry and forensic toxicology

Toxicology, alliance of chemistry and medicine, was founded in the 19th century by Mathieu Joseph Bonaventure Orfila, a Spanish chemist. He tied this discipline to the notion of forensic in order to emphasize toxicology's implication in suspicious death cases. From the 18th century and through the next centuries, lot of chemists allowed forensic toxicology to bloom with their inventions and works applied on toxicology researches. Death evidence in poisoning cases was, from this time, supported by chemical demonstrations. Moreover new molecules synthesized by pharmaceutical industries were born, particularly during the last century. Among them, we can find the benzodiazepines, widely implicated in legal cases, road safety, homicide, poisoning, but mainly found in drug facilitated crimes. In order to detect these molecules, often at a picogram rate, new devices in chromatography and spectroscopy were applied, increasing considerably analytical chemistry's performances which become an excellent tool for signs detection in toxicology.

Keywords

Poison, poisoning, detection, benzodiazepine, drug facilitated crimes.

La toxicologie, du grec « *toxikon* », poison recouvrant les flèches, et « *logos* », science, est la science des poisons qui étudie les effets des xénobiotiques* sur l'organisme. Cette science multidisciplinaire s'intéresse aux toxiques : leur origine, leurs propriétés physiques, chimiques ou biolo-

giques, leurs biotransformations, leurs mécanismes d'action sur les organismes vivants, leur détection et leur quantification, leurs actions nocives et les moyens de les combattre. La toxicologie médico-légale s'est développée essentiellement grâce aux avancées de la chimie et est actuellement en

Glossaire

Les mots suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

Alcaloïdes : molécules organiques alcalines d'origine naturelle.

Amnésie antérograde, appelée également amnésie de fixation : incapacité à mémoriser des faits nouveaux ; elle est relative à un déficit des processus d'acquisition.

Antalgiques : médicaments destinés à réduire la douleur.

Anticonvulsivants : médicaments indiqués principalement dans le traitement pharmacologique de l'épilepsie et pour traiter des convulsions.

Anxiolytiques : médicaments utilisés contre l'anxiété.

Hypnotiques (ou somnifères) : classe de médicaments ayant la propriété d'induire le sommeil.

Myorelaxant : substance qui a pour effet de décontracter les muscles.

Psychotrope : substance qui agit principalement sur l'état du système nerveux central en induisant des modifications de la perception, des sensations, de l'humeur, de la conscience ou d'autres fonctions comportementales et physiologiques.

Xénobiotiques : substances étrangères à l'organisme.

mesure de répondre à de nombreuses questions posées par la justice en matière d'empoisonnement, grâce à des outils technologiques performants. Sa principale mission est de mettre en évidence des substances ayant pu jouer un rôle direct ou indirect dans la cause de la mort ou ayant pu modifier le comportement d'un individu.

Les poisons dans l'histoire et la naissance de la toxicologie

La connaissance des poisons est aussi ancienne que celle du crime, difficile donc de fixer l'époque exacte de leurs premières utilisations, la pratique de l'empoisonnement criminel remontant à la plus haute Antiquité. Les ouvrages les plus anciens connus sont ceux de Nicandre de Colophon : « Theriaka » et « Alexipharmaka », qui traitent des animaux vénéneux, des poisons et des antidotes (204 à 138 avant l'ère chrétienne). Il s'agit alors surtout de poisons naturels (animaux, végétaux et minéraux) tels que les batrachotoxines des phyllobates (grenouilles jaunes venimeuses), l'aconit, l'opium, la ciguë, l'arsenic...

Le premier pas dans l'étude des toxiques est apporté par Paracelse, alchimiste et médecin suisse considéré comme le précurseur de la toxicologie. Il sort l'Occident de l'obscurantisme des poisons au XVI^e siècle en affirmant dès 1528 : « Tout est poison, rien n'est poison, seule la dose fait le poison » (*sola dosis facit venenum*), citation toujours essentielle en toxicologie pour l'interprétation des travaux d'expertise. Il décrira également l'arsenic comme surpassant tous les poisons connus. D'ailleurs au XVII^e siècle, les poisons les plus utilisés en France étaient l'arsenic et le sublimé corrosif (HgCl₂ bichlorure de mercure).

En 1672, à la mort d'un officier de cavalerie, Godin de Sainte-Croix, on découvrit dans ses papiers des pièces et des fioles accusant sa maîtresse, Marie-Madeleine d'Aubray, marquise de Brinvilliers, d'avoir empoisonné son propre père, ses deux frères et sa sœur pour s'approprier leur part d'héritage. La marquise de Brinvilliers fut jugée et exécutée en 1676. C'est après cette affaire qu'éclata la célèbre « affaire des poisons » : entre 1672 et 1680, une série impressionnante de scandales et d'empoisonnements qui secoua Paris et la Cour, mettant en cause la favorite du roi, Madame de Montespan, et contraignant Louis XIV à réglementer le commerce des substances vénéneuses en 1682 [1]. C'est sans conteste la plus grande affaire judiciaire de l'ancien régime.

À cette époque, les connaissances en chimie étaient très rudimentaires comme en témoigne l'extrait du rapport d'expertise (reproduit par Jules Ogier [2]) de Guy Simon, apothicaire et expert lors de l'affaire des poisons, qui analysa le contenu des fioles trouvées dans la cassette de Godin de Sainte-Croix (figure 1).

Au XVIII^e siècle, l'avènement de la chimie expérimentale commence à s'introduire dans l'étude des poisons. Les réactions chimiques commencent à être expliquées puis appliquées timidement à la toxicologie pratique. Le crime

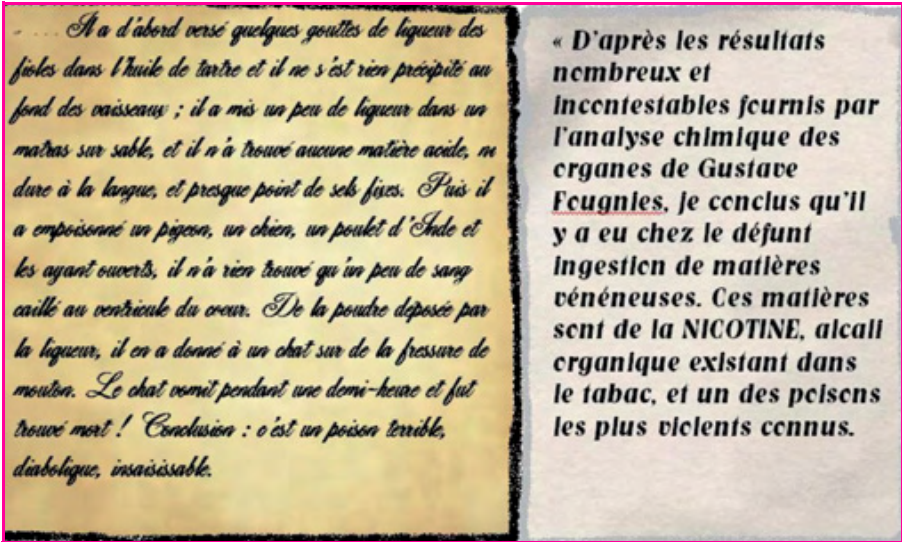


Figure 1 - À gauche : extrait du rapport d'expertise de Guy Simon en 1672, apothicaire chargé d'expertiser les substances retrouvées dans les fioles de Godin de Sainte-Croix. Ce rapport montre l'état rudimentaire des connaissances chimiques à cette époque [2] ; à droite : réponse du chimiste Stas faite lors du procès concernant l'empoisonnement de Gustave Fougnyes par les époux Bocarmé en 1851 [7].

d'empoisonnement semble pourtant moins présent au XVIII^e siècle, mais ressurgit en force au XIX^e siècle, le poison le plus utilisé étant toujours l'arsenic, décrit comme « poison des rois et roi des poisons ».

La recrudescence des crimes d'empoisonnement utilisant l'arsenic, toxique invisible, insipide et inodore, met les médecins en échec car ils sont dans l'incapacité de l'identifier lors d'une autopsie, à la différence du sublimé corrosif qui provoque des symptômes et lésions caractéristiques (lésions du tube digestif). La médecine, alors science des poisons, a besoin d'une science capable de mettre en évidence ce qui échappe à son œil expert et qu'elle ne peut pas identifier lors de l'examen des cadavres : la chimie s'impose et va alors acquérir une place considérable dans la détection des poisons.

Dès le début du XIX^e siècle, il y a une véritable éclosion de la toxicologie analytique grâce aux avancées de la chimie analytique. Un homme en est à l'origine : Mathieu Joseph Bonaventure Orfila (figure 2), médecin chimiste qui publie le

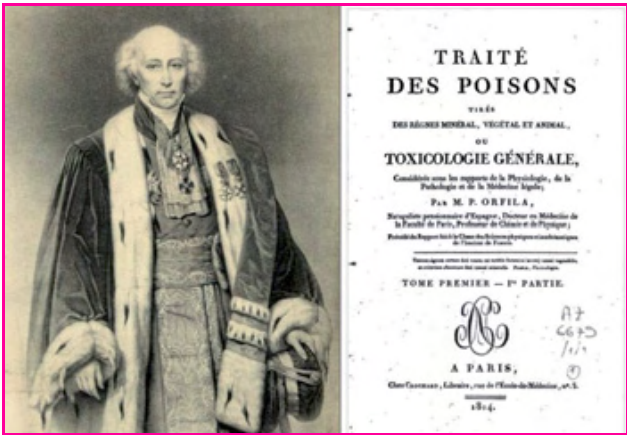


Figure 2 - Mathieu Joseph Bonaventure Orfila (1787-1853), pionnier de la toxicologie médico-légale. En 1814, il publie son « Traité des poisons », la principale œuvre de toxicologie de l'époque.

« *Traité des poisons* » en 1814 [3], principale œuvre de toxicologie à l'époque. Son mérite est de fonder son jugement sur la démonstration chimique de l'existence du poison dans le cadavre. C'est alors que naissent les prémisses des premières techniques toxicologiques. Orfila, qui est à la fois médecin et chimiste de formation, va créer une nouvelle science grâce à l'alliance de ces deux disciplines : la toxicologie. Il est le premier à appliquer la chimie à la médecine.

En 1826, il met en garde les empoisonneurs qu'ils seront démasqués par les techniques chimiques en écrivant : « *Révolté du crime odieux de l'homicide, le chimiste perfectionne les procédés propres à constater l'empoisonnement, afin de mettre le forfait dans tout son jour, et d'éclairer le magistrat qui doit punir le coupable* » [3].

La chimie va rapidement apporter son concours à la justice grâce à un chimiste anglais, James Marsh (1794-1846), qui développe le premier appareil capable de détecter l'arsenic à faible dose dans les prélèvements biologiques de cadavre [4]. En 1832, il est le premier à prouver un empoisonnement à l'arsenic grâce à « l'appareil de Marsh » (figure 3) lors d'un procès concernant une mort par empoisonnement en Angleterre. Orfila adopte rapidement l'appareil de Marsh pour détecter des traces d'arsenic dans le sang et écrit alors : « *désormais le crime sera poursuivi avec succès jusque dans son dernier refuge* » [5]. La chimie va ainsi participer au combat contre le crime et devenir désormais le principal pilier de la toxicologie.

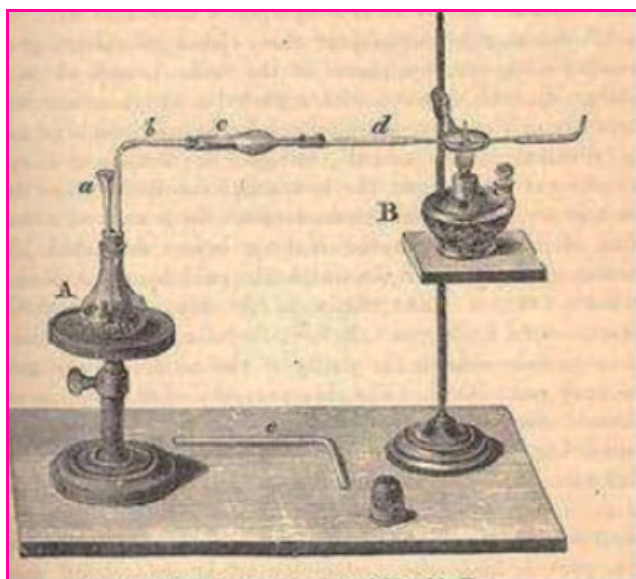


Figure 3 - Appareil de Marsh.

Principe de fonctionnement : c'est un appareil à hydrogène alimenté par du zinc et de l'acide sulfurique. En présence de substances arsenicales, il y a formation d'hydrogène arsénié (AsH_3), l'arsenic est alors libéré avec l'hydrogène et mis en évidence par action de la chaleur (décomposition à partir de 300°C) : $\text{AsH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{As}(\text{s}) + 3/2 \text{H}_2(\text{g})$. L'arsenic libéré se condense sous forme d'anneau métallique au-delà des parties chauffées d'un tube abducteur, la longueur du dépôt dépend de la quantité d'arsenic.

Un autre chimiste va avoir une grande importance dans l'histoire de la toxicologie : le belge Jean Servais Stas (1813-1891) qui va imaginer au cours d'une affaire judiciaire la méthode d'extraction des alcaloïdes* à laquelle son nom est resté attaché. Cette méthode est encore utilisée aujourd'hui, avec quelques modifications apportées par les chimistes Otto et Ogier [6]. Elle permet l'extraction de tous les toxiques organiques non volatils par une digestion alcool-tartrique

des viscères, suivie d'extractions étherées et chloroformique en milieu acide et alcalin. C'est au cours de l'affaire Bocarmé jugée à Mons en 1851 [7], que naît cette méthode : le chimiste a extrait et caractérisé la nicotine par ses propriétés physiques, chimiques et physiologiques. Le travail de Stas dans cette affaire a été reconnu comme un modèle de précision et le rapport qu'il livre alors aux autorités judiciaires démontre la formidable évolution des techniques d'analyse chimique (figure 1).

Dans la seconde moitié du XIX^e siècle, et tout au long du XX^e, les perfectionnements des techniques analytiques s'enchaînent et la chimie ne cesse de faire progresser l'analyse toxicologique. Il est impossible d'être exhaustif compte tenu du nombre impressionnant de techniques mises en place et du nombre d'ouvrages consacrés à la toxicologie et aux techniques de chimie analytique. Pour ne citer que quelques techniques importantes, vers 1840, Frésenius et Babo mettent en place les méthodes d'isolement des toxiques minéraux. En 1902, Denigès met au point la cyanoargentimétrie, ou méthode de Liebig-Denigès, qui permet le dosage de l'acide cyanhydrique. Il décrit aussi divers réactifs de laboratoire utiles pour l'analyse organique : le réactif méthylglyoxalique, le réactif au sulfate mercurique acide (avec la méthode chronométrique), le réactif hydrostrychnique de Malaquin-Denigès, le réactif sulfomolybdique, et la fameuse méthode de destruction nitrosulfurique [8]. Les ouvrages d'experts chimistes se succèdent également. Citons parmi eux le « *Traité de chimie toxicologique* », dont une 1^{ère} édition est rédigée en 1898 par Jules Ogier, directeur du laboratoire de toxicologie de la Préfecture de Police de Paris. Une seconde édition voit le jour 26 ans plus tard avec Émile Khon Abrest, directeur qui lui succède et écrit que désormais l'évolution des techniques permet de détecter un plus grand nombre de toxiques, car selon les statistiques du laboratoire de toxicologie en 1922, « *pour un sixième seulement des affaires l'analyse chimique n'a pas expliqué les causes de la mort* » [2].

Cette évolution est, dans la première moitié du XX^e siècle, essentiellement due à la mise en place de réactions chimiques de plus en plus spécifiques pour la caractérisation des substances organiques, des méthodes spectrométriques et des méthodes titrimétriques de dosage. La méthode de dosage de l'alcool par distillation de Cordebar en 1954 est la première méthode inscrite au *Journal Officiel* depuis 1955, et reste toujours une des deux méthodes officielles de dosage de l'alcoolémie malgré ses imperfections [9-10].

La fin du XX^e siècle marque une formidable avancée de la toxicologie analytique avec les méthodes chromatographiques, spectroscopiques et spectrométriques qui vont permettre au toxicologue de détecter des traces infimes de toxiques dans les prélèvements biologiques.

Les poisons du XX^e siècle, siècle des médicaments et de la chimie de synthèse

L'homme s'est depuis toujours tourné vers la nature pour soigner ses maux : il a extrait l'opium du pavot pour soulager la douleur et la digitaline contenue dans les feuilles de la digitale pour contrer l'insuffisance cardiaque. Toutefois, ce n'est qu'à la fin du XIX^e siècle qu'apparaît la chimie de synthèse à but thérapeutique. Dès 1885, l'acétophénétidine, antalgique* dont est dérivé le paracétamol, est le premier médicament de synthèse commercialisé. Un deuxième produit pharmaceutique important, mis sur le marché en 1897, est l'acide

acétylsalicylique (mis au point par Hoffmann), vendu sous le nom d'aspirine (« A » pour acétyl, « spir » pour acide de la spirée et « ine » pour désinence chimique), traitement antalgique efficace contre la fièvre et les douleurs rhumatismales.

De nos jours, plus de 20 000 substances toxiques, naturelles ou de synthèse, licites ou illicites, sont répertoriées. Toutes ces substances ne pouvant être développées de manière exhaustive, un choix a été fait pour la rédaction de cet article. Les psychotropes* occupent une place prépondérante en toxicologie médico-légale, représentant environ 90 % des médicaments retrouvés dans les cas d'intoxications volontaires [11]. Les benzodiazépines sont de très loin les psychotropes les plus souvent rencontrés et occupent à elles seules les principales missions d'un laboratoire de toxicologie médico-légale. Elles sont fréquemment identifiées dans le cadre d'intoxications aiguës (isolée ou polymédicamenteuse), de dépendance et toxicomanie, de troubles mnésiques et de réactions paradoxales. Elles sont donc présentes dans les situations de mort suspecte de manière directe ou indirecte, de soumission chimique, d'enfants chimiquement battus, de médecine du travail (perte de la vigilance) et lors des passages à l'acte criminel (par action désinhibitrice). Retraçons succinctement l'histoire mouvementée des benzodiazépines de 1958 à nos jours.

La découverte des benzodiazépines due au hasard et à la persévérance d'un chimiste

Jusqu'au milieu du XX^e siècle, le fonctionnement des neurotransmetteurs et des neuromédiateurs reste pratiquement inconnu, et si l'homme a réussi à soigner ses douleurs physiques, il ne sait pas encore guérir ses douleurs morales, hormis avec des substances telles que l'alcool et l'opium. C'est en 1950 que la chlorpromazine, premier psychotrope et prototype des neuroleptiques, est synthétisée dans les laboratoires Rhône-Poulenc, et est mise à la disposition des cliniciens l'année suivante. Les laboratoires se sont alors lancés dans la recherche d'autres molécules psychotropes. C'est dans ce contexte que les laboratoires Roche vont demander à Léo Sternbach, un chimiste belge exilé aux États-Unis, de travailler sur ce projet. Léo Sternbach travaille sur l'étude des quinazolines 3-oxyde, supposant ces dérivés doués d'action thérapeutique, mais aucune ne possède les effets recherchés. Randall, pharmacologue chez Roche-Nutley, poursuit son travail et s'aperçoit qu'une seule des molécules synthétisées par Sternbach possède des effets tout à fait inattendus (hypnotiques* et sédatifs) alors que toutes les autres sont pharmacologiquement inertes [12]. Sternbach découvre que cette molécule n'est pas une quinazoline 3-oxyde comme les autres mais qu'il s'agit d'une structure benzo (un cycle benzène)-diaz (deux atomes d'azote)-azépine (hétérocycle à sept chaînons). Il comprend plus tard que la formation de ce produit est due à l'action d'une amine primaire sur le précurseur et provoque une réaction différente et inattendue de l'hétérocycle. Le chlordiazépoxyde, chef de file des benzodiazépines, est ainsi synthétisé en 1958, et commercialisé par les laboratoires Roche en 1960 sous le nom de Librium® (« se sentir libre » en latin) (figure 4). Rapidement, en 1963, sera synthétisé le diazépam, molécule qui perd sa chaîne latérale et sa fonction N-oxyde : le Valium® est né (« être vaillant » en latin) [13]. Il va connaître un succès considérable, et c'est à ce jour encore le médicament le plus vendu au monde, plus que n'importe quel autre médicament dans l'histoire, atteignant le milliard de dollars de chiffre d'affaires entre 1963 et la fin des années 70.

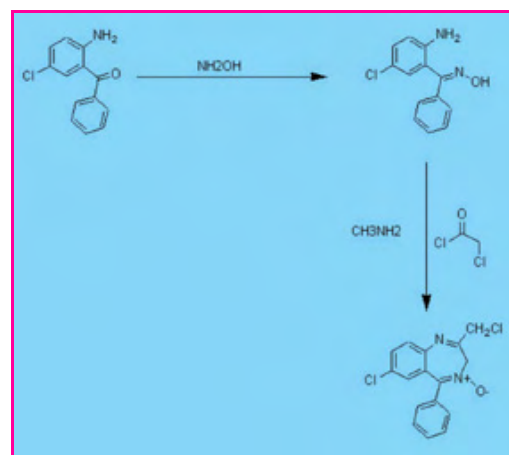


Figure 4 - Synthèse du chlordiazépoxyde.

L'action du chlorure d'acide chloracétique à de l'hydroxylamine mène à l'obtention d'un dérivé quinazoline, puis par action de la méthylamine on synthétise le 2-méthylamino-7 chloro 5-phényl-3H 1,4 benzodiazépine (chlordiazépoxyde).

Le Valium® fait l'objet de campagnes de publicité comme un produit de consommation courante ; il fut d'ailleurs popularisé par un tube des Rolling Stones en 1966 : « *Mothers Little Helper* ». Les benzodiazépines marquent un tournant dans la prise en charge des états anxieux et phobiques comme étant une référence. L'engouement pour le Valium® va provoquer une véritable crise dans les années 1970 atteignant toutes les classes de la population, les femmes au foyer étant particulièrement visées. Toutes les benzodiazépines ont une action sédatrice, anxiolytique*, myorelaxante* et anticonvulsivante*. Ces molécules ont un grand avantage en thérapeutique car elles présentent beaucoup moins d'effets secondaires que les barbituriques (induction d'une dépendance, avec syndrome de sevrage et phénomène d'accoutumance, interactions médicamenteuses nombreuses et dangereuses ; le surdosage entraîne un coma et une détresse respiratoire pouvant aboutir à la mort).

La relation entre la structure chimique des benzodiazépines et leur activité [11]

Les benzodiazépines ont une importante analogie structurale et rapidement les chimistes découvrent que cette structure permet de nombreuses substitutions et permutations, et qu'il existe une relation entre la structure chimique et l'activité des différentes benzodiazépines : les diverses substitutions sur les cycles A, B et C et l'introduction de cycles supplémentaires (figure 5) permettent de moduler l'activité des benzodiazépines.

Toutes les benzodiazépines sont substituées en 7, cette position est la plus favorable à leur activité. Plus le substituant est électro-négatif, plus la molécule est douée de propriétés hypnotiques. La substitution d'un hydrogène par un chlore ou un brome (exemple : le bromazépam) confère à la benzodiazépine une activité anxiolytique plus puissante. De ce fait, la substitution en 7 du cycle benzénique conditionne la puissance et la nature de l'activité des benzodiazépines. L'alkylation de l'azote en 1 augmente l'activité hypnotique, anxiolytique, anticonvulsivante ou myorelaxante selon la molécule. L'adjonction de cycles supplémentaires est à l'origine de l'apparition des benzodiazépines de seconde génération douées de propriétés hypnotiques, les triazolo-benzodiazépines (estazolam : Nuctalon® et triazolam : Halcion®) et les imidazo-benzodiazépines (loprazolam : Havlane®). Un

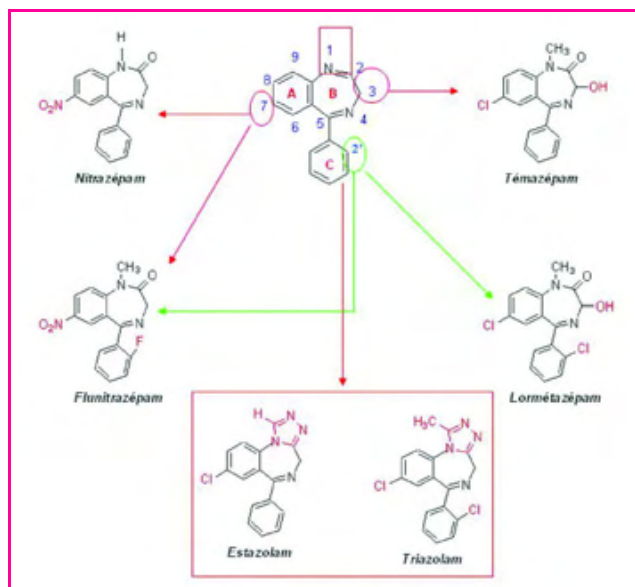


Figure 5 - Exemple de métabolisme de quelques benzodiazépines.

cycle benzénique ou un hétérocycle est indispensable à l'activité de la molécule ; plus le substituant en 2' (ortho) est électroattracteur, plus le pouvoir hypnotique de la molécule est important. La substitution d'un hydrogène par un fluor sur le cycle benzodiazépine confère aux benzodiazépines une activité hypnotique prépondérante (flunitrazépam : Rohypnol®).

Métabolisme des benzodiazépines [11]

Dans le sang, les benzodiazépines se lient massivement aux protéines plasmatiques (environ 80 %). Elles sont distribuées dans tous les tissus, principalement dans le foie et dans le système nerveux central. Elles traversent également la barrière placentaire. L'élimination se fait de façon quasi exclusive par biotransformation hépatique puis excrétion urinaire. Les modifications métaboliques principales concernent l'élimination des substituants sur le cycle B (désalkylation oxydative en 1), l'hydroxylation en 3 et une conjugaison essentiellement à l'acide glucuronique qui inactivent les molécules. Certaines molécules sont transformées en métabolites actifs (nordazépam, oxazépam, témazépam), c'est le cas du prazépam, du clorazépate, du chlordiazépoxide et du diazépam (figure 6). Ces métabolites participent à l'effet thérapeutique de la substance mère surtout lorsque la quantité formée est importante et quand l'élimination est relativement lente. En revanche, les composés conjugués sont inactifs.

C'est cette particularité à se transformer en métabolites actifs (cas du diazépam), et de ce fait à provoquer des effets cumulatifs, qui a poussé les laboratoires pharmaceutiques à synthétiser de nouvelles substances qui n'en auraient pas. Dans cette optique, les laboratoires synthétisent des molécules N-déméthylées et porteuses d'une fonction alcool (par exemple l'oxazépam : Seresta®), qui vont être rapidement glucuroconjuguées dans le foie, facilitant l'élimination dans les urines.

On dénombre actuellement en France vingt-deux benzodiazépines disposant d'une AMM (autorisation de mise sur le marché), notre pays détenant par ailleurs le record mondial de prescriptions de cette classe de psychotropes. Les benzodiazépines sont inscrites sur la liste IV des substances

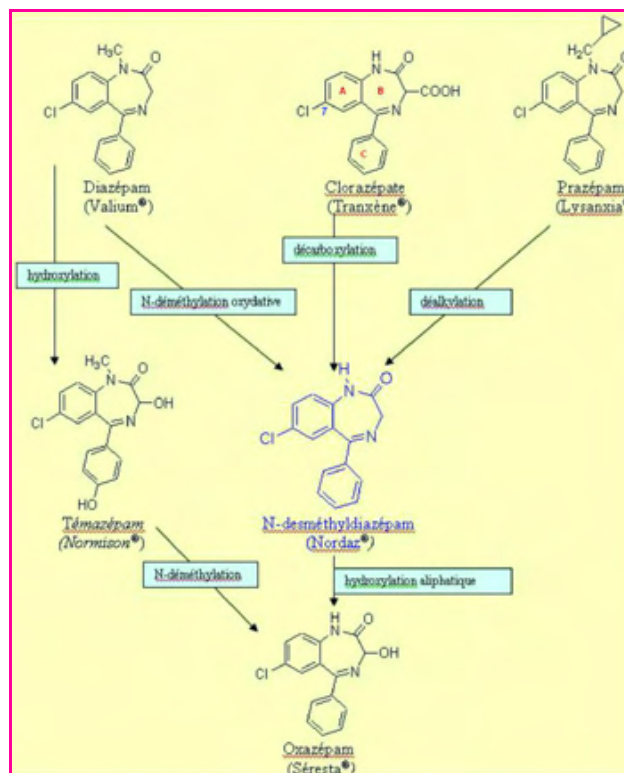


Figure 6 - Relation structure/activité des benzodiazépines, quelques substitutions possibles sur la structure de base.

psychotropes et placées sous contrôle international [14]. Elles ne peuvent donc être délivrées que sur prescription médicale. Cependant, il reste très facile de s'en faire prescrire du fait de leur efficacité reconnue, de leurs propriétés pharmacologiques, d'une réputation de faible toxicité lorsqu'elles sont utilisées seules et d'un faible coût.

Dégradation, transformation et redistribution post mortem des benzodiazépines [15]

Lors des expertises toxicologiques concernant la recherche des causes de la mort, il s'agit pour l'expert toxicologue de déterminer si la concentration qu'il mesure dans le sang de la victime correspond à la teneur réelle au moment du décès. En effet, les concentrations des benzodiazépines, comme pour de nombreux autres toxiques, peuvent subir des variations dues à des processus de dégradation, de redistribution et de transformation *post mortem*. À titre d'exemple, si l'on considère le métabolisme des nitrobenzodiazépines (clonazépam, flunitrazépam et nitrazépam) (figure 7), toutes ces substances se dégradent en métabolite 7-amino correspondant. Jusque là, le mécanisme étant connu, cela peut paraître simple car la présence d'une quantité de métabolites plus importante que la substance mère signifierait que le produit a été administré plusieurs heures avant, et n'est pas directement responsable de la mort. Cependant, une telle interprétation négligerait la dégradation de ces molécules dans les prélèvements autopsiques et leur transformation *post mortem* qui peuvent induire en erreur l'interprétation du toxicologue. En effet, pour ces molécules, il y a une diminution de la concentration de la molécule mère entre le sang prélevé lors du décès et celui du prélèvement autopsique : les nitrobenzodiazépines se transformeraient

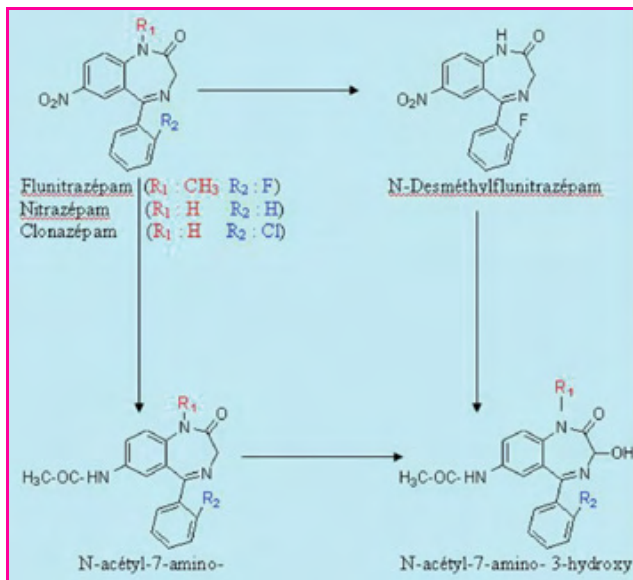


Figure 7 - Métabolisme des nitrobenzodiazépines.

en métabolite 7-amino correspondant pendant l'intervalle *post mortem* (entre le décès et le prélèvement des échantillons lors de l'autopsie). De plus, les nitrobenzodiazépines sont des molécules très instables dans les échantillons d'autopsie. Il a été observé par certains auteurs une disparition presque totale du flunitrazépam en un jour si l'échantillon est conservé à température ambiante. Cette dégradation est due à des bactéries réductrices présentes dans le prélèvement qui provoquent une transformation des nitrobenzodiazépines en métabolite 7-amino correspondant. Cette réaction bactérienne peut être inhibée en congelant de suite le prélèvement.

En somme, pour s'assurer le maximum de fiabilité, il est indispensable d'effectuer un prélèvement de sang périphérique rapidement après le décès, de conserver les prélèvements à - 20 °C et de les analyser très rapidement. Or il est difficile pour le toxicologue de maîtriser toute cette chaîne car souvent la victime ne va pas être retrouvée immédiatement, mais plusieurs heures, voire quelques jours après son décès.

Benzodiazépines et intoxications médicamenteuses

Les benzodiazépines sont en France la première cause d'intoxication aiguë chez l'adulte. Au sein du laboratoire de toxicologie de Paris (Institut National de Police Scientifique), les benzodiazépines sont toujours fréquemment détectées dans les expertises réalisées dans le cadre de mort suspecte (art. 74 du code de procédure pénale). Entre 2006 et 2008,

elles ont été détectées dans 32 % des affaires de mort suspecte, le bromazépam (figure 8) étant la molécule la plus fréquemment rencontrée (7 % des cas à dose toxique).

La mort est rarement due à l'action d'une benzodiazépine seule et est le plus souvent provoquée par l'association de la benzodiazépine avec l'alcool ou d'autres médicaments

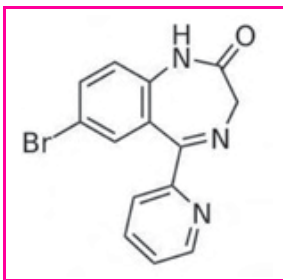


Figure 8 - Le bromazépam.

(figure 9). Notre propre expérience de 1997 à 2008 nous a conduits à détecter le bromazépam dans 122 décès médico-légaux. Il n'était jamais seul et des teneurs toxiques nettement supérieures aux fourchettes thérapeutiques (> 200 ng/mL) ont été trouvées dans seulement 38 cas dont 14 entre 1,2 et 5,9 µg/mL. Dans les 84 autres cas, les concentrations étaient thérapeutiques.

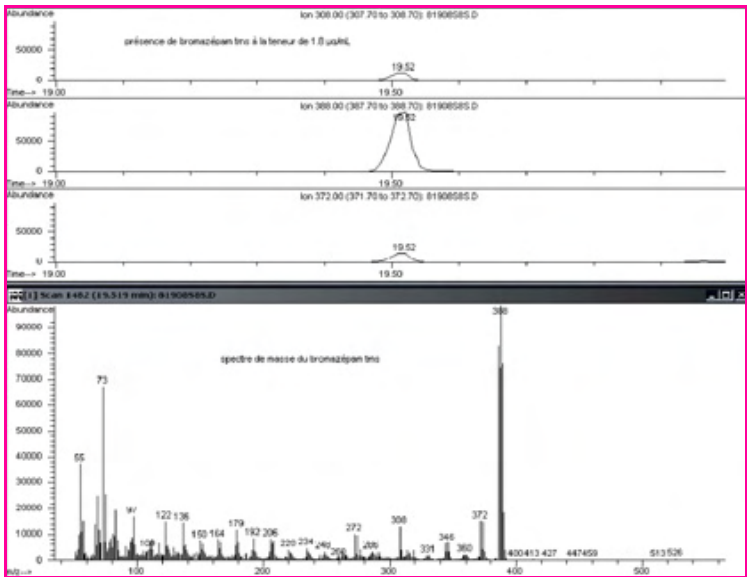


Figure 9 - Chromatogramme (CPG/SM) et spectre de masse d'un extrait sanguin prélevé chez une femme de 47 ans décédée d'une intoxication aiguë au bromazépam associée à une alcoolémie de 1,8 g/L.

Les techniques chromatographiques actuelles telles que la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, ou la chromatographie liquide haute performance couplée à un détecteur à barrettes de diodes ou à la spectrométrie de masse, ne posent aucun problème pour identifier des intoxications aux benzodiazépines.

Benzodiazépines, réactions paradoxales et passage à l'acte criminel [16]

Les benzodiazépines sont connues pour leur potentiel désinhibiteur et favorisant des réactions paradoxales avec survenue d'états d'excitation, d'irritabilité, d'agressivité extrême pouvant entraîner un passage vers un acte criminel. Ces épisodes s'accompagnent souvent d'une amnésie antérograde* totale ou quasi totale. Si certaines molécules sont plus fréquemment concernées (flunitrazépam, clonazépate, diazépam ou alprazolam), toutes peuvent présenter cette potentialité en fonction de leurs propriétés pharmacologiques, des produits associés et du contexte psychologique. Elles peuvent à la fois causer ou aggraver la dépression d'un patient dépressif possiblement en réduisant la production cérébrale des neurotransmetteurs tels que la sérotonine et la norépinéphrine.

Pour exemple, une affaire judiciaire en 2006 nous a amené à analyser le prélèvement sanguin d'un homme qui avait tué un ami suite à un coup de folie qu'il n'a pas su expliquer lors de son procès ; de plus il n'avait aucun souvenir du meurtre qu'il avait commis. L'examen toxicologique sur le prélèvement sanguin du coupable mis en cause réalisé deux heures après les faits a révélé la présence d'éthanol (2,5 g/L), de diazépam (1,6 µg/mL), de nordazépam (0,75 µg/mL) et d'oxazépam (0,03 µg/mL).

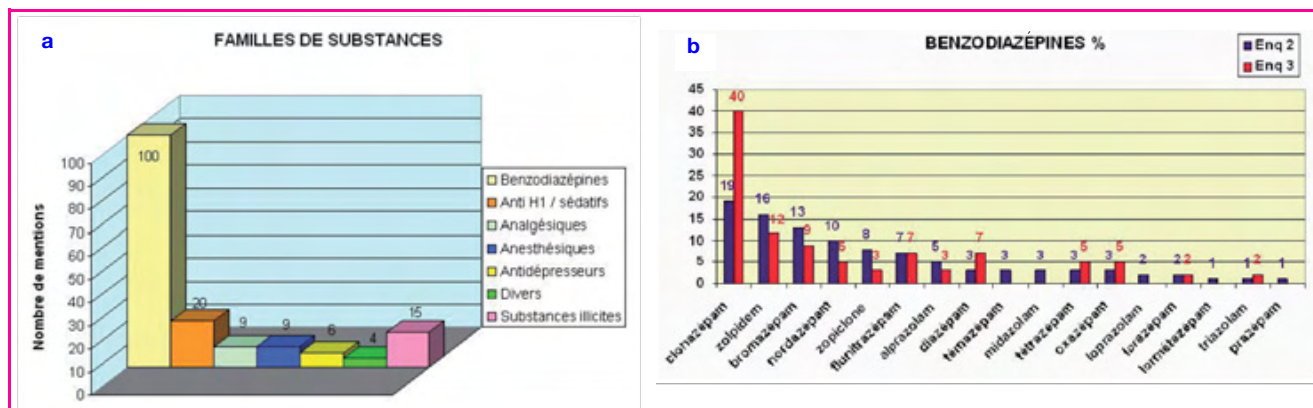


Figure 10 - CEIP de Paris, Résultats de l'enquête sur la soumission chimique 2003-2005 (a) et 2007 (b), Agence Française de Sécurité Sanitaire des Produits de Santé.

Pour l'enquête (a), on dénombre 100 mentions d'identification de benzodiazépines chez 82 victimes [17].

Pour l'enquête (b), comme en 2006 (« enquête 2 »), les benzodiazépines sont les substances les plus souvent identifiées, avec une prédominance pour le clonazépam [18].

Benzodiazépines et soumission chimique

La soumission chimique, agression en nette croissance ces dernières années, peut être considérée comme le crime d'empoisonnement du XXI^e siècle car il relève souvent de la cour d'assises.

Le terme de « soumission chimique » apparaît en 1983 et se définit comme « l'administration à des fins criminelles ou délictuelles d'un ou de plusieurs produits psychoactifs à l'insu de la victime ou sous la menace. » Les substances recherchées par l'agresseur doivent être douées de propriétés sédatives, être solubles, à demi-vie courte et facilement accessibles. La soumission chimique fait intervenir l'agresseur, la victime et la substance psychoactive. L'agresseur peut éventuellement créer un environnement psychologique favorable à son acte. Sous l'effet chimique, les différentes capacités cognitives de la victime (sa mémoire, ses capacités d'éveil, d'attention et de réponse à une agression) vont être perturbées. Le GHB (acide gamma hydroxy butyrique ou acide 4-hydroxybutanoïque), communément appelé « drogue du viol », est la substance la plus souvent associée à la soumission chimique selon les médias. Cependant, les analyses toxicologiques médico-légales montrent qu'en fait ces agressions sexuelles ne sont liées que très rarement à l'utilisation du GHB. En effet, les benzodiazépines sont les substances les plus fréquemment rencontrées dans les cas de soumission chimique [17] (figure 10a), car elles possèdent des effets prisés chez les agresseurs : elles ont une action rapide et à faible dose, sont inodores et incolores, et de plus elles provoquent amnésie antérograde, sédation et effet hypnotique. Par ailleurs, ces molécules, contrairement au GHB, n'étant pas classées comme stupéfiants, il n'est pas interdit de se déplacer en leur possession et il est très facile de s'en faire prescrire ou d'en trouver dans son entourage. Le clonazépam (principe actif de la spécialité Rivotril®) est la substance la plus fréquemment identifiée dans les cas de soumission chimique [18] (figure 10b). Ceci peut être dû au fait que cette benzodiazépine existe sous forme buvable ou qu'elle se dégrade rapidement comme toutes les nitrobenzodiazépines.

Dans les cas de soumission chimique aux benzodiazépines, le toxicologue va se trouver confronté à divers problèmes : d'une part les victimes portent souvent plainte longtemps après les faits (plusieurs jours, voire plusieurs mois

dans certains cas) et la substance a disparu des prélèvements biologiques tels que le sang ou l'urine ; d'autre part les analyses médico-légales sur le sang et l'urine sont dans l'impossibilité de faire clairement la part entre les produits ajoutés subrepticement aux boissons et l'utilisation délibérée ou sur prescription de benzodiazépines.

Afin de résoudre ce problème, l'expert a recours à une autre matrice biologique : le cheveu. En effet, l'analyse des cheveux pourra d'une part différencier une utilisation à long terme d'une ingestion unique, et permettra d'autre part de révéler la présence d'une substance plusieurs mois après les faits.

Ces dernières années, les cheveux sont devenus une matrice biologique d'un intérêt majeur dans l'expertise toxicologique [19]. La présence des xénobiotiques* s'y expliquerait par une diffusion interne des substances du sang vers les cellules en croissance des bulbes et une diffusion externe à partir des sécrétions sébacées [20]. Les toxiques vont se trouver piégés dans les cellules en croissance et avancer le long du cheveu au fur et à mesure de sa croissance (figure 11). Le cheveu présente plusieurs intérêts pour le toxicologue : ce milieu est reconnu par la justice, le prélèvement est non invasif et un deuxième prélèvement est toujours possible. Il permet de détecter des substances longtemps après les faits et de distinguer une exposition unique d'une exposition chronique. L'analyse des cheveux est également utilisée pour la restitution du permis de conduire dans le cadre de la criminalité routière.

Il est cependant nécessaire que le laboratoire de toxicologie soit équipé de techniques ultraperformantes et très sensibles, telles que la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (CPG/SM/SM) ou la chromatographie liquide haute performance

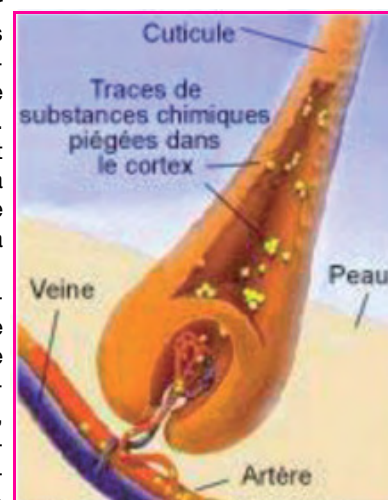


Figure 11 - Incorporation des xénobiotiques dans le cheveu. © 2008 Psychomedics Corporation.

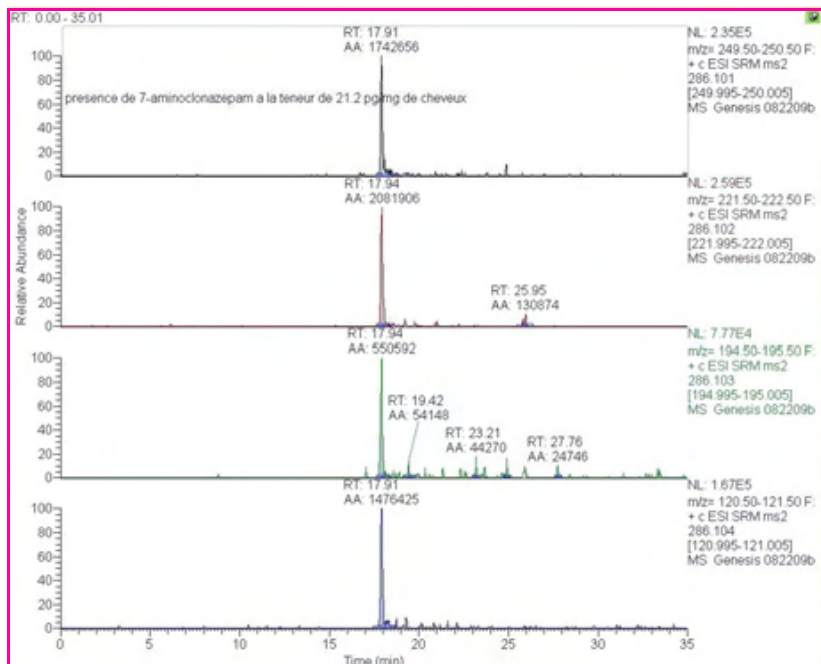


Figure 12 - Chromatogramme d'un extrait capillaire d'une jeune femme de 18 ans victime de violence sexuelle. Le 7-aminoclonazépam a été identifié sur un seul segment correspondant à la date des faits.

couplée à la spectrométrie de masse en tandem (CLHP/SM/SM) [21], car il s'agit dans ce cas de détecter des picogrammes de substances par milligramme de cheveux (figure 12).

Une autre difficulté que l'on peut considérer dans le cadre de la soumission chimique concerne le GHB qui pose des problèmes car c'est une substance endogène, c'est-à-dire naturellement présente dans l'organisme, et qui disparaît très vite des prélèvements sanguins et urinaires pour atteindre des taux physiologiques au bout de 4-5 heures. Dans ce cas, il n'est donc plus question de chercher à descendre très bas en quantification, mais de pouvoir contrer les criminels en détectant ces substances qui se dégradent rapidement : se fixer des seuils endogènes (cependant, il n'existe pas encore de consensus parfait sur ce point dans la communauté des experts toxicologues), et trouver de nouvelles techniques. Récemment, de nouvelles études ont montré la possibilité de distinguer le GHB endogène du GHB exogène par une mesure du rapport isotopique $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ par une technique de spectrométrie de masse de rapport isotopique couplée à la chromatographie gazeuse (CPG/IRMS) [22], technique encore inexistante dans la plupart des laboratoires de toxicologie. Ce couplage offre une belle perspective d'avenir.

Actuellement, l'expert toxicologue doit être en mesure de pouvoir détecter à des doses infimes, une multitude de substances potentiellement toxiques. Plus que jamais la citation de Paracelse s'applique car toutes les substances, qu'elles soient licites ou illicites, naturelles ou de synthèse, peuvent être la cause directe ou indirecte des intoxications. Les intoxications actuelles sont complexes, bien loin des simples arsenic et cyanure, et il faut tenir compte d'interactions, d'effets paradoxaux, de dégradation, de redistribution *post mortem*, de dose, le tout avec des substances ayant des propriétés physico-chimiques très différentes. Le toxicologue doit plus que jamais avoir des connaissances multidisciplinaires en chimie, biochimie, pharmacologie,

pharmacocinétique et médecine légale et être équipé de techniques analytiques extrêmement sophistiquées.

Les techniques d'analyse actuelles indispensables en toxicologie médico-légale

Actuellement, l'expert toxicologue doit disposer d'un parc analytique performant afin de détecter toutes les molécules impliquées dans les affaires judiciaires. Pour être le plus exhaustif possible dans ses analyses, les techniques analytiques suivantes sont requises :

- chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec introduction par espace de tête (ETS/CPG/SM) pour les substances volatiles comme certains anesthésiques volatils, l'hydrate de chloral ;
- chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM) pour les stupéfiants ou les médicaments dans le sang et les urines ;
- chromatographie en phase liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse (CLHP/SM) pour les hypnotiques comme le zolpidem, la zopiclone et les benzodiazépines ou le LSD dans le sang et les urines ;
- chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (CPG/SM/SM) pour le GHB et les cannabinoïdes dans les cheveux ;
- chromatographie en phase liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem (CLHP/SM/SM) pour les analyses de psychotropes dans les cheveux, le sang et les urines lorsque le prélèvement est tardif ;
- plasma à couplage inductif couplé à la spectrométrie de masse (ICP/SM) pour l'analyse rapide de la quasi totalité des éléments du tableau périodique (dont les plus toxiques : thallium, arsenic, lithium, mercure...) avec des limites de détection extrêmement faibles.

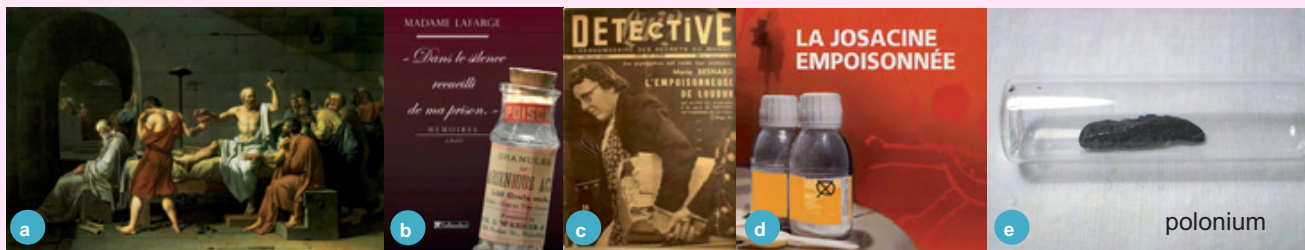
Conclusion

Dans les années 1950, on mesurait des milligrammes de toxiques dans les prélèvements biologiques ; puis grâce aux prouesses technologiques de la chimie analytique, on est progressivement descendu du microgramme au nanogramme puis au picogramme en pratique presque courante. Les progrès de la chimie analytique ont grandement profité depuis une vingtaine d'années à la toxicologie médico-légale, à la fois dans le cadre de la recherche des causes de la mort et dans celui très délicat de la soumission chimique.

En 1925, Edmond Locard, alors chef du Laboratoire de police technique de Lyon, précisait : « Vers 1840, on empoisonnait encore beaucoup. De nos jours, ce crime est beaucoup plus rare. Peut-être faut-il admettre que les progrès de la toxicologie en sont la cause, mais c'est une mode qui a passé quitte à revenir » [23]. Nous pouvons constater qu'il était bien avisé car effectivement ce crime revient, certes sous une autre forme (voir encadré), mais la soumission chimique peut véritablement être considérée comme le crime d'empoisonnement moderne et elle pousse l'expert toxicologue à s'équiper de technologies ultrasensibles afin de rechercher l'indétectable [24].

Quelques empoisonnements et empoisonneurs célèbres

- 399 avant J.-C. :** Socrate condamné à mort a bu une décoction à base de ciguë (a)
- 1450 :** Agnès Sorel meurt d'un empoisonnement au mercure
- 1666 :** La marquise de Brinvilliers empoisonne son père, ses frères et sa sœur (vraisemblablement à la poudre de Succession : mélange d'arsenic et de sublimé corrosif)
- 1672-1680 :** Catherine Deshayes, dite La Voisin, est mêlée à l'affaire des poisons. Elle aurait agi pour le compte de Mme de Montespan
- 1840 :** Marie Lafarge est accusée d'avoir empoisonné son époux à l'arsenic. Condamnée en 1840 aux travaux forcés à perpétuité, elle fut libérée mais cette affaire demeure une énigme judiciaire (b)
- 1851 :** Hélène Jegado est condamnée à mort à Rennes pour trois meurtres et trois tentatives. Elle était soupçonnée de 36 empoisonnements à l'arsenic
- 1902 :** Mort d'Émile Zola, intoxiqué au monoxyde de carbone. Accident ou meurtre ? Sa mort n'a cessé de soulever des controverses
- 1916 :** Empoisonnement raté de Raspoutine, le cyanure avait été incorporé dans une pâte à gâteau qui fut cuite : la chaleur entraîna une réaction chimique de complexation entre le cyanure et le sucre qui le rendit inactif pendant quelques temps et ralentit fortement son effet
- 1949 :** Marie Besnard, surnommée « La bonne dame de Loudun », est accusée d'avoir empoisonné douze personnes à l'arsenic dans un but purement successoral et financier (c)
- 1954 :** Alan Mathison Turing, mathématicien britannique, meurt empoisonné en mangeant une pomme au cyanure (suicide)
- 1978 :** Georgi Markov, dissident bulgare, meurt à Londres victime de la technique du « parapluie bulgare » : une intoxication à la ricine
- 1994 :** « L'affaire de la Josacine empoisonnée » : empoisonnement au cyanure d'Émilie Tanay, 8 ans (d)
- 2003 :** Premier procès mettant en cause le GHB ou « drogue du viol » au tribunal correctionnel de Bobigny
- 2004 :** Munir Said Thalib, défenseur indonésien des droits de l'homme, meurt d'une intoxication à l'arsenic
- 2004 :** Viktor Iouchtchenko, futur président de la République d'Ukraine, est victime d'un empoisonnement à la dioxine pendant les élections présidentielles
- 2006 :** Alexandre Litvinenko, ex-espion russe émigré en Angleterre, meurt d'un empoisonnement au polonium 210 (e)



Références

- [1] Fleury J., *L'affaire des poisons de 1679-1682 à l'origine de la réglementation relative aux substances vénéneuses*, Histoire de la pharmacie - Paris XI, **2005** (téléchargeable librement sur www.ordre.pharmaciens.fr/upload/Syntheses/185.pdf).
- [2] Ogier J., Kohn Abrest E., *Traité de chimie toxicologique*, 2^e éd., Gaston Doin, Paris, **1924**.
- [3] Orfila M., *Traité des poisons tirés des règnes minéral, végétal et animal ou toxicologie générale considérée sous les rapports de la physiologie, de la pathologie et de la médecine générale*, Crochard, Paris, **1814**.
- [4] Marsh J., Account of a method of separating small quantities of arsenic from substances with which it may be mixed, *The Edinburgh Philosophical Journal*, **1836**, 21, p. 229.
- [5] Orfila M., *Mémoires sur l'empoisonnement*, Crochard, Paris, **1840**, p. 375-567.
- [6] Khon Abrest E., *Précis de toxicologie*, Gaston Doin, Paris, **1948**, p. 293-304.
- [7] Haquin R., Stéphane P., *Les grands dossiers criminels en Belgique*, Éditions Racine, **2005**.
- [8] Devaux G., Georges Denigès (1859-1951). Quelques aspects de son œuvre en chimie analytique, *RHP*, **2002**, L, 336, p. 717-72.
- [9] Beljean-Leymarie M., Dubost J.-P., Galliot-Guilley M., *Chimie analytique - Chimie des solutions*, **2006**, Masson, p. 90.
- [10] Ricordel I., Pailler P.M., Baquet C., Warnet J.M., Le point analytique en matière d'alcoolémie, *Bulletin de la Société Française d'Alcoolologie*, **1990**, 12(3), p. 114.
- [11] Tracqui A., Ludes B., Médicaments psychotropes, in *Pharmacologie médico-légale*, P. Kintz (ed.), Elsevier, **1998**, p. 234-241.
- [12] Sternbach L., The benzodiazepine story, *J. Med. Chem.*, **1979**, 22, p. 1.
- [13] Depovere P., *La fabuleuse histoire des bâtisseurs de la chimie moderne*, De Boeck Université, **2008**, p. 81-83.
- [14] *Liste des substances psychotropes placées sous contrôle international*, 23^e éd., Organe International de Contrôle des Stupéfiants, **2003**, www.incb.org
- [15] Pépin G., Dubourvieux N., Gaillard Y., Difficulté d'interprétation des taux des benzodiazépines et molécules apparentées dans le sang de cadavre prélevé à l'autopsie : étude de leur dégradation *in vitro* après conservation pendant 6 mois à différentes températures, *Journal de Médecine Légale Droit Médical*, **1998**, 41(5), p. 341.
- [16] Michel L., Lang J.-P., Benzodiazépines et passage à l'acte criminel, *L'encéphale*, **2003**, 29(6), p. 479.
- [17] *Soumission chimique - Résultats de l'enquête nationale 2003-2005*, Centre d'Évaluation et d'Information sur la Pharmacodépendance de Paris - Agence Française de Sécurité Sanitaire des Produits de Santé, juin **2005**.
- [18] *Soumission chimique - Résultats de l'enquête nationale 2007*, Centre d'Évaluation et d'Information sur la Pharmacodépendance de Paris - Agence Française de Sécurité Sanitaire des Produits de Santé, nov. **2008**.
- [19] Kintz P., Villain M., Cirimele V., Hair and drug-facilitated crimes, *Bulletin of the International Association of Forensic Toxicologists (TIAFT)*, **2005**, XXXV(2), p. 42.
- [20] Cirimele V., Incorporation des xénobiotiques dans les cheveux, *Revue Françaises des Laboratoires*, **1996**, 282, p. 31.
- [21] Villain M., Cirimele V., Kintz P., Soumission chimique. Recherche de benzodiazépines et hypnotiques dans les cheveux par LC-MS/MS, *Annales de Toxicologie Analytique*, **2005**, XVII(1), p. 33.
- [22] Saudan C., Augsburg M., Mangin P., Sauguy M., Carbon isotopic ratio analysis by GC/C/IRMS for the detection of gamma-hydroxybutyric acid (GHB) administration to humans, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2007**, 21, p. 3956.
- [23] Locard E., *Le crime et les criminels*, La Renaissance du Livre, Paris, **1925**, p. 234-238.
- [24] Kintz P., Soumission chimique, à la recherche de l'indélectable, *Spectra Biologie*, **2006**, 156, p. 42.



N. Milan

Nathalie Milan (auteur correspondant) est chef de la section toxicologie et **Erica Disa** est ingénieur en toxicologie au Laboratoire de Toxicologie de Paris de l'INPS*.



E. Disa

* Laboratoire de Toxicologie de Paris, Institut National de Police Scientifique, 2 place Mazas, F-75012 Paris.
Courriels : nathalie.milan@interieur.gouv.fr,
ericka.disa@interieur.gouv.fr

Cannabis et risques accidentels routiers

La police scientifique dépiste les conduites addictives

Bernard Marc, Christine Fuché, Alain Gond, Johan Leclerc et Chakib Riad

Résumé Depuis les années 1990, l'altération des performances des conducteurs sous l'influence de stupéfiants et dans les accidents de la route est bien établie. Une étude en 2007 dans l'Oise a permis d'évaluer la prévalence du delta(9)-tétrahydrocannabinol (THC) chez 99 conducteurs suspects de conduite sous l'influence des stupéfiants (CSI). Sur 84 prélèvements sanguins analysés (GC/SM), 76 (soit 90,4 %) étaient positifs pour les composants actifs du THC avec une concentration moyenne de 6,29 ng/mL pour le THC et de 2,48 ng/mL pour le 11-OH THC. Une seconde étude a porté sur l'analyse par GC/MS de 160 échantillons sanguins collectés en 2007 et 2008 chez des conducteurs suspects de CSI, avec quantification du cannabidiol. Pour une concentration sanguine moyenne de 4,64 ng/mL pour le THC et de 2,46 ng/mL pour le 11-OH THC, celle du cannabidiol était de 3,33 ng/mL. La différence des concentrations sanguines élevées de THC et du cannabidiol atteste de l'utilisation de « skunk ». Ces résultats permettent de comprendre les effets constatés chez les utilisateurs de cannabis dont témoignent les conséquences médico-légales actuellement observées.

Mots-clés **THC, cannabidiol, GC/SM, conduite sous influence, accidents routiers, médecine légale d'urgence, toxicologie analytique.**

Abstract **Police forensic scientists depist drivers addictive behaviours**
Mainly since 1990's, the role of drug in driver impairment and motor vehicle crashes has been established. A study in 2007 in Oise department allowed to estimate delta(9)-tetrahydrocannabinol (THC) prevalence in 99 drivers suspected of driving under the influence of drug (DUID). Among 84 records analyzed (GC/MS), 76 (90.4%) were found positive for active THC components. Median blood level by GC/MS was 6.29 ng/mL for THC and 2.48 ng/mL for 11-OH THC. A second study analyzed by GC/MS 160 blood samples collected in 2007 and 2008 from drivers suspected of DUID with cannabidiol dosage. When median blood level was 4.64 ng/mL for THC and 2.46 ng/mL for 11-OH-THC, median cannabidiol blood level was 3.33 ng/mL. Discrepancies between high THC and cannabidiol blood concentrations indicate « skunk » use. Cannabidiol dosage helps to understand clinical effects observed in cannabis users and assessed by forensic consequences currently observed.

Keywords **THC, cannabidiol, GC/MS, driving under influence, road accidents, emergency forensic unit, analytical toxicology.**

L'implication des stupéfiants dans le risque accidentel routier a éveillé l'attention de bon nombre d'équipes de toxicologues dans le monde entier, en particulier au milieu des années 1990 [1-3]. En 1996, en Seine-Saint-Denis, 63 conducteurs accidentés ou décédés, âgés de 18 à 34 ans, avaient été prélevés par les Urgences médico-judiciaires du CHU Jean Verdier (Bondy, 93). Dans cette tranche d'âge à risque, le dépistage urinaire s'était révélé positif au cannabis dans 36,5 % des cas, aux opiacés dans 7,9 % et à la cocaïne dans 12,7 %, avec une consommation de deux stupéfiants dans 24 % des cas, et d'alcool et de cannabis dans 17,5 % [3]. Néanmoins, l'affirmation du risque routier lié aux stupéfiants et particulièrement au cannabis ne reposait pas encore sur des données statistiques suffisantes, mais les résultats des expériences étaient convergents.

En France, en 2001, l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (Inserm) a dirigé des travaux sur le cannabis et ses effets sur le comportement et la santé [4]. Ces travaux ont précédé de peu tout le cadre législatif qui

s'est mis en place réellement à partir de 2001. Dans le cadre de mesures pour la sécurité routière, le décret d'application du 27 août 2001 a permis d'appliquer les mesures de la loi du 18 juin 1999 et a initié le dépistage systématique des conducteurs impliqués dans un accident mortel ou ayant provoqué des dommages corporels pour rechercher la présence et le dosage des stupéfiants [5].

En 2003, vu l'importance du phénomène constaté, l'Assemblée nationale a voté une loi réprimant la conduite sous l'emprise de stupéfiants : la loi n° 2003-87 du 3 février 2003 relative à la conduite sous l'influence de substances de plantes classées comme stupéfiants a été traduite dans l'article L. 235-1 du code de la route, immédiatement consolidée par le décret n° 2003-293 du 31 mars 2003 relatif à la Sécurité routière et modifiant le code de procédure pénale et le code de la route [6-7].

À cette période, les dépistages urinaires réalisés à la demande des officiers ou agents de police judiciaire sur « toute personne impliquée dans un accident de la circulation lorsqu'il y a eu mort ou dommage corporel ou sur toute

personne auteur présumé d'une infraction susceptible d'entraîner la suspension du permis de conduire ou relative à la vitesse, au port du casque ou au port de la ceinture de sécurité », selon les termes de l'article L. 235-2 du code de la route, ont impliqué largement les services d'urgence et notamment les Urgences médico-judiciaires [8].

Les résultats à grande échelle de l'étude SAM (« Stupéfiants et accidents mortels de la circulation routière ») menée en France de 2001 à 2003 ont montré que 7 % des conducteurs impliqués dans des accidents mortels étaient positifs au cannabis. À partir de ces cas de conducteurs impliqués dans des accidents mortels, cette étude avait fait une estimation de la prévalence du cannabis (au-delà du seuil de détection de 1 ng/mL) de 2,9 % parmi l'ensemble des conducteurs « circulants » [9].

L'étude SAM a également mis en évidence que le risque de responsabilité augmentait avec la concentration sanguine en THC, établissant que le sur-risque d'être responsable de l'accident passe de 1,6 si le conducteur se situe en dessous de 1 ng/mL de THC, à 2,1 s'il est au-delà de 5 ng/mL [9]. Enfin, cette étude a aussi montré que 20,9 % des conducteurs impliqués dans des accidents mortels de 2001 à 2003 avaient une alcoolémie au-delà du seuil légal [9].

D'autres études collaboratives ont apporté des informations sensiblement similaires, confirmant en France [10-11] comme dans les autres pays européens [12] l'importance du cannabis comme facteur de risque accidentogène routier.

Les cannabinoïdes sont les constituants naturels du cannabis. Le principal d'entre eux est le delta-9-tétrahydrocannabinol ou Δ -9-THC, agent psycho-actif, mais ils comprennent aussi le cannabinol (CBN) et le cannabidiol (CBD). Le Δ -9-THC est rapidement métabolisé ; il est hydroxylé en un métabolite actif, le 11-hydroxy- Δ 9-tétrahydrocannabinol (11-OH-THC), ensuite oxydé en un produit inactif, le 11-nor-9-carboxy- Δ 9-tétrahydrocannabinol (THC-COOH), qui est conjugué à l'acide glucuronique et principalement excrété dans l'urine.

Les effets cliniques du cannabis, comme l'anxiété, les perturbations de la perception sensorielle, les troubles de la mémoire et des performances psychomotrices, l'augmentation du rythme cardiaque, de la pression artérielle, peuvent avoir de sérieuses conséquences lorsque la dose utilisée est supérieure au seuil de tolérance clinique variable selon chaque individu. Ses effets maxima persistent pendant 4 à 6 heures après l'administration, bien que les concentrations en Δ -9-THC dans le sang soient faibles.

Les concentrations de Δ -9-THC dans le plasma déclinent à des valeurs de 2 à 3 ng/mL au cours des 3 à 4 heures après l'absorption par fumée. Les concentrations aussi basses des composants actifs justifient l'utilisation de méthodes analytiques sensibles pour la détection et la détermination du Δ -9-THC et de ses métabolites. Les techniques les plus efficaces pour une détermination qualitative et quantitative dans les liquides biologiques sont les techniques de chromatographie, soit gazeuse, soit liquide, avec détection par spectrométrie de masse ou par les différents modes d'ionisation.

Le Δ -9-THC et ses deux métabolites (11-OH-THC et THC-COOH) sont présents dans le sang. La concentration et les effets du cannabis augmentent avec les différentes préparations du cannabis, allant de l'herbe à l'huile en passant par la résine. Leur présence est mise en évidence par l'analyse des échantillons sanguins prélevés sur des individus appréhendés pour conduite sous l'influence de drogues, lorsque le dépistage urinaire par technique immuno-chromatographique a été effectué. Cette vérification a été réalisée



Cannabis sativa (Köhler F.E., *Köhler's Medicinal Plants*, Gustav Pabst (ed.), 1887).

dans nos études par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) et confiée à l'un des experts du Centre Technique de la Sécurité Intérieure (CTSI).

Nous avons également voulu observer d'une part la prévalence du cannabis chez les conducteurs contrôlés, dans différentes circonstances, accidentelles ou non, les concentrations de THC et des métabolites actifs, et d'autre part la distorsion éventuelle entre les concentrations de THC et de cannabidiol dans le sang. En effet, le cannabidiol, connu pour avoir des effets relaxants, est presque absent de certaines nouvelles variétés de plants de cannabis, de plus en plus fréquemment rencontrés. Cette absence occasionne notamment des troubles d'excitation psychique liés au cannabis, des comportements à risque ou violents qui dénotent par rapport aux anciennes conceptions des effets de la marijuana.

Les deux études présentées dans cet article ont reposé sur des prélèvements urinaires et sanguins réalisés sur des conducteurs prélevés principalement en 2007, dans l'Oise et le Val d'Oise, par une même équipe des Urgences médico-judiciaires du centre hospitalier de Compiègne (UMJ CH Compiègne), avec la même méthodologie de prélèvements rapides et la même méthodologie analytique, par méthode de référence, confiée au CTSI.

Matériel et méthodes

Deux études ont été menées – la première en 2007, la seconde en 2007-2008 –, reposant l'une et l'autre sur l'analyse toxicologique par méthode de référence (GC/MS) chez des conducteurs prélevés pour conduite sous l'influence de stupéfiants.

Les examens, les dépistages et les prélèvements ont tous été effectués dans les plus brefs délais après l'infraction commise ou l'accident dans lequel le conducteur était

impliqué. Si les effectifs de ces études n'atteignent pas ceux des études collaboratives déjà citées [9-11], la méthodologie de recueil des échantillons au plus près de l'accident ou de l'infraction, 24 h/24, est un de leurs intérêts spécifiques, ce recueil précoce étant souvent défaillant dans d'autres études. Les dépistages urinaires et prélèvements sanguins à très brève échéance ont été possibles du fait que les Urgences médico-judiciaires (UMJ) assurent un fonctionnement 24 h/24. Pour une part, ces dépistages et prélèvements ont également été réalisés lors d'opérations de contrôles routiers, organisées par les services de Police et de Gendarmerie. Durant ces contrôles, le médecin était présent, dans un véhicule comportant un cabinet d'examen et pouvait assurer le dépistage urinaire, l'examen clinique si le dépistage urinaire se révélait positif et le prélèvement sanguin, tout cela dans des délais ne dépassant pas 30 minutes par rapport aux faits. Le médecin légiste clinicien intervenait donc aux côtés des officiers de police judiciaire impliqués dans ces contrôles. En ce qui concerne les patients accidentés, le médecin légiste clinicien était requis pour réaliser le dépistage, et éventuellement l'examen et le prélèvement pour les patients admis aux urgences, lorsqu'ils étaient conducteurs impliqués dans un accident corporel.

Étude n° 1

La première étude a inclus 99 conducteurs, auteurs d'infractions routières ou impliqués dans des accidents mortels ou corporels, âgés de 18 à 57 ans, qui ont été examinés, dépistés (urine) et prélevés (sang) par les médecins des UMJ du centre hospitalier de Compiègne (Oise), à la demande des services de Police et de Gendarmerie du ressort du Tribunal de grande instance (TGI) de Compiègne. La population a été une population générale de conducteurs, non ciblée sur des sorties de lieux à risque (ex : discothèques, « rave parties », etc.).

La répartition des âges par tranches de cinq ans par rapport à l'âge légal minimal d'obtention du permis a été utilisée pour analyser les résultats : 18 à 22 ans inclus, 23 à 27 ans inclus, 28 à 32 ans inclus, 33 à 38 ans inclus, etc.

Pour cette première étude, nous disposons de résultats qui ont été comparés également aux mesures de l'alcoolémie par voie sanguine, ou bien à celles de l'éthylométrie réalisée par les officiers et agents de police judiciaire, de manière à juger de l'influence relative des différents toxiques pouvant avoir eu une action sur la vigilance et la conduite.

Dans tous les cas, lorsque le test urinaire immuno-chromatographique réalisé était positif pour un des stupéfiants détectés, des échantillons sanguins ont été prélevés par les médecins légistes des UMJ dans les 10 minutes suivant la lecture du test urinaire. L'extraction et la quantification du Δ^9 -THC et du 11-nor-9-carboxy- Δ^9 -THC (THC-COOH) et pour la détection du 11-hydroxy- Δ^9 -THC (11-OH-THC) dans le sang ont été réalisées par la méthode de référence de chromatographie phase gazeuse et spectrométrie de masse. La même méthode a été utilisée pour les opiacés, les amphétamines et la cocaïne. Le mode analytique précis est décrit dans le paragraphe « Matériel et méthodes analytiques sanguines ».

Étude n° 2

Dans la série présentée qui réunit des conducteurs prélevés à la fois sur le département de l'Oise (60) et sur celui

du Val d'Oise (95) dans les années 2007-2008 et lors d'opérations de contrôles, si le dépistage était positif pour l'urine, la plupart des conducteurs ont eu un prélèvement sanguin moins de 45 minutes après le contrôle par la Police ou la Gendarmerie. L'ensemble de ces prélèvements sanguins a fait l'objet d'une analyse toxicologique par un des experts du CTSI, avec une méthode analytique identique à celle exposée pour la première partie de cette étude. Les cas positifs, après dosage sanguin du cannabis, issus de l'étude n° 1 (76 cas) figurent parmi les 160 cas regroupés dans l'étude n° 2.

Les prélèvements sanguins ont été effectués comme la loi le prescrit avec un examen clinique simultané qui doit être réalisé par le médecin requis. Les examens cliniques ont souvent montré des modifications du comportement des personnes prélevées, une augmentation des constantes cardiaques et circulatoires. Ces éléments étaient cliniquement évocateurs, soit d'une intoxication massive et d'une consommation très régulière du produit, soit de l'utilisation de dérivés cannabiques très concentrés. De fait, les conducteurs prélevés ont rarement indiqué avoir consommé du cannabis en grande quantité peu de temps avant l'examen. De plus, rares étaient ceux utilisant une forme très concentrée du cannabis comme l'huile par exemple. Par contre, on sait que des variétés hybrides peuvent avoir un potentiel bien plus élevé de provocation de troubles induits.

Ce type de cannabis où les effets psycho-actifs sont particulièrement nets est connu sous le nom de « skunk » (mouffette) ou « mad weed » (semence folle), plantes hybrides dont on connaît les approvisionnements à partir de l'Afghanistan, du Maroc, de la Hollande et de la Thaïlande. Il est connu pour contenir un très haut niveau de THC. Selon le site Wikipedia, la « skunk » est une variété de cannabis ayant une forte concentration de THC, développée durant les années 1970 aux États-Unis. Le nom qui signifie « mouffette » en français ne lui a pas été attribué à cause de sa forte odeur comme on pourrait le croire, mais en raison d'un sobriquet donné aux cultivateurs. Le croisement original nommé skunk est issu à 75 % de *Cannabis sativa* (de la Colombian Gold à 50 % et de l'Acapulco Gold à 25 %) et 25 % de *Cannabis indica* (d'Afghanistan). Cet hybride a été si bien stabilisé que ses propriétés se conservent au fil des générations de plants. La « super skunk », encore plus active, est une variété de cannabis issue du croisement de plusieurs skunks de qualité et de plants afghans. Le croisement est issu à 75 % de *Cannabis sativa* et 25 % de *Cannabis indica*. Sa concentration en THC est encore plus élevée. Alors que le cannabis standard contient usuellement de 1 à 5 % de THC, la skunk peut en contenir jusqu'à 30 %, et ses utilisateurs ont été décrits dans la littérature médicale et scientifique comme présentant des troubles intenses de paranoïa ou des troubles cardio-vasculaires graves, très proches de ceux connus chez des utilisateurs de cocaïne.

La concentration en produits actifs type cannabidiol, connu pour ses actions cardio-vasculaires et relaxantes, est la plus haute dans la résine de cannabis, alors que la skunk et le cannabis herbeux importé ont les concentrations les plus faibles de ce produit actif.

Les concentrations très élevées de cannabis mesurées dans des échantillons sanguins analysés par les experts du CTSI, provenant de conducteurs impliqués dans des infractions routières ou des accidents de tous types, ont attiré notre attention.

L'extraction et la quantification des métabolites actifs du cannabis (THC et 11-OH-THC) par GC/MS étaient couplées

à l'extraction et à la quantification du cannabidiol (CBD), composant naturel du cannabis, pour vérifier l'hypothèse d'une consommation allant de plus en plus vers des produits très psycho-actifs, dépourvus d'effets relaxants. Les méthodes analytiques de référence ont été réalisées sur les prélèvements effectués à l'issue de dépistages urinaires positifs (cf. « Matériel et méthodes de dépistage urinaire ») par les médecins légistes cliniciens des UMJ chez des individus appréhendés pour conduite sous l'influence de stupéfiants, avec des prélèvements réalisés le plus rapidement possible entre le contrôle de Police ou de Gendarmerie et la prise du stupéfiant.

Matériel et méthodes de dépistage urinaire

Le dépistage urinaire a été réalisé en utilisant le test Nal von Minden®, un test immuno-enzymatique pour le dépistage des stupéfiants dans l'urine (figure 1). Ce test utilise une méthode qualitative immuno-chromatographique révélant la présence éventuelle de drogues ou de leurs métabolites dans l'urine humaine. Il est basé sur le principe de la compétition entre les toxiques présents dans l'urine et leurs conjugués respectifs, fixés par une liaison avec un anticorps spécifique. Le choix s'est porté sur ce test en raison de la lecture rapide de résultats précis dès 1 à 2 minutes, avec une manipulation facile et une lecture simple. Les seuils de détection ont été ceux fixés selon le standard international de la SAMHSA/NIDA⁽¹⁾ et correspondent également aux niveaux retenus par le code de la route français dans son décret n° 2001-751 :

- 50 ng/mL pour le cannabis,
- 300 ng/mL pour les opiacés,
- 300 ng/mL pour la cocaïne,
- 1 000 ng/mL pour les amphétamines.

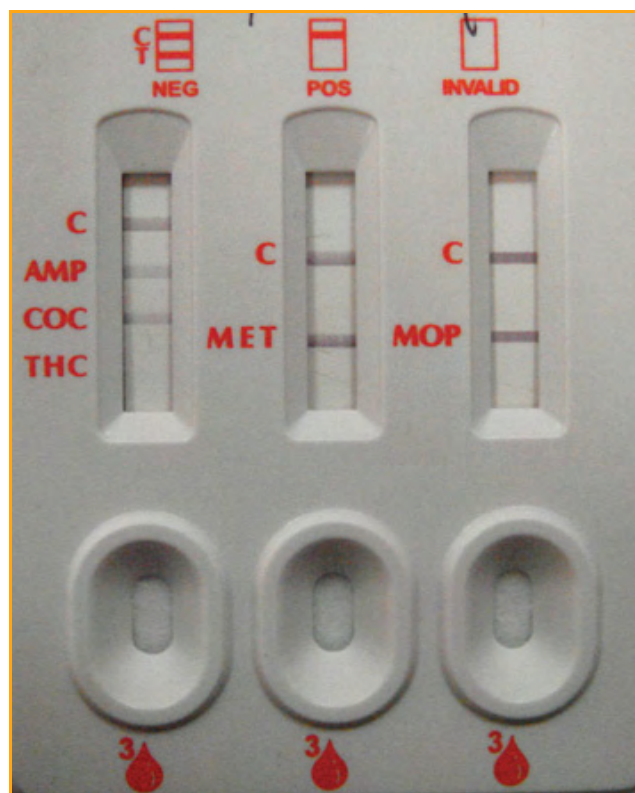


Figure 1 - Test de dépistage des stupéfiants Nal von Minden®. Le test présenté ici est positif au THC (absence de la ligne de test spécifique).

Ces tests ont été de plus retenus parce qu'ils avaient reçu une certification de chaque produit par la Commission européenne et un enregistrement auprès de la FDA (« Food and Drug Administration »). Les tests urinaires ont été interprétés par des médecins légistes habitués à leur lecture. Sur la multi-cassette utilisée, cinq métabolites pouvaient être recherchés spécifiquement : méthamphétamine, amphétamine, cocaïne, tétrahydrocannabinol, enfin morphine et opiacés (figure 1).

Les multi-cassettes utilisées dispose d'un contrôle de qualité (ligne rouge de contrôle « C » sur la figure 1). Après avoir déposé trois gouttes d'urine (environ 180 µL) dans chacun des trois puits de la multi-cassette, la lecture du test peut se faire rapidement (1 à 5 min). À partir du moment où la ligne rouge de contrôle est présente indiquant que le test est valide, la lecture du test se fait sur l'existence d'une ligne de test T pour toute drogue spécifique. Le résultat négatif est caractérisé par l'existence d'une ligne de test, ce qui indique que la quantité de drogues présente dans l'échantillon est inférieure au seuil de détection, voire totalement absente. Lorsque le test est positif, une ligne rouge de contrôle apparaît et aucune ligne de test n'apparaît en regard du métabolite qui est détecté.

Matériel et méthodes analytiques sanguines

Les analyses sont effectuées majoritairement par un des experts du CTSI. L'appareillage utilisé pour cette étude est un couplage GC/MS modèle 5972 HP, équipé d'un injecteur automatique HP 7673. L'ensemble est géré par un système informatique HP KAYAC sous Windows NT 4.0, avec le logiciel HP « Chemstation ». Les bases de données spectrales utilisées sont : WILEY, PMW-TOX, NIST, soit environ 280 000 composés de référence.

Les spécifications techniques sont les suivantes : colonne HP 5MS, four : 70 °C en 1 min, puis 15 °C/min jusqu'à 190 °C, et 25 °C/min jusqu'à 310 °C, injecteur à la température de 260 °C, volume injecté 2 µL et gaz vecteur hélium N60.

La programmation électronique de débit est réglée pour une pression initiale de 19,6 psi, le détecteur est une source d'ionisation opérant en mode « impact électronique » à une énergie de 70 eV.

Après filtrage avec filtre de masse quadripolaire, l'acquisition est réalisée en mode « SCAM » avec une dynamique de balayage de 50 à 500 unités de masse atomique (uma) pour la plupart des métabolites toxiques. L'acquisition des données est effectuée en mode « SIM » pour le dosage spécifique des cannabinoïdes.

En ce qui concerne la recherche analytique des stupéfiants, la méthode analytique comprend une extraction sur colonne AccuBOND EVIDEX SPE C18 (3 mL/200 mg). Sur 1 mL de plasma issu de 3 mL de sang centrifugé (3 mn) ont été ajoutés 6 µL du mélange THC D₃ (10 µg/mL)/11-OH-THC D₃ (10 µg/mL)/THC-COOH D₃ (10 µg/mL), 5 µL d'étalon phénobarbital C₁₃ (0,5 µg/mL), 20 µL d'étalon cocaïne D₃ (10 µg/mL), 20 µL d'étalon morphine D₃ (10 µg/mL), 20 µL d'étalon 6-MAM (6-monoacétylmorphine) D₃ (10 µg/mL), 10 µL d'étalon MDMA (3,4-méthylène-dioxy-méthylamphétamine) D₅ (10 µg/mL) et 4 µL d'étalon nalorphine (50 µg/mL).

L'extraction est faite avec des lavages et des éluions par méthanol. Puis l'extrait est porté à sec, repris par 50 µL de solvant et analysé sur un couplage GC/MS.

Pour les cannabinoïdes et les opiacés, l'extrait est évaporé à sec et repris par 50 µL de BSTFA-TMCS⁽²⁾.

L'échantillon est chauffé à 70 °C pendant 20 minutes pour formation des dérivés TMS.

Résultats

Étude n° 1

La population de l'étude n° 1 réalisée par les UMJ du CH de Compiègne en 2007 chez les conducteurs impliqués dans des accidents et des infractions routières comprenait 97 % d'hommes. Elle était répartie de la manière suivante en fonction de l'âge : 65 % entre 18 et 27 ans, 27 % entre 28 et 42 ans et 8 % entre 43 et 58 ans.

Sur les 99 prélèvements pour dépistage réalisés sur l'urine ainsi que les éthylométries également réalisées, 15 étaient sous les seuils de détection, soit 15,1 %.

La détection urinaire pour le cannabis et ses métabolites, rappelons-le, était positive au-delà d'un seuil de 50 ng/mL de THC-COOH dans l'urine. En ce qui concerne les résultats urinaires, le cannabis à lui seul était le premier des produits stupéfiants illicites détecté avec une prévalence de 63,6 %. Il a également été le premier produit retrouvé (alcool et stupéfiants) chez les conducteurs de moins de 38 ans et particulièrement dans la population des moins de 28 ans.

Parmi les conducteurs dépistés positifs sur le cannabis dans l'urine et impliqués dans des accidents de la route ou des infractions au code de la route, 9 sur 84 dépistés positifs étaient également positifs pour une autre drogue, soit 9,09 % de la population, et un autre également positif à deux autres drogues en plus du cannabis, soit 1,01 %.

L'association de positivité du test urinaire au cannabis et d'une éthylométrie au-delà des seuils légaux a été retrouvée dans trois cas sur 99, soit 3,03 %. Une alcoolémie sanguine ou une éthylométrie supérieure aux seuils légaux a été retrouvée sans dépistage urinaire positif des stupéfiants dans sept autres cas, soit 7,07 %.

Dans tous les cas, avec l'utilisation du dépistage positif urinaire et de la méthodologie de prélèvement rapide mise en place, nous avons observé une corrélation entre les tests urinaires positifs et un dosage positif sanguin par GC/MS pour le THC, le 11-OH-THC ou le THC-COOH. Puisque le THC-COOH n'est pas un métabolite actif, et que les dispositions légales sur la conduite après usage de stupéfiants ne considéraient comme positifs que les résultats sanguins supérieurs à 1 ng/mL pour le THC et le 11-OH-THC, 76 résultats sur les 84 prélèvements sanguins réalisés (soit 90,4 %) ont été considérés à la fois positifs dans le sang et dans l'urine pour les composants actifs du THC (THC et 11-OH-THC).

Chez des personnes pour lesquelles l'éthylométrie ou l'alcoolémie étaient positives, la concentration moyenne en alcool (convertie en alcoolémie si besoin) était de $1,19 \pm 0,37$ g/L, avec des extrêmes à 0,58 et 1,8 g/L. Dans le cas où il s'agissait d'une association alcool et cannabis, la concentration moyenne en alcool était de 1,57 g/L. Le dosage positif de cannabis a été respectivement associé à l'alcool dans trois cas, à la cocaïne dans un cas, aux opiacés dans trois cas et aux amphétamines dans deux cas. Il s'est rarement agi d'associations multiples de stupéfiants dans cette population de conducteurs, en dehors d'un cas où trois produits à potentiel addictif ont été retrouvés.

Parmi les résultats extrêmement importants, il faut noter que la concentration sanguine moyenne de THC mesurée par technique de référence analytique GC/MS était de $6,29 \pm 4,32$ ng/mL, avec des extrêmes à 1,01 et 19,83 ng/mL,

et que la concentration moyenne de 11-OH-THC, autre métabolite actif du cannabis, était de $2,48 \pm 1,14$ ng/mL, avec des extrêmes à 1,11 et 5,06 ng/mL.

Il est important d'insister sur le fait que ces niveaux sont bien plus élevés que ceux usuellement adoptés par les recommandations du code de la route, qui sont de considérer comme positifs les conducteurs présentant simplement dans le sang des niveaux supérieurs ou égaux à 1 ng/mL pour le THC ou le 11-OH-THC, et qui caractérisent l'infraction de conduite après usage de stupéfiants définie au code de la route. De plus, les concentrations moyennes en métabolite inactif du cannabis, le THC-COOH, traduisant l'usage habituel du cannabis – concentrations mesurées par la technique de référence chromatographie en phase gazeuse –, ont atteint $48,61 \pm 40,62$ ng/mL, avec des extrêmes à 4,24 et 221,15 ng/mL, ce qui souligne le fait que la plupart des conducteurs dépistés positifs pour le cannabis étaient également des consommateurs très réguliers, avec les effets de concentration et de libération tissulaire retardée (relargage) connus pour le produit stupéfiant et ses métabolites.

Étude n° 2

L'identification analytique et la quantification du cannabidiol, qui est un autre composant actif du cannabis, connu pour ses activités relaxantes, y compris anti-ischémiques et modératrices du rythme cardiaque, donc opposées aux effets du THC, particulièrement nets dans des hybrides comme la skunk, ont été également réalisées, selon les méthodologies de prélèvement et d'analyse précédemment décrits.

Une série de 160 échantillons sanguins collectés en 2007 et 2008 chez des conducteurs prélevés après dépistage urinaire positif de cannabis a fait l'objet d'analyse toxicologique et de quantification par méthode de référence (GC/MS). Dans cette série, après quantification par méthode de référence, la concentration sanguine moyenne de THC était de $4,64 \pm 6,02$ ng/mL, avec des extrêmes à 0,1 et 48,4 ng/mL, et la concentration sanguine moyenne de 11-OH-THC était de $2,46 \pm 2,64$ ng/mL, avec des extrêmes à 0,09 et 15,03 ng/mL. Parallèlement, la concentration sanguine moyenne en cannabidiol (CBD) était de $3,33 \pm 4,37$ ng/mL, avec des extrêmes à 0,06 et 36,29 ng/mL.

La différence moyenne entre les dosages du THC et du 11-OH-THC était de 2,18 ng/mL, soit un pourcentage moyen de différence de $19,1 \pm 109$ %. La corrélation des courbes THC et 11-OH-THC est particulièrement bonne, comme le montre la figure 2.

La différence moyenne entre les dosages du THC et du CBD était de 1,31 ng/mL, soit un pourcentage moyen de différence de $15,1 \pm 40$ %. À l'inverse de ce qui a été observé pour le THC et le 11-OH-THC, le décrochage des courbes entre les concentrations sanguines en Δ -9-tétrahydrocannabinol et en cannabidiol était particulièrement important lorsque les valeurs de THC augmentaient, comme le montre la figure 3.

Les courbes de corrélation ont apporté des résultats significatifs pour apprécier les concentrations de CBD et de THC constatées chez les consommateurs de cannabis ayant été prélevés. Les différences observées entre les valeurs qui devraient normalement suivre des courbes parallèles et tout particulièrement les différences importantes constatées chez des consommateurs avec des concentrations de THC particulièrement élevées semblent corrélées, comme les

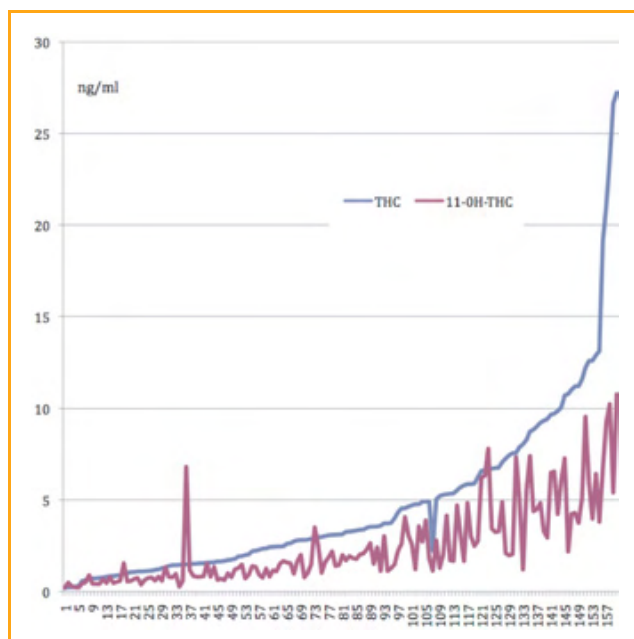


Figure 2 - Corrélation THC/11-OH-THC.

Courbes comparées des dosages sanguins THC et 11-OH-THC (série de 160 prélèvements) par méthode CG/SM.

effets cliniques constatés, à l'usage de dérivés du cannabis orientés vers des concentrations très élevées de THC et très faibles en cannabidiol, comme la skunk ou le mad weed, hybrides du *Cannabis sativa* connus pour leur concentration très basse en cannabidiol.

Conclusion

Les deux études, fondées sur les prélèvements chez des conducteurs dépistés positivement pour une conduite sous l'influence de stupéfiants, ayant occasionné ou non un accident, apportent une image sociétale très récente (2007-2008) et fiable (les prélèvements ont tous été effectués moins de 45 minutes après les faits, avec dépistage préalable par test urinaire validé) d'un phénomène qui nous interpelle.

La première constatation, quelques années après l'étude épidémiologique SAM (2001-2003) est que le cannabis était bien, en 2007-2008, le premier toxique impliqué dans la toxicologie routière en France, avant l'alcool, au moins pour les 18-37 ans, donc les vingt premières années après l'obtention possible du permis de conduire. La complexité de la procédure (dépistage urinaire par un médecin, puis examen clinique et prélèvement) a certainement freiné beaucoup d'unités de Police et de Gendarmerie dans l'application des mesures du code de la route. Nos résultats portent essentiellement sur 2007, période à laquelle le dépistage salivaire n'était pas utilisé. Son apparition a beaucoup changé la faisabilité de la procédure. On doit néanmoins rappeler l'impérative nécessité de prélever au plus tôt par rapport aux faits ou à l'infraction les conducteurs dépistés positifs. La toxicologie chez le vivant est indéniablement une urgence pour les procédures médico-judiciaires.

La seconde constatation, initialement observée cliniquement chez des personnes dépistées positives au cannabis – constatation reposant sur les perturbations du comportement et des constantes cardio-vasculaires – est l'exposition à des doses de produit actif de plus en plus fortes (consommations de cannabis plus importantes, cannabis plus

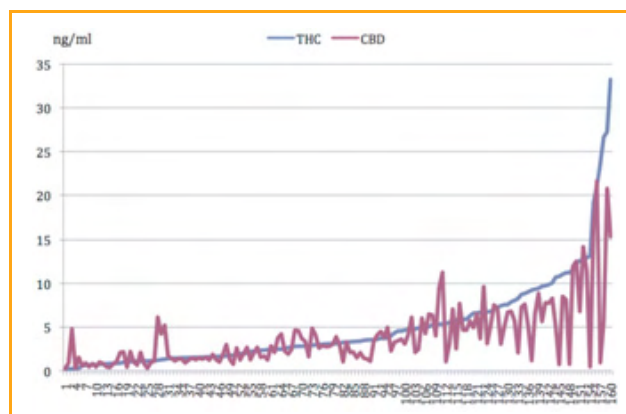


Figure 3 - Concentration de THC et de cannabidiol dans le sang.

Courbes comparées des dosages sanguins de THC et cannabidiol (série de 160 prélèvements) par méthode CG/SM.

concentré en produit actif). La recherche d'un produit très psycho-actif est décrite dans la plupart des études internationales les plus récentes [13-15]. Nos constatations n'ont donc pas d'originalité. Par contre, les dosages simultanés du THC, du 11-OH-THC et du cannabidiol, tous trois métabolites actifs du cannabis, sont très rarement publiés et nous n'avons pas connaissance dans la littérature médicale de ces trois dosages chez des conducteurs impliqués dans des accidents routiers ou des infractions au code de la route [9-10].

Enfin, les résultats de notre étude n° 2 [12] nous encouragent dans l'idée d'utiliser le dosage de cannabidiol pour comprendre les effets constatés chez les utilisateurs de cannabis traduits par des conséquences criminelles (agressivité sous l'influence du cannabis) [16-18] ou médico-légales (décès par surdosage en cannabis, maintenant observés par toutes les équipes médico-légales) [19-20].

Notes et références

- (1) SAMHSA : Substance Abuse and Mental Health Services Administration ; NIDA : National Institute on Drug Abuse.
- (2) BSTFA : bis(triméthylsilyl)-trifluoroacétamide ; TMCS : triméthylchlorosilane.
- [1] Robertson M.D., Drummer O.H., Responsibility analysis: a methodology to study the effect of drugs in driving, *Accid. Anal. Prev.*, **1994**, 26, p. 243.
- [2] Berghaus G., Sheer N., Schmidt P., Effects of cannabis on psychomotor skills and driving performance, a meta-analysis of experimental studies, in: Kloeden C.N., AJM, Road Accident Research Unit, the University of Adelaide, *Proceedings of 13th International conference on alcohol, drugs and traffic safety*, Adelaide, **1995**, p. 403.
- [3] Marc B., Bontemps V., Baudry F., Ricard B., Ghaith A., Garnier M., Drugs of abuse in urine of young adult drivers involved in road accidents in a Paris suburb (year 1996), *J. Clin. Forensic Med.*, **2000**, 7(2), p. 77.
- [4] *Cannabis : quels effets sur le comportement et la santé ?*, Éditions Inserm, Expertise collective, Paris, **2001**, p. 165.
- [5] Décret n° 2001-751 du 27 août 2001 relatif à la recherche de stupéfiants pratiquée sur les conducteurs impliqués dans un accident mortel de la circulation routière, modifiant le décret n° 2001-251 du 22 mars 2001 relatif à la partie réglementaire du code de la route modifiant le code de la route, *JO* du 28 août **2001**.
- [6] Loi n° 2003-87 du 3 février 2003 relative à la conduite sous l'influence de substances de plantes classées comme stupéfiants (NOR : JUSX0205970L).
- [7] Décret n° 2003-293 du 31 mars 2003 relatif à la sécurité routière et modifiant le code de procédure pénale et le code de la route.
- [8] Leclerc J., Infractions routières et influence des stupéfiants. Expérience des UMJ du CH de Compiègne. Résultats sur 18 mois (janvier 2006 à juin 2007), *Mémoire de capacité de pratiques médico-judiciaires*, Université Jules Verne, Amiens, **2007**.
- [9] Laumon B., Gadegbeku B., Martin J.-L., Biecheler M.-B., The SAM Group, Cannabis intoxication and fatal road crashes in France: population based case-control study, *BMJ*, **2005**, 331, p. 1371.
- [10] Mura P., Kintz P., Ludes B., Gaulier J.M., Marquet P., Martin-Dupont S., Vincent F., Kaddour A., Goullé J.P., Nouveau J., Moulisma M., Tilhet-Coartet S., Pourrat O., Comparison of the prevalence of alcohol, cannabis and other drugs between 900 injured drivers and 900 control subjects:

results of a French collaborative study, *Forensic Sci. Int.*, **2003**, 133(1-2), p. 79.

- [11] Mura P., Chatelain C., Dumestre V., Gaulier J.M., Ghysel M.H., Lacroix C., Kergueris M.F., Lhermitte M., Moulsmas M., Pépin G., Vincent F., Kintz P., Use of drugs of abuse in less than 30-year-old drivers killed in a road crash in France: a spectacular increase for cannabis, cocaine and amphetamines, *Forensic Sci. Int.*, **2006**, 160(2-3), p. 168.
- [12] Drummer O., Gerostamoulos J., Batziris H., Chu M., Caplehorn J., Robertson M.D., Swann P., The involvement of drugs in drivers of motor vehicles killed in Australian road traffic crashes, *Accid. Anal. Prev.*, **2004**, 36(2), p. 239.
- [13] Ramaekers J.G., Berghaus G., Van Laar M., Drummer O.H., Dose related risk of motor vehicle crashes after cannabis use, *Drug Alcohol Dependence*, **2004**, 73, p. 109.
- [14] Marc B., Leclerc J., Zander T., Fuché C., Collot D., Leroy N., Gond A., Driving under influence in France (2007): performance of accurate emergency forensic procedures with drug-urine detection (Nal von Minden®) assessed by blood GC/MS, *2nd World conference on magic bullets/Ehrlich II*, Nuremberg (All.), oct. **2008**.
- [15] Marc B., Leclerc J., Fuché C., Collot D., Leroy N., Gond A., Is cannabidiol an accurate marker for cannabis use? Analysis of 2007-2008 blood GC/MS analysis from drivers under influence, *2nd World conference on magic bullets/Ehrlich II*, Nuremberg (All.), oct. **2008**.
- [16] Linskey M.T. et al., Major depressive disorder, suicidal ideation, and suicide attempt in twins discordant for cannabis dependence, *Arch. Gen. Psychiatr.*, **2004**, 61, p. 1026.
- [17] McRae L. et al., Characteristics of cocaine and marijuana-dependent subjects presenting for medication treatment trials, *Addict. Behav.*, **2007**, 32(7), p. 1433.
- [18] Verdejo-Garcia A. et al., The differential relationship between cocaine use and marijuana use on decision-making performance over repeat testing with the Iowa gambling task, *Drug Alcohol Depend.*, **2007**, 90(1), p. 2.
- [19] Kocabay G., Yildiz M., Duran N.E., Ozkan M., Acute inferior myocardial infarction due to cannabis smoking in a young man, *J. Cardiovasc. Med. (Hagerstown)*, **2009**, 10(9), p. 669.
- [20] Parakh P., Adverse health effects of non-medical cannabis use, *Lancet*, **2010**, 375(9710), p. 196.



B. Marc



C. Fuché



J. Leclerc

Bernard Marc (auteur correspondant) est praticien hospitalier en médecine légale et expert près la Cour d'appel d'Amiens en toxicologie, Centre hospitalier (CH) de Compiègne*.

Christine Fuché est responsable du département Chimie et **Alain Gond** expert auprès du Centre Technique de la Sécurité Intérieure, Versailles**.

Johan Leclerc est praticien hospitalier en médecine d'urgence et médecin légiste aux Urgences du CH Montdidier et Urgences Médico-Judiciaires du CH Compiègne*.

Chakib Riad est praticien hospitalier, capacitaine en pratiques médico-judiciaires, Unité de Médecine Légale, CH Compiègne*.

* Unité de Médecine Légale, Centre hospitalier de Compiègne, 8 avenue Henri Adnot, F-60321 Compiègne Cedex.
Courriel : b.marc@ch-compiegne.fr

** Centre Technique de la Sécurité Intérieure, 168 rue de Versailles, F-78150 Le Chesnay.
Courriel : christine.fuche@interieur.gouv.fr

Grossesse et travail

Quels sont les risques pour l'enfant à naître ?

Sous la direction de Dominique Lafon

Chaque année, près de 530 000 enfants naissent de mères ayant eu une activité professionnelle durant leur grossesse et la majorité d'entre eux sont en bonne santé. Pourtant, malgré toutes les mesures prises, un certain nombre de grossesses présente des complications dont certaines atteignent l'enfant : avortement, mort fœtale, naissance prématurée, retard de croissance intra-utérin, malformations congénitales, retard de développement psychomoteur. La part tenue par les expositions professionnelles sur ces issues fait régulièrement l'objet d'interrogations.



Ce livre offre un état des connaissances de l'impact des expositions professionnelles sur le déroulement de la grossesse, particulièrement les effets engendrés sur l'enfant à naître. L'ouvrage aborde de nombreux risques : chimiques, biologiques, rayonnements ionisants, ondes électromagnétiques, travail physique, bruit, stress, horaires irréguliers ou de nuit. La réglementation est détaillée ainsi que les résultats des études épidémiologiques consacrées à diverses professions. L'expérience originale du Québec sur ce thème est rapportée. Des propositions sont émises afin d'améliorer la prise en charge de ces risques en milieu professionnel.

Cet ouvrage a été coordonné par Dominique Lafon, médecin-toxicologue à l'INRS, en charge des questions d'assistance concernant les risques des expositions professionnelles lors de la grossesse et regroupe des participations d'experts de divers horizons : médecins du travail, épidémiologistes, toxicologues, physiologistes, juristes, pédiatres, neurologues, gynécologues-obstétriciens, anatomopathologistes, chercheurs, statisticiens et ingénieurs de prévention.

Collection "Avis d'expert" - Paru le 25 mai 2010
978-2-7598-0510-5 / 562 pages / 52 €



www.edpsciences.org

BON DE COMMANDE
à renvoyer à :
EDP Sciences - BP 112
91944 Les Ulis Cedex A

Titre				Prix SCF	Quantité	Total
Grossesse et travail				49,40 €	X	= €
Frais de port*	1 livre	2 livres	3 livres	4 livres	5 livres ou plus	
France métropolitaine	+ 4 €	+ 5 €	+ 6 €	+ 7 €		
DOM et Europe	+ 7 €	+ 9 €	+ 11 €	+ 13 €		
TOM et reste du monde	+ 9 €	+ 12 €	+ 15 €	+ 18 €		
				Gratuit		+ €
				TOTAL GÉNÉRAL		= €

* Aucune commande ne pourra être expédiée sans ajout des frais de port.

Nom / Prénom :
Adresse :
Tél :
Code Postal : Ville : Pays :

Paiement au choix : ☐ par chèque à l'ordre d'EDP Sciences (à joindre à la commande)
☐ par carte bancaire : ☐ Visa ☐ Eurocard ☐ American Express
N° de carte :
Date d'expiration : / CCV (3 derniers chiffres au dos de la carte) :

Date : / /
Signature :

La cocaïne saisie en France

Exploitation des données statistiques nationales

Laurence Dujourdy, Fabrice Besacier et Virginie Ladroue

Résumé	Cet article traite de l'exploitation des données statistiques sur les analyses qualitatives et quantitatives de la cocaïne circulant en France depuis près de vingt ans. Cette information, enregistrée systématiquement par les laboratoires de police scientifique de l'Institut National de Police Scientifique, permet d'avoir une bonne connaissance sur ce produit aux niveaux chimique et sanitaire. D'un point de vue opérationnel, elle est également une aide dans l'identification des niveaux de trafic (rue, grossiste, importation, etc.).
Mots-clés	Cocaïne, évolution, exploitation statistique.
Abstract	Cocaine seized in France. Statistical data from National database of the National Forensic Institute This paper deals with the exploitation of statistical data on quantitative and qualitative analyses of cocaine in France during twenty years. This information automatically recorded by the Institut National de Police Scientifique laboratories provides good comprehension of this drug in a chemical and sanitary sense. From an operational point of view, it is also a help in identification of traffic levels (street, wholesaler, importation, etc.).
Keywords	Cocaine, trends, data analysis.

La production, le trafic et la consommation illicites de cocaïne, qui auparavant étaient considérés comme concernant principalement les États-Unis, se mondialisent de plus en plus. Le trafic de cocaïne en France porte sur d'importantes quantités (plusieurs tonnes) acheminées par avion ou par bateau. Cet approvisionnement peut être réalisé directement des pays producteurs de coca ou indirectement via l'Afrique ou des pays européens limitrophes (Espagne, Portugal et Pays-Bas). La France est une passerelle de distribution car une bonne part de la cocaïne saisie est vouée au marché européen voisin (Royaume-Uni, Espagne, Italie et Pays-Bas). En 2008, cette proportion était de 80 % [1].

Pour tous les acteurs intervenant dans la prévention de l'usage ou la répression du trafic des substances stupéfiantes, il est indispensable de disposer de données fiables sur la pureté des échantillons circulant sur le territoire national ainsi que sur les produits de coupage qui leur sont associés. De plus, l'évolution au cours du temps de ces données peut révéler certaines tendances en termes de consommation mais aussi de disponibilité de tel ou tel produit.

Des données analytiques ont été emmagasinées pendant de nombreuses années par le Laboratoire de Police Scientifique (LPS) de Lyon puis par les quatre autres laboratoires (Lille, Paris, Toulouse et Marseille) de l'Institut National de Police Scientifique (INPS) afin de dresser une image représentative des produits stupéfiants saisis et analysés en France.

Dans les années 80, les principaux stupéfiants présents sur le marché français étaient l'héroïne et la résine de cannabis. Devant le nombre d'overdoses à l'héroïne, la nécessité de déterminer la pureté des échantillons et de stocker ces données s'est traduite par la création en 1986 au LPS de Lyon du Fichier national des drogues saisies (FNDS) sur décision du Ministère de l'Intérieur. Les résultats des analyses quantitatives de cocaïne ont été ajoutés en 1990.

En 1999, le FNDS a été remplacé par une nouvelle base nommée STUPS® (Système de traitement uniformisé des

produits stupéfiants), regroupant les données de tous les LPS de l'Institut et élargissant le champ des analyses aux cannabis, drogues de synthèse et autres produits objets de trafic (classés stupéfiants ou substances psychoactives utilisées comme produits de coupage).

Actuellement, la base nationale STUPS® est alimentée en réseau par les cinq laboratoires de Lille, Paris, Lyon, Marseille et Toulouse, et par l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN). Elle contient 36 900 fiches avec notamment plus de 12 500 fiches cocaïne.

Des statistiques sont éditées et fournies annuellement aux services sociaux et sanitaires (observatoires français et européen des drogues et toxicomanies) et répressifs (Office central pour la répression du trafic illicite des stupéfiants, Mission de lutte antidrogue...).

L'étude sur le long cours de l'évolution des données relatives à la cocaïne est retracée dans les lignes qui suivent.

De la coca à la cocaïne : petite histoire [2-3]

Le cocaïer, l'arbre à coca

La cocaïne est issue de la feuille d'un arbuste, le cocaïer, originaire d'Amérique du Sud. Ses rameaux à l'écorce brun rouge lui ont valu le nom d'*Erythroxylum* (du grec *erutros xulon*, bois rouge). Il porte des feuilles ovales, les fleurs étant blanches, jaunâtres (figure 1). Seules trois variétés appartenant à deux espèces détiennent des propriétés psychotropes dues à la présence en quantité importante d'un alcaloïde : la cocaïne.

Les feuilles sont récoltées à partir de la 2^e ou la 3^e année. Leur teneur⁽¹⁾ en alcaloïdes varie de 0,5 à 1,5 % selon l'espèce, la variété, l'origine géographique, etc. La cocaïne, principal alcaloïde, représente de 30 à 50 % de ces substances.

L'une des utilisations traditionnelles de la feuille de coca, la plus usitée, est la mastication. Cet usage très ancien



Figure 1 - Le cocaïer, *Erythroxylum Coca L.* (Köhler F.E., *Köhler's Medicinal Plants*, Gustav Pabst (ed.), 1887).

(antérieur à la domination inca) se décline sous la forme d'une chique : la feuille de coca est mâchée additionnée d'agents alcalins (cendres de feuilles de *Cecropia*, de pommes de terre, de bananes, chaux) qui facilite la libération de la cocaïne. Le coquero⁽²⁾ conserve et mastique la boulette entre sa joue et sa gencive.

La feuille de coca est aussi utilisée en infusion (en Bolivie par exemple), consommée comme le café ou le thé (*mate de coca*). Elle permet de lutter contre le mal de l'altitude.

On évalue à plusieurs millions le nombre de consommateurs de feuilles de coca, principalement en Bolivie, Colombie, Pérou et Chili, et de 10 à 13 000 t de feuilles sont produites légalement chaque année pour cet usage (voir encadré 1).

En 2008, la surface totale de culture de la coca couvrait 167 600 ha répartis entre la Colombie (81 000 ha, soit 48 % de la surface de culture globale), le Pérou (56 100 ha, 33 %) et la Bolivie (30 500 ha, 19 %) [4]. Elle a diminué de 8 % par rapport à 2007, principalement du fait de la réduction de la culture en Colombie (- 18 %). Les autorités colombiennes continuent d'intensifier l'éradication par voie manuelle et par pulvérisation aérienne.

L'Office des Nations unies contre la drogue et le crime (UNODC) estime que cette culture conduit à une production potentielle de 845 t de cocaïne, dont 51 % en Colombie, 36 % au Pérou et 13 % en Bolivie.

De la coca à la cocaïne

En 1860, l'alcaloïde principal de la coca est isolé pour la première fois en Allemagne par Niemann et Wöhlen. La formule chimique de la cocaïne est établie en 1898 par Richard Willstätter (prix Nobel de chimie en 1915) ([5-6] et encadré 2).

Les propriétés d'anesthésique de surface de la cocaïne furent découvertes et utilisées à partir des années 1880, notamment en chirurgie faciale et oculaire. Sigmund Freud étudia ses effets stimulants et écrivit une monographie sur le sujet, rendant la substance très populaire. Elle fut

Encadré 1

Des Incas au Coca-Cola®

La coca était considérée par les Incas comme divine car elle avait le pouvoir d'apaiser la soif et la faim. Elle était réservée aux dignitaires de haut rang. Les Européens la découvrirent lors de la conquête espagnole au Pérou (1533).

En 1859, le pharmacien corse Angelo Mariani inventa le « vin tonique Mariani à la coca du Pérou », un vin doux aux extraits de coca. Son vin vantait des qualités stimulantes, anti-dépressives et revitalisantes (la reine Victoria et le pape Léon XIII en étaient de grands amateurs). Les Américains ripostèrent en 1886, en proposant un « vin français de coca » qui devint la boisson populaire « Coca-Cola® ». Sa formule, toujours secrète, fut inventée par le pharmacien Pemberton, le vin étant remplacé par un extrait de noix de cola (riche en caféine) et l'eau plate par de l'eau gazeuse. Lorsque les dangers liés à la consommation de cocaïne furent bien documentés, au début du XX^e siècle, la cocaïne fut éliminée de la formule et la concentration en caféine augmentée.

également essayée pour le traitement de la toxicomanie à la morphine et l'alcool, mais sans grand succès. Rapidement, les dangers de la consommation abusive (voie nasale ou orale) furent soulevés (dès 1885). Après la Première Guerre mondiale, l'usage de cocaïne concernait plutôt les milieux favorisés ou artistiques. Elle fut la première drogue illicite donnant lieu à un trafic organisé. Elle fut détrônée, en tant que stimulant, par l'amphétamine au moment de la Seconde Guerre mondiale. Toutefois, une forte production entraînant une baisse des prix de la part des cartels sud-américains impliqua une augmentation de sa consommation à partir de 1978 aux États-Unis et en Europe. Une autre consommation apparut dans les années 80-90 : celle du crack, cocaïne sous sa forme chimique de base⁽³⁾ libre, qui est fumée, obtenue à partir de la cocaïne sous forme chimique de sel chlorhydrate (voir ci-après).

En 2007, l'UNODC évaluait sa consommation à entre 16 et 21 millions de personnes, soit environ 0,4 à 0,5 % de la population mondiale âgée de 15 à 64 ans [4]. C'est en Amérique du Nord que l'on trouve le plus de consommateurs avec 5,8 millions d'usagers. Arrivent ensuite l'Europe occidentale et centrale avec 3,9 millions [8] et l'Amérique du Sud (y compris l'Amérique centrale et les Caraïbes) avec 3,1 millions. En Afrique, le nombre de consommateurs est estimé à 1,1 million [9].

En France, la consommation de cocaïne est restée modérée et n'a jamais été considérée comme un problème majeur de santé publique jusqu'au début des années 90, son usage étant toujours largement devancé par celui des opiacés. Mais depuis 1995 environ, l'augmentation de son usage représente une rupture dans l'histoire de ce produit. Depuis la seconde moitié des années 90, la particularité de cet usage, outre son accroissement, réside dans sa diffusion à des sphères toujours plus larges de la société (« démocratisation » du produit autrefois réservé à « l'élite »), et particulièrement dans l'espace festif techno. Le prix de la cocaïne constitue sans doute une limite à l'expansion de son utilisation dans les milieux les plus précaires, lesquels se tourneraient davantage vers les opiacés et les autres stimulants, plus abordables [10]. Le prix médian du gramme de cocaïne vendu en France dans la rue en 2008 était de 60 € ; il était de 65 € en 2006 et en 1990, le gramme se négociait aux environs de 150 € [11].

Fabrication de la cocaïne et du crack

Des feuilles à la pâte de coca (sur le lieu de culture)

Après récolte, les feuilles de coca sont mises à sécher plusieurs jours avant de subir une phase d'extraction. Il existe deux méthodes principales pour obtenir la cocaïne (voir encadré 3, schémas 1 et 2).

Selon la richesse en alcaloïdes des feuilles de coca, il faut de 50 à 500 g de feuilles pour obtenir 1 g de pâte de coca [7]. L'extraction à partir des feuilles de coca en pâte de coca est généralement réalisée sur le lieu de culture.

La pâte de coca, insoluble dans l'eau (cocaïne base⁽³⁾), est la matière première servant à fabriquer la cocaïne chlorhydrate, sel hydrosoluble.

De la pâte de coca à la cocaïne (dans des laboratoires clandestins des pays de production)

La transformation de la pâte de coca en cocaïne est réalisée dans des laboratoires clandestins situés dans le pays de production. Elle est d'abord purifiée avec du permanganate de potassium et de l'acide sulfurique, puis filtrée. Le sulfate de cocaïne obtenu est à son tour purifié puis précipité à l'aide d'ammoniaque. Remise en solution avec un solvant organique de type éther, acétone, etc., cette solution est alors traitée à l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique pour donner la cocaïne chlorhydrate qui cristallise en quelques jours. Cette dernière est mise à sécher, le plus souvent dans un four à micro-ondes (encadré 3, schéma 3).

La production globale de cocaïne a atteint 994 millions de tonnes en 2007. Elle est à peu près constante par rapport à 2006 (984 millions de tonnes) et se répartit de la façon suivante : 600 millions de tonnes en Colombie, 290 au Pérou et 104 en Bolivie. Les techniques de culture et les processus de conversion de la feuille de coca en cocaïne étant sans cesse améliorés, la production globale de cocaïne est au même niveau que celle produite dans les années 1990 alors que les surfaces cultivées ont considérablement diminué [4].

Fabrication du crack (dans le pays destinataire)

La conversion de la cocaïne chlorhydrate en sa forme base est au contraire généralement effectuée dans le pays de consommation, voire par les consommateurs eux-mêmes. La cocaïne transformée sous sa forme base est appelée « crack » lorsqu'elle est vendue directement sous cette forme et généralement « free base » lorsque l'utilisateur achète la cocaïne sous forme chlorhydrate et réalise lui-même la manipulation. En mélangeant la cocaïne chlorhydrate avec de l'eau et du bicarbonate de soude et en chauffant, on obtient des cailloux qui produisent des craquements lorsqu'ils sont chauffés, d'où le nom de crack (encadré 3, schéma 4).

Évolution de la quantité de cocaïne saisie en France sur 18 ans

Le trafic mondial de cocaïne est le plus intense après celui du cannabis. D'importantes quantités sont acheminées

Encadré 2

Carte d'identité de la cocaïne

Nom IUPAC :

méthyl (2R,3S)-3-benzoyloxy-8-méthyl-8-azabicyclo[3.2.1]octane-2-carboxylate

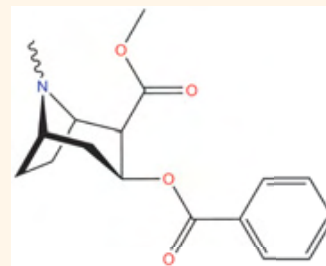
Formule brute : C₁₇H₂₁NO₄

Masse molaire : 303,35 g.mol⁻¹

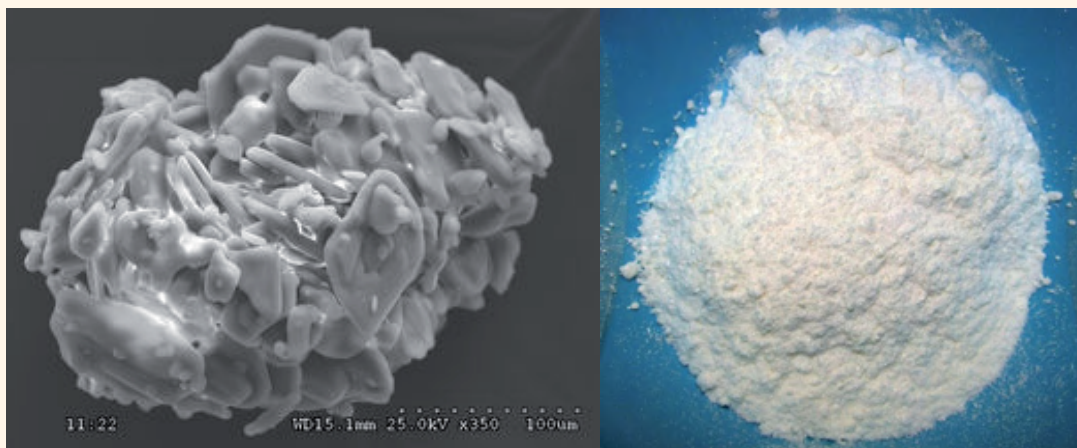
Densité : 1,25 g.cm⁻³

Taille des particules : cristaux orthorhombiques, de 40 à plus de 450 µm [5-6]

Catégorie : stimulant (augmente l'activité du système nerveux sympathique)



La cocaïne est un alcaloïde ester, volatil à l'état de base. Fortement stimulante, elle produit un sentiment d'euphorie, de puissance intellectuelle et physique et une indifférence à la fatigue et à la faim. Elle n'engendre guère de tolérance et aucune dépendance physique n'a été démontrée mais elle provoque une importante dépendance psychique [7]. Contrairement à ce qui se passe pour la dépendance aux opiacés, il n'existe actuellement aucun traitement pharmacologique efficace permettant d'aider les consommateurs de cocaïne à rester sobres ou à réduire leur consommation. Des problèmes d'ordre psychiatrique, cardiovasculaire et d'autres problèmes de santé sont associés à la prise de cocaïne [8].



Vue (x 90) au MEB-EDX (LPS de Lyon).

d'Amérique du Sud (Colombie, Brésil, Équateur, Chili, Argentine et Suriname) en Europe par trois voies principales, essentiellement par mer : les routes « Nord », « Centrale » et « Africaine » (voir encadré 4).

La figure 2 montre l'évolution des quantités saisies en France entre 1990 et 2008. Ces données ont été obtenues à

partir des rapports statistiques fournis par l'Office central pour la répression du trafic illicite de produits stupéfiants (OCRTIS). Depuis 2000, ces quantités n'ont cessé d'augmenter, avec un pic en 2006 dépassant les dix tonnes. On peut distinguer trois filières d'approvisionnement utilisées par les usagers (encadré 4).

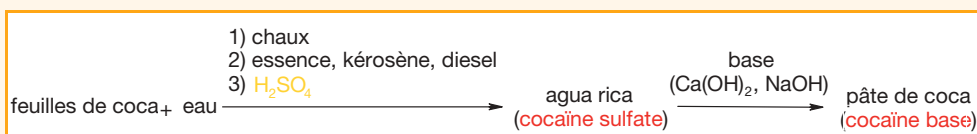
Encadré 3

Fabrication de la cocaïne et du crack

En rouge : produit stupéfiant, en bleu : précurseur chimique⁽⁴⁾ de deuxième catégorie, en jaune : précurseur chimique de troisième catégorie.

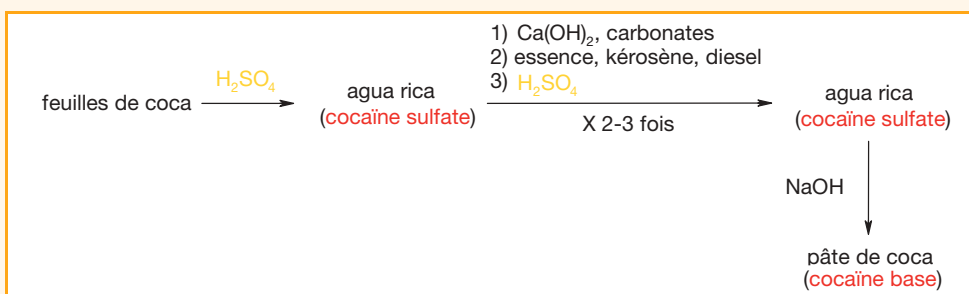
❶ Schéma 1 : extraction de la cocaïne à partir des feuilles de coca avec un solvant.

Extraction basique (au solvant) à l'aide d'un solvant organique (essence, kérosène ou diesel) et d'une base faible (carbonate de calcium ou de sodium). Le mélange feuilles et produits chimiques est réalisé dans un puits de macération et est foulé aux pieds pendant plusieurs heures. Le carbonate de cocaïne passe en solution dans le solvant. Les débris de feuilles sont éliminés après filtration et l'ajout d'acide sulfurique conduit à la formation de sulfate de cocaïne ; sa précipitation à l'aide d'une base forte (soude) va donner la pâte de coca (cocaïne base) qui est mise à sécher puis débarrassée du solvant résiduel.

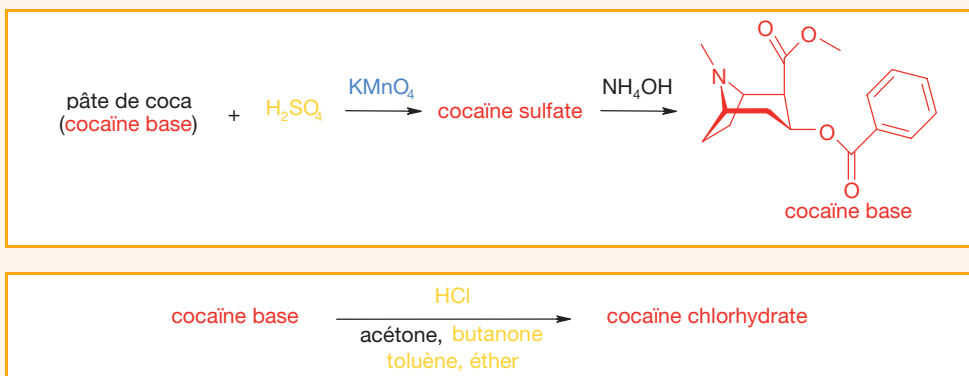


❷ Schéma 2 : étape d'extraction acide pour obtenir la pâte de coca.

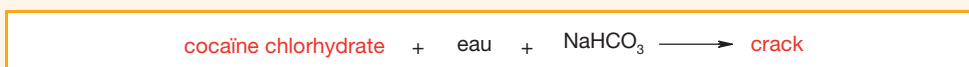
Extraction acide à l'aide d'acide sulfurique. On obtient alors une solution acidifiée de cocaïne ou *agua rica*. Après filtration, celle-ci est neutralisée par de la soude ou du carbonate de sodium. L'ajout d'essence, kérosène ou diesel, permet d'extraire la cocaïne. Une nouvelle addition d'acide sulfurique sur la phase organique produit une nouvelle *agua rica* plus pure que la première. L'ajout final de soude permet de précipiter la pâte de coca.



❸ Schéma 3 : étape d'obtention de la cocaïne chlorhydrate à partir de la pâte de coca.



❹ Schéma 4 : fabrication de la cocaïne base (crack ou free base) à partir de la cocaïne chlorhydrate.



Le **crack** est principalement consommé en inhalant les vapeurs produites par son chauffage dans des pipes très artisanales. La température de fusion de la cocaïne base est de 98 °C, sa volatilisation démarre aux alentours de 90 °C, celle de la cocaïne chlorhydrate à 195 °C [12]. La forme fumée produit très rapidement des effets intenses (absorption pulmonaire rapide, concentration plasmatique très élevée), mais de courte durée ; la dépression profonde qui s'ensuit pousse à la réutilisation et la dépendance s'installe très rapidement [2].

Encadré 4

Les filières d'approvisionnement de la cocaïne

La route « Nord » passe par les Caraïbes. Une partie de la cocaïne est destinée au marché nord-américain et l'autre est en transit vers l'Union européenne. La route « Centrale » est celle passant par la péninsule ibérique avec des voies de transit au Cap Vert, aux Açores, à Madère ou aux îles Canaries.

L'augmentation rapide des saisies en Afrique montre l'importance grandissante du trafic sur ce continent, et en particulier en Afrique de l'Ouest, plaque tournante du trafic de cocaïne de l'Amérique latine vers l'Europe [13]. Il existe aussi un trafic aérien et terrestre à travers l'Afrique du Nord, parfois avec des cargaisons multi-drogues (cocaïne et résine de cannabis) [14].

L'Europe centrale et occidentale est la troisième région de saisies après l'Amérique du Sud et l'Amérique du Nord ; les principaux points d'entrée sont l'Espagne, les Pays-Bas et le Portugal, suivis par la Belgique, la France et le Royaume-Uni. La France, l'Espagne et les Pays-Bas constituent un important centre de distribution au sein de l'Europe.

En France, trois filières principales sont utilisées par les usagers :

- La première, d'accès facile mais avec des risques d'interpellation, donne accès à une cocaïne peu chère mais réputée de qualité médiocre (fortement coupée) auprès principalement d'usagers revendeurs positionnés dans la rue ou dans des lieux publics.
- La deuxième par l'intermédiaire de « vendeurs professionnels » (non usagers) lors de transactions en milieu plus fermé (appartement) ; cela suppose une insertion dans les bons réseaux et la disposition des moyens financiers nécessaires. La cocaïne acquise par cette voie serait plus chère mais réputée beaucoup plus pure.
- La troisième (qui pourrait également approvisionner la première) : des usagers se déplacent directement en Hollande ou en Belgique pour acquérir le produit à moindre coût, mais en petite quantité (entre 5 et 10 g) compte tenu du risque pour leur usage personnel. Certains en destineraient une partie à la revente, la coupant souvent abondamment avec divers produits [10].

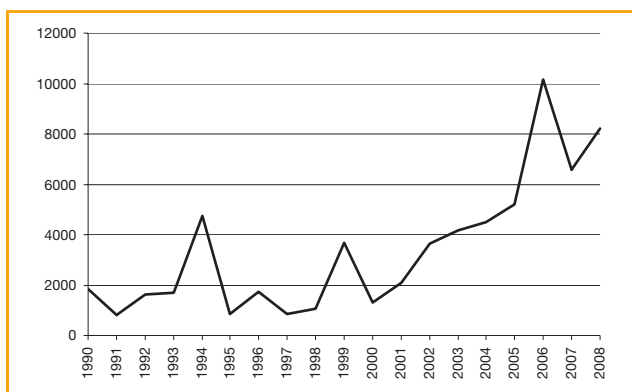


Figure 2 - Évolution de la quantité de cocaïne saisie en France entre 1990 et 2008 (en kg, données OCRTIS).

Aspect macroscopique et chimique de la cocaïne

La cocaïne est principalement trouvée sous forme de poudre de couleur blanche, blanc cassé, même s'il est possible de la trouver sous forme de poudre compacte, caractéristique des échantillons transportés *in corpore*⁽⁵⁾.

Sur la figure 3, on constate que la forme chimique majoritairement rencontrée en France depuis de nombreuses années est le sel chlorhydrate. La forme base libre correspondant au crack est peu rencontrée car peu fréquemment saisie.

Les usagers de crack sont essentiellement visibles dans le nord-est de Paris et les DOM (hormis la Réunion). Ces personnes sont extrêmement marginalisées [10] et dans le reste de la France métropolitaine, la vente de crack est quasi inexistante.

Le mélange base et sel chlorhydrate (en bleu foncé sur la figure 3) correspond à une mauvaise transformation de la cocaïne base en sel chlorhydraté.

Distribution de la teneur en cocaïne

La figure 4 présente l'évolution de la pureté de la cocaïne (calculée en % d'équivalent base) entre 1995 – première année où le dosage de la cocaïne a été entrepris – et 2009.

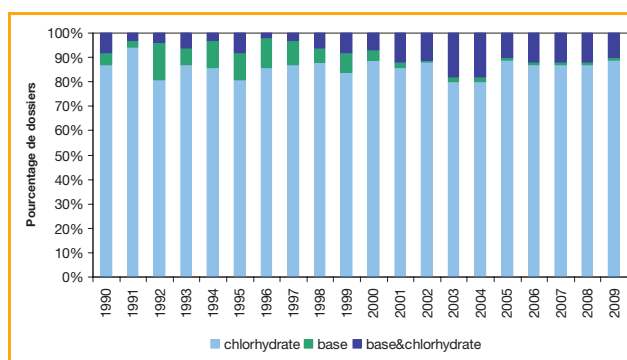


Figure 3 - Évolution de la forme chimique de la cocaïne au cours du temps.

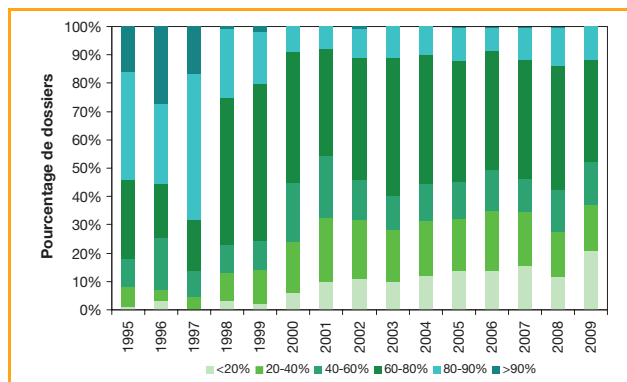


Figure 4 - Évolution de la pureté de la cocaïne (en % équivalent base) au cours du temps.

Avant 1999, la majorité des dossiers contenaient de la cocaïne à une concentration supérieure à 40 %. Cette tendance s'est inversée puisque depuis 2000, on trouve beaucoup plus de cocaïnes avec des concentrations inférieures à 40 % et le pourcentage de dossiers contenant de la cocaïne de concentration supérieure à 90 % avoisine zéro.

Les variations des teneurs extrêmes sont mises en évidence sur la figure 5 ; on constate qu'à partir de 1999, les cocaïnes fortement dosées diminuent au profit des cocaïnes à faibles teneurs. La distribution de la teneur se découpe en deux populations : celle des saisies aéroportuaires dont la

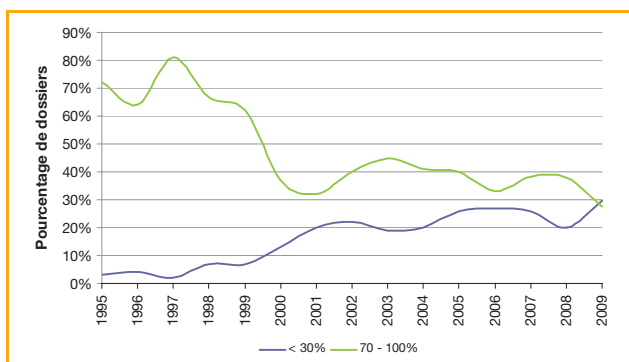


Figure 5 - Évolution au cours du temps des teneurs extrêmes de la cocaïne (% en éq. base).

moyenne se situe entre 70 et 80 %, et celle des saisies de rue avec une moyenne variant de 20 à 30 % (voir figure 6a pour 2009).

La figure 6b révèle la distribution de la teneur pour des saisies « de rue » (quantité saisie inférieure à 1 g) : elle se situe principalement entre 10 et 40 % (moyenne à 30 %).

Les saisies aéroportuaires considérées proviennent essentiellement des aéroports de Paris (Roissy et Orly). Vient ensuite ceux de Matoury (Guyane), de Saint-Exupéry (Lyon) et du Lamentin (Martinique). Cette cocaïne provient directement des pays producteurs. La distribution de sa teneur est illustrée sur la figure 6c : elle se situe principalement entre 60 et 80 % (en équivalent cocaïne base, ce qui représente entre 70 et 90 % en cocaïne chlorhydrate), la moyenne étant de 66 %.

La teneur moyenne en cocaïne dans les saisies est relativement constante depuis 2003 et oscille autour de 54 %.

La cocaïne, même introduite directement sur le territoire, n'est **jamais pure à 100 %**. En effet, comme on l'a vu précédemment, pour obtenir de la cocaïne à partir de la feuille de coca, différentes étapes sont nécessaires. Ces étapes impliquent l'emploi de plusieurs produits chimiques (acides, carbonates, dérivés du pétrole, etc.) et laissent toujours des traces. Ces résidus sont caractéristiques d'une façon de procéder : ils constituent la **signature chimique unique** d'un lot de fabrication qui est exploitée dans la recherche de rapprochements entre affaires [15-17].

Évolution des produits de coupage

Un médicament, substance issue de l'industrie pharmaceutique, est constitué d'un principe actif et de substances d'emballage (excipients) qui vont conférer à la drogue finale des qualités de stabilité, forme, dissolution, ciblage, goût, couleur, esthétique, etc. Ces dernières substances sont

extrêmement variées et les quantités mises en jeu éminemment variables elles aussi. Les excipients, nommés également « véhicules » ou « adjuvants », sont des substances inactives par elles-mêmes, mais qui facilitent l'administration et la conservation du principe médicamenteux.

Dans le cas des drogues illicites, on parle plutôt de *produits de coupage*, substances qui peuvent être inertes (communément appelées diluants) ou pharmacologiquement actives (souvent appelées adultérants). Le choix d'un ou plusieurs produits de coupage obéit à différents critères comme la couleur, la granulométrie, etc. Lorsqu'ils sont inertes, on retrouvera essentiellement des sucres. Par contre, lorsqu'ils sont pharmacologiquement actifs, il s'agira de médicaments qui peuvent avoir différentes actions, comme servir à potentialiser le ou les effet(s) du produit stupéfiant ou au contraire à combattre ses effets « négatifs » lors de la phase de « descente » (s'apparentant à une forme de dépression plus ou moins intense [18]). Néanmoins, la présence de certains médicaments reste parfois inexplicable.

Les produits de coupage les plus fréquemment rencontrés dans la cocaïne sont des substances psychoactives comme le lévamisole, la phénacétine, le diltiazem, la caféine, l'hydroxyzine, la lidocaïne et la procaine, des diluants comme les sucres (mannitol, lactose et glucose) et des adjuvants d'origine minérale tels que l'acide borique et les carbonates (sodium, calcium, etc.).

Évolution de la présence de diluants dans la cocaïne

La figure 7a rapporte l'étude de la variation de la présence de diluants entre 1990 et 2009. Les sucres sont toujours présents comme produits de coupage de la cocaïne, même si le pourcentage de dossiers les contenant ne cesse de diminuer (depuis 2006, on ne les retrouve que dans moins de 15 % des dossiers). Ils se décomposent en deux familles : les disaccharides avec le saccharose, le glucose et le lactose, et les polyols avec le mannitol (pouvant avoir un effet laxatif contrairement aux autres sucres) et l'inositol appelé aussi vitamine B7. On les rencontre sous l'aspect de poudres fluides blanches, solubles dans l'eau.

Variation de la présence d'adultérants dans la cocaïne

L'évolution de la présence d'adultérants ou substances psychoactives dans la cocaïne entre 1990 et 2009 est présentée sur la figure 7b. On remarque que certains produits comme la lidocaïne et la caféine subsistent depuis les années 90, mais leur présence fluctue au cours des ans, avec une tendance à l'augmentation depuis 1999. D'autres apparaissent au fil des années comme la phénacétine, la procaine, le diltiazem, l'hydroxyzine et le lévamisole.

• La **phénacétine** ($C_{10}H_{13}NO_2$) est un composé organique aromatique utilisé principalement comme analgésique.

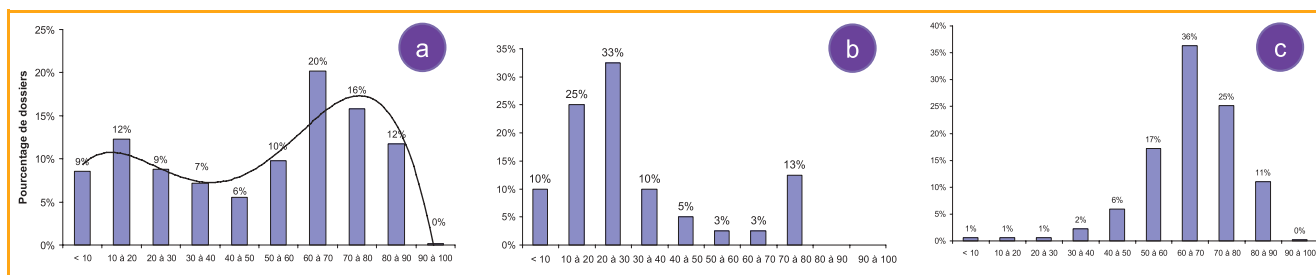


Figure 6 - Distribution de la teneur de la cocaïne (a), dans les saisies de rue (< 1 g) (b) et dans les saisies aéroportuaires (c) pour l'année 2009 (% en éq. base).

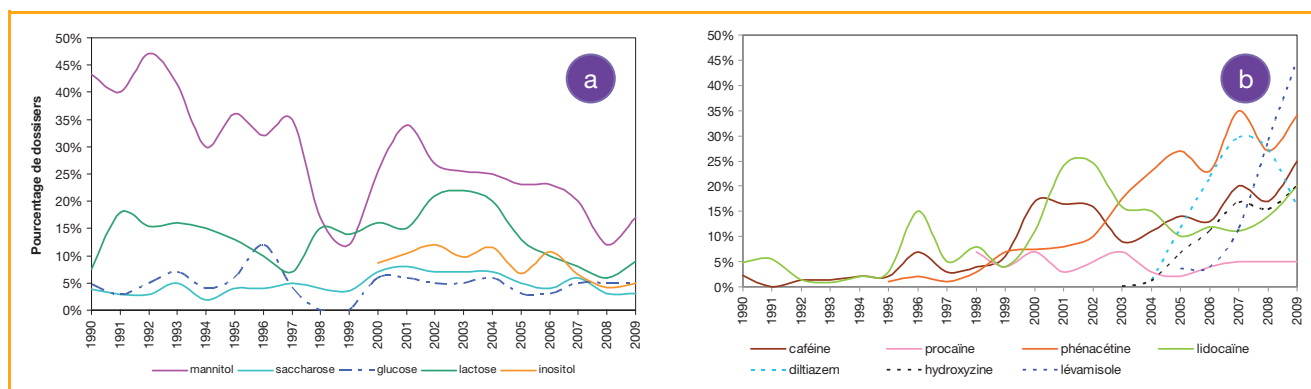


Figure 7 - Évolution des diluants (a) et des substances pharmacologiquement actives (b) présents dans la cocaïne entre 1990 et 2009.

L'évaluation des risques sanitaires liés à son utilisation comme produit de coupage de la cocaïne a été rapportée dans le compte-rendu de la 77^e réunion de l'AFSSAPS - Commission nationale des stupéfiants et psychotropes du 11 décembre 2007 [19]. Elle est apparue en 1995, sa présence dans les dossiers de cocaïne a drastiquement augmenté jusqu'en 2005 et fluctue depuis ; elle était passée de 23 à 35 % entre 2006 et 2007 puis retombée à 27 % en 2008 (est-elle moins disponible à cause de réseaux démantelés ?), et on la retrouve de nouveau dans 34 % des dossiers en 2009.

- Le **diltiazem** ($C_{22}H_{26}N_2O_4S$) est apparu en 2004. De la famille des benzothiazépines (inhibiteur des transports membranaires de calcium), il est utilisé en cardiologie dans le traitement préventif des crises d'angine de poitrine. Ce principe actif est inscrit sur la liste I du Code de santé publique. Sa présence aurait plutôt tendance à diminuer depuis deux ans.

- L'**hydroxyzine** ($C_{21}H_{27}ClN_2O_2$) est apparue en 2003. De la famille des pipérazines, c'est un anxiolytique inscrit sur la liste I du Code de santé publique, utilisé dans le traitement symptomatique des manifestations allergiques diverses [20a].

- Le **lévamisole** ($C_{11}H_{12}N_2S$) a été signalé fin 2004 et sa présence dans les dossiers de cocaïne n'a cessé d'augmenter pour représenter actuellement 45 % des dossiers. C'est un antiparasitaire (anti-ascaris) pouvant provoquer des réactions de type allergique et neurologique [20b]. Il peut également être utilisé en association avec d'autres substances pharmacologiques comme le fluorouracil pour le traitement des cancers du côlon. Sa présence a également été mentionnée dans 30 % des saisies de cocaïne en 2008 aux États-Unis [21].

Ces trois produits de plus en plus rencontrés avec la cocaïne ne sont présents qu'en faible quantité dans les échantillons, en moyenne 5 % pour le diltiazem avec un

maximum à 18 %, 7 % pour l'hydroxyzine et le lévamisole avec des maxima à 22 % et 33 % respectivement.

- La **caféine** ($C_8H_{10}N_4O_2$), de la famille des méthylxanthines, est présente dans de nombreux aliments comme les grains de café, le thé, le cacao (chocolat), la noix de cola, le maté ou la graine de guarana. Elle possède des propriétés de stimulant du système nerveux central et du système cardio-vasculaire. Dans sa forme pure, c'est une poudre blanche au goût extrêmement amer. C'est le produit de coupage le plus fréquemment identifié dans les échantillons d'héroïne (quelle que soit sa forme chimique) ; elle est utilisée pour aider au processus de sublimation de la diacétylmorphine (ou héroïne) lorsqu'elle est fumée [22]. On peut donc supposer que sa présence dans la cocaïne, qui peut également être fumée, a la même vocation.

- La **lidocaïne** ($C_{14}H_{22}N_2O$) est un anesthésique local et un anti-arythmique de la famille des amino-amides commercialisé dans de nombreux pays sous le nom de Xylocaïne® et classé sur la liste II du Code de santé publique [23]. Son association avec la cocaïne peut s'expliquer d'une part parce qu'il s'agit d'une poudre blanche, et d'autre part par sa propriété d'anesthésique local au même titre que la cocaïne (les utilisateurs vérifient la « qualité » de la cocaïne en l'appliquant sur les gencives : ça « gèle » les gencives).

- La **procaine** ($C_{13}H_{20}N_2O_2$), de la famille des amino-esters, est une autre substance présentant la même propriété que la lidocaïne. Elle est commercialisée sous le nom de Novocaïne® et classée sur la liste II du Code de santé publique. Apparue en 1998, sa présence a beaucoup varié au cours du temps jusqu'en 2006 où il semblerait qu'elle se soit stabilisée.

La répartition des produits de coupage présents dans les cocaïnes d'importation est présentée sur la figure 8a.

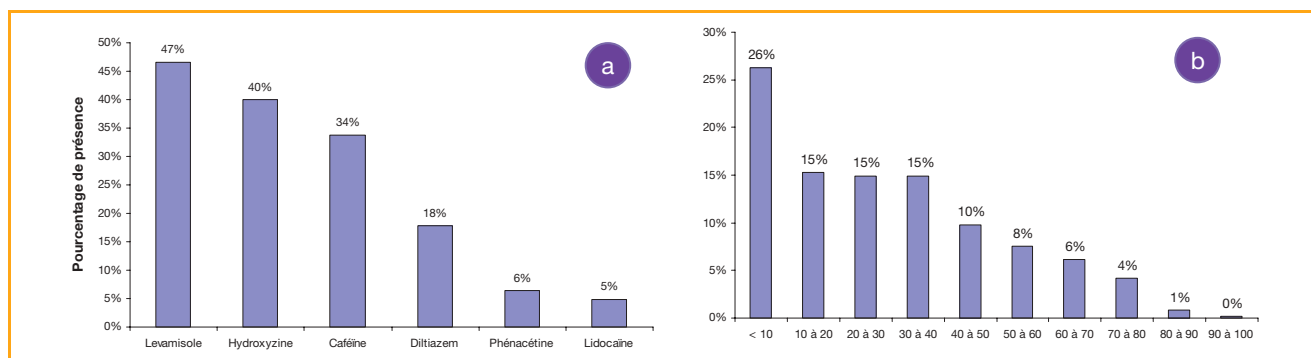


Figure 8 - Présence des substances psychoactives associées avec la cocaïne dans les saisies réalisées aux aéroports (a) et distribution de la teneur en phénacétine dans la cocaïne (b) pour l'année 2009.

D'après ce graphique, on peut déduire que le diltiazem, l'hydroxyzine et le lévamisole sont ajoutés en amont, c'est-à-dire dans le pays d'origine. En effet, les laboratoires d'analyse de produits stupéfiants colombiens nous ont confirmé leur présence sur leur territoire.

Par contre, la phénacétine, la procaine et la lidocaïne ne se retrouvent quasiment pas dans les dossiers de cocaïne saisie aux aéroports : elles sont donc ajoutées à la cocaïne après son arrivée en Europe. Des saisies pures de ces trois substances ont d'ailleurs été réalisées entre 2007 et 2009.

La caféine est ajoutée en amont et en aval du circuit de distribution.

La figure 8b montre la distribution de la teneur en phénacétine dans les échantillons de cocaïne (année 2009) : celle-ci est assez variable et se situe essentiellement en dessous de 40 % (moyenne à 29 %).

Conclusion

Les données enregistrées sur la cocaïne depuis dix-neuf ans par le Laboratoire de Police Scientifique (LPS) de Lyon puis les autres laboratoires de Police et l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN) nous permettent de disposer d'informations précieuses sur la variation en temps réel de la composition chimique de cette drogue. **La récolte de ces données et l'exploitation statistique offrent un « monitoring » de la cocaïne, conduisant à une meilleure connaissance et à une certaine anticipation sur son évolution.** Ceci est aussi vrai pour les produits de coupage associés à la cocaïne. On remarque en effet des fluctuations au niveau des substances psychoactives comme avec la phénacétine et l'apparition de nouveaux produits comme le diltiazem, le lévamisole et l'hydroxyzine.

Remerciements

Les auteurs remercient l'ensemble des personnels des sections stupéfiants des LPS et plus particulièrement les correspondants STUPS© ; Carole Paetzold, Audrey Bleart, Geneviève Bertrand, Benoît Saclier, Fabrice Bouchet et Bruno Sera, ainsi que Marie Vialette, Stéphane Pedreno et Thierry Soto, respectivement gestionnaires informatiques et coordinateur de l'application à l'INPS.

Notes et références

- (1) **Teneur ou pourcentage en équivalent base** : correspond à la teneur ou au pourcentage de la molécule sous sa forme chimique de base libre. Pour la cocaïne, le taux de conversion pour passer d'une molécule de sel chlorhydrate à une molécule de base libre correspond à 0,89 (Mw base/Mw HCl).
- (2) **Coquero** : personne mastiquant des feuilles de coca.
- (3) **Base (cocaïne)** : substance dont la structure contient un ou plusieurs atomes d'azote (groupement amine). On l'appelle également alcaloïde (de l'arabe *al-qili* (1509) (alcali), la soude, et du grec *eidos* (oïde), qui a l'apparence de) lorsqu'elle est dérivée de matériel végétal. Elle réagit avec des acides pour former un sel. De nombreuses bases sont insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques.
- (4) **Précurseur chimique** : substance chimique fréquemment utilisée dans la fabrication illicite de stupéfiants et de substances psychotropes. Des dispositions législatives et réglementaires visent à assurer une surveillance et un encadrement du commerce licite de ces substances. La Mission nationale de contrôle des précurseurs chimiques (MNCPC) est l'autorité compétente intervenant dans la mise en œuvre et le contrôle de l'application de la réglementation. Les précurseurs chimiques sont soumis à contrôle et sont répartis en trois catégories, la catégorie 1 étant la plus sensible.
- (5) **In corpore** (traduction littérale du latin « dans le corps ») : se dit de la cocaïne conditionnée sous forme de boulettes ovales et ingérée par des passeurs ou « mules » dans le cas du transport aérien.

- [1] *Usage et trafic des produits stupéfiants en France en 2008*, Office central pour la répression du trafic illicite des stupéfiants (OCRTIS), Nanterre, 2009.
- [2] Bruneton J., *Pharmacognosie. Phytochimie. Plantes médicinales*, 3^e éd., Tec & Doc, 1999.
- [3] Richard D., Senon J.L., Valleur M., *Dictionnaire des drogues et des dépendances*, Larousse en extenso, 2009.
- [4] *World Drug Report 2009*, United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC), United Nations Publication, New York, 2009.
- [5] Muhtadi F.J., Al-Badr A.A., Cocaine hydrochloride, *Analytical profiles of drug substances*, 1986, 15, p. 151.
- [6] Kratochvil B., Brown B., Sampling errors in the determination of cocaine in seized drug, *Journal of Forensic Sciences*, 1984, 29(2), p. 493.
- [7] Pol D., *Dictionnaire encyclopédique des drogues*, Ellipses, 2002.
- [8] *Rapport annuel 2009. État du phénomène de la drogue en Europe*, Observatoire européen des drogues et des toxicomanies (OEDT), 2009.
- [9] *World Drug Report 2008*, United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC), United Nations Publication, 2008.
- [10] Cadet-Tairou A., Gandilhon M., Lahaie E., Chalumeau M., Coquelin A., Toufik A., *Drogues et usages de drogues. État des lieux et tendances récentes 2007-2009 en France*. 9^e éd. du rapport national du dispositif TREND, Observatoire français des drogues et toxicomanies (OFDT), Saint-Denis, 2010.
- [11] *Les prix des stupéfiants en France - Photographie au 2^e trimestre 2008*, Office central pour la répression du trafic illicite des stupéfiants (OCRTIS), Nanterre, 2008.
- [12] Casale J.F., Assessment of the volatility (smokeability) of cocaine base containing 50 percent mannitol: is it a smokeable form of "crack" cocaine?, *Microgram Journal*, 2005, 3(3-4), p. 130.
- [13] *Rapport sur la situation du trafic de cocaïne en Afrique de l'ouest*, United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC), United Nations Publication, 2007.
- [14] *Project COLA - European Union cocaine situation report 2007*, Europol, La Hague, 2007.
- [15] Ehleringer J.R., Cooper D.A., Lott M. J., Cook C.S., Geo-location of heroin and cocaine by stable isotope ratios, *Forensic Sci. Int.*, 1999, 106(1), p. 27.
- [16] Dujourdy L., Besacier F., Headspace profiling of cocaine samples for intelligence purposes, *Forensic Sci. Int.*, 2008, 179(2-3), p. 111.
- [17] Besacier F., Dujourdy L., Soto T., Outils et méthodologies de police scientifique pour l'étude des drogues, *Cahiers de la Sécurité*, 2008, 5, p. 81.
- [18] *Drogues et dépendances. Le livre d'information*, Institut National de Prévention et d'Éducation pour la Santé (INPES), Saint-Denis, 2006.
- [19] Document consulté sur le site <http://afssaps.sante.fr/html/cnsp/cnsp.htm> le 17 mai 2009.
- [20] OFDT, note d'information a) du 21 novembre 2005, b) du 24 janvier 2005.
- [21] Casale J.F., Corbeil E.M., Hays P.A., Identification of levamisole impurities found in illicit cocaine exhibits, *Microgram Journal*, 2008, 6(3-4), p. 82.
- [22] Huizer H., Analytical studies on illicit heroin. V. Efficacy of volatilisation during heroin smoking, *Pharmaceutisch Weekblad Scientific*, 1987, 9(4), p. 203.
- [23] Information obtenue le 3 mai 2009 sur www.vidal.fr.



L. Dujourdy



V. Ladrone

Laurence Dujourdy (auteur correspondant) est responsable adjointe, **Fabrice Besacier**, responsable, et **Virginie Ladrone**, ingénieur, de la section Stupéfiants du Laboratoire de Police Scientifique de Lyon*.



F. Besacier

* Institut National de Police Scientifique, Laboratoire de Police Scientifique de Lyon, 31 avenue Franklin Roosevelt, F-69134 Écully Cedex.

Courriels : laurence.dujourdy@interieur.gouv.fr, fabrice.besacier@interieur.gouv.fr, virginie.ladrone@gmail.com

Profilage des impuretés de l'amphétamine

Virginie Ladroue, Laurence Dujourdy et Fabrice Besacier

Résumé

L'amphétamine est une drogue de synthèse produite et consommée en Europe. Pour contribuer à la lutte contre son trafic et sa production, certains laboratoires de police scientifique appliquent une méthodologie appelée profilage qui permet d'établir des liens entre différentes saisies. Une telle information peut se révéler éclairante pour les services opérationnels et sous-tendre le démantèlement de réseaux de trafic de stupéfiants. Des laboratoires européens ont établi un partenariat pour mettre au point une méthode d'analyse harmonisée permettant d'alimenter une base de données à l'échelle européenne et ainsi de lutter contre le trafic au niveau supranational. En France, seul l'Institut National de Police Scientifique (INPS) est membre de ce réseau. La méthode consiste en l'extraction liquide-liquide d'impuretés de fabrication, suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Les profils d'impuretés (abondance de chaque composé cible), qui constituent de véritables signatures chimiques de chaque lot de production, sont ensuite inscrits dans une base de données commune et comparés entre eux pour établir des rapprochements. Cet article présente le principe du profilage et revient sur les différentes étapes qui furent nécessaires au développement de la méthode européenne harmonisée de profilage de l'amphétamine.

Mots-clés

Profilage, amphétamine, stimulants de type amphétamine, impuretés, lot, base de données.

Abstract

Impurity profiling of amphetamine

Amphetamine is an illicit synthetic drug produced and consumed in Europe. To contribute to fight against illicit trafficking and production of amphetamine, some forensic laboratories use a methodology called profiling which allows links between seizures. Such information can be helpful for operational services and support the dismantling of illicit drugs trafficking networks. A consortium of European forensic laboratories has been set to develop an harmonised analytical method in order to feed a database at European scale and therefore fight trafficking at a supranational level. In France, only the Institut National de Police Scientifique (INPS) makes part of this network. The method consists in liquid-liquid extraction of amphetamine impurities followed by gas chromatographic/mass spectrometric analysis. The impurity profiles (abundance of each target compound), that constitute a chemical signature of each production batch, are then registered in a common database and compared in order to link different seizures. This article aims at explaining the concept of profiling and illustrating the various steps required for the development of the European harmonised method for the profiling of amphetamine.

Keywords

Profiling, amphetamine, amphetamine type stimulants, impurity, batch, database.

Parmi la grande diversité des substances classées comme stupéfiants synthétiques, c'est-à-dire intégralement synthétisées en laboratoire, les stimulants* dérivés de la phényléthylamine constituent un groupe très important en termes de production, trafic et consommation. Autrement appelé ATS en anglais, pour « amphetamine-type stimulants », ce groupe comprend notamment l'amphétamine proprement

dite, la méthamphétamine et la MDMA (3,4-méthylènedioxy-méthamphétamine) (*figure 1*). La dénomination ecstasy* renvoie quant à elle à une multitude de composés apparentés à la MDMA, si ce n'est la MDMA elle-même.

L'amphétamine* est un stimulant du système nerveux central qui existe sous la forme de deux énantiomères D(+) et L(-), le premier étant le psychoactif le plus puissant. Elle a

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

Amphétamines : groupe de drogues de synthèse comprenant l'amphétamine proprement dite, la méthamphétamine et les composés assimilés. Cet ensemble est distinct de la MDMA et des ecstasy.

Ecstasy : groupe de drogues de synthèse comprenant la MDMA et dérivés. Le terme peut aussi désigner la MDMA elle-même. L'amphétamine et la méthamphétamine en sont exclues.

MDMA : 3,4-méthylènedioxy-méthamphétamine.

Précurseur chimique de drogue : réactif qui entre dans le processus de fabrication (synthèse, extraction, purification) des drogues. Le commerce des précurseurs chimiques fait l'objet d'une réglementation internationale.

Prévalence annuelle : mesure du nombre/pourcentage d'individus qui ont consommé une drogue illicite une fois au moins au cours des douze mois précédant l'évaluation.

Stimulants de type amphétamine (STA) : ensemble des drogues de synthèse dérivées de la phényléthylamine. On distingue deux sous-ensembles : les amphétamines (amphétamine proprement dite, méthamphétamine et dérivés) et les ecstasy (MDMA et dérivés).

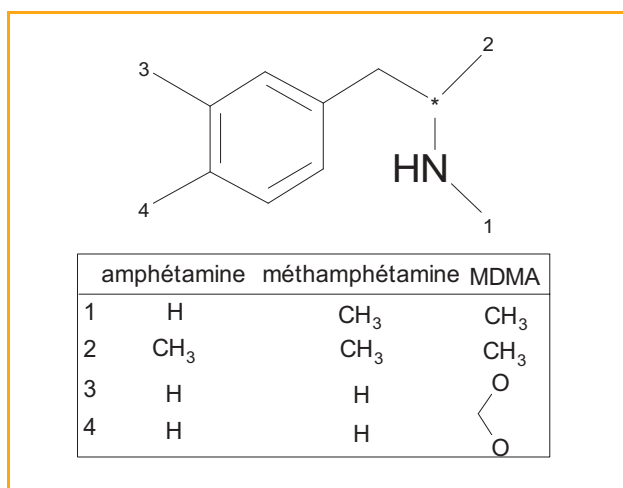


Figure 1 - Les principales phényléthylamines.

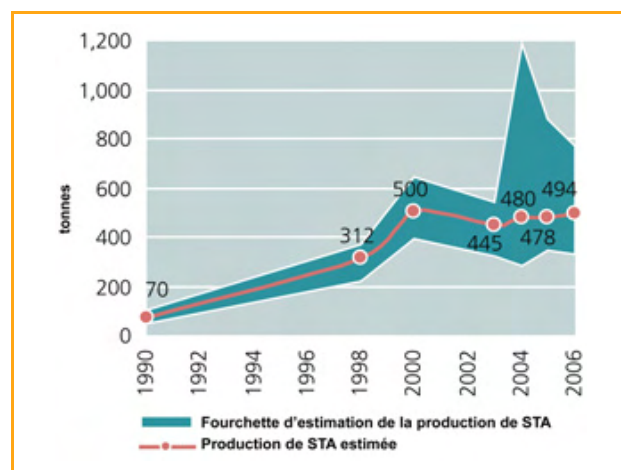


Figure 2 - Estimation de la production mondiale de stimulants de type amphétamine entre 1990 et 2006. Source : UNODC.

été synthétisée pour la première fois en 1887. Néanmoins, la synthèse qui fera vraiment date et sera suivie d'exploitation commerciale est celle de Gordon Alles en 1927 à l'Université de Californie à Los Angeles.

Initialement, l'amphétamine était indiquée dans le traitement de l'asthme (action bronchodilatatrice). Son essor date de la Seconde Guerre mondiale, au cours de laquelle elle fut distribuée aux soldats pour accroître leur endurance. Au sortir de la guerre, son usage dans la société civile se répand pour ses propriétés excitatrices (étudiants en révision, chauffeurs routiers, chevaux de course) et anorexigènes, d'abord au Japon, puis à partir des années 50 aux États-Unis, en Scandinavie et en Grande-Bretagne.

À la suite d'affaires spectaculaires, comme le décès sous amphétamines du coureur cycliste britannique Simpson dans la montée du Mont Ventoux lors du tour de France 1967, des mesures législatives ou réglementaires furent adoptées. Au niveau international, la convention des Nations unies de 1971 sur les substances psychotropes inscrit la molécule au tableau II des substances soumises à contrôle [1]. En France, après un premier classement différent pour les formes orales et injectables, un arrêté du 6 avril 1971 inscrit tous les médicaments à base d'amphétamine au tableau B de la pharmacopée (produits stupéfiants). La synthèse relativement aisée des amphétamines donnera cependant assez rapidement lieu à un commerce clandestin pour pallier l'interruption de l'approvisionnement légal [2-3].

Le marché de l'amphétamine

Production

Dans son rapport mondial sur les drogues 2008, l'Office des Nations unies contre les drogues et le crime (UNODC en anglais) estime que la production mondiale de STA (stimulants de type amphétamine*) a atteint 496 tonnes en 2007 [4]. Cette valeur, qui reste dans la fourchette des 450-500 tonnes connue depuis 2000, confirme la stabilisation globale observée sur le moyen terme (figure 2). Le léger déclin de production d'ecstasy (de 113 t en 2005 à 103 t en 2006) et de méthamphétamine (de 278 à 267 t) a été compensé par une augmentation de production d'amphétamine (de 88 à 126 t).

Après dix ans de croissance régulière, le nombre de laboratoires illicites d'amphétamine démantelés s'est stabilisé⁽¹⁾. Il a crû de 82 en 1996 à 649 en 2004 avant de s'établir à 513 en 2006⁽²⁾.

La synthèse de STA est régio-spécifique, fluctuant selon à la fois la demande et la disponibilité en précurseurs* (matières premières employées lors de la synthèse). Contrairement à ses coreligionnaires dont la production se situe principalement en Océanie et Amérique du Nord, l'amphétamine continue à être majoritairement produite en Europe⁽³⁾. Ainsi, parmi les 26 pays ayant rapporté des démantèlements de laboratoires d'amphétamine entre 2000 et 2006, 19 (73 %) se situaient en Europe. De fait, la quantité d'amphétamine saisie en Europe a plus que doublé entre ces mêmes années.

Trafic

Pour enrayer la production de drogues de synthèse, plusieurs axes de lutte sont employés : en amont, la réduction du trafic des précurseurs chimiques, et en aval, l'analyse des drogues saisies pour en retirer des informations sur l'organisation des réseaux criminels. Bien que le trafic de produits finaux de STA soit principalement intra-régional [4], certains éléments donnent à penser que le trafic inter-régional se développe. En 2006, les saisies mondiales de STA ont à nouveau augmenté pour atteindre 47,6 tonnes, soit un peu moins que le record atteint en 2000.

Le trafic de précurseurs reste quant à lui essentiellement inter-régional, la plupart d'entre eux étant acheminés depuis l'Asie du Sud, de l'Est et du Sud-Est. Face à cette réalité, les États se sont dotés d'une législation internationale et d'outils transnationaux (système en ligne PEN et projet PRISM de l'Organe international de contrôle des stupéfiants par exemple) visant à juguler le trafic de précurseurs chimiques. La convention des Nations unies contre le trafic illicite de stupéfiants et de substances psychotropes de 1988 fixe une liste de produits dont le commerce est surveillé [5]. Cette législation est reprise aux niveaux communautaire⁽⁴⁾ et national⁽⁵⁾. En France, c'est la MNCPC (Mission nationale de contrôle des précurseurs chimiques de drogues) qui est chargée de veiller au respect de cette réglementation. La législation française distingue ainsi trois catégories de précurseurs contrôlés répondant à différents régimes juridiques

Tableau I - Les précurseurs contrôlés au terme du décret 96-1060 du 5 décembre 1996 modifié en dernier par le décret 2004-150 du 13 février 2004.

Catégorie 1	Catégorie 2	Catégorie 3
Acide lysergique Acide N-acétylanthranilique Éphédrine Ergométrine Ergotamine Huile de sassafras Isosafrole 3,4-méthylènedioxyphénylpropan-2-one (ou PMK en anglais) Noréphédrine Phényl-1-propanone-2 (ou BMK en anglais) Pipéronal Pseudoéphédrine Safrole	Acide anthranilique Acide phénylacétique Anhydride acétique Permanganate de potassium Pipéridine	Acétone Acide chlorhydrique Acide sulfurique Éther éthylique Méthyléthylcétone Toluène

(tableau I). Le contrôle des précurseurs, bien qu'efficace, a cependant ses limitations car les trafiquants réagissent aux dispositions normatives en modifiant les voies de synthèse et les voies d'acheminement. Des éléments portent à croire que des synthèses impliquant des précurseurs hors des contrôles internationaux, tels que des préparations pharmaceutiques, des extraits naturels d'éphédra et des produits chimiques actuellement non réglementés, se développent [4].

L'analyse des drogues saisies peut permettre de mettre en évidence ces changements. Les approches en amont et en aval sont donc toutes deux nécessaires et complémentaires.

Consommation

On estime que 24,7 millions de personnes à travers le monde, soit 0,6 % de la population âgée de 15 à 64 ans, ont consommé des amphétamines en 2006 (tableau II), ce qui fait des amphétamines (amphétamine, méthamphétamine et assimilés, hors ecstasy) le deuxième groupe de substances le plus consommé, loin derrière le cannabis. Le niveau de consommation des STA se révèle par ailleurs supérieur à celui de la cocaïne et de l'héroïne réunies.

L'Europe représente 10 % des utilisateurs d'amphétamines. Bien que l'amphétamine reste la plus populaire des drogues de ce groupe, la méthamphétamine fait son apparition de façon croissante en République Tchèque et en Slovaquie.

Voies de synthèse, impuretés et profilage

Le concept de profilage

Au sens de l'ENFSI (European Network of Forensic Science Institutes), l'activité de profilage consiste en

l'utilisation de méthodes analytiques pour déterminer les propriétés chimiques et/ou physiques d'une substance illicite dans le but de comparer les saisies entre elles. Cette comparaison peut servir des objectifs de renseignement (stratégique, tactique) ou avoir valeur de preuve. À l'instar du profil génétique, le profil chimique d'un échantillon est hautement spécifique et peut indiquer sa filiation. En effet, la composition en impuretés ne peut être reproduite d'un lot de fabrication à un autre. Il existe donc une signature chimique spécifique à chaque lot. Ainsi, lorsque deux échantillons possèdent des profils similaires, on peut en déduire une origine commune, c'est-à-dire que les deux saisies proviennent d'un même lot de fabrication, initialement plus grand, qui a été divisé au cours de la distribution. L'établissement de tels rapprochements est d'un grand intérêt pour les services opérationnels qui peuvent de la sorte combiner d'autres éléments d'enquête avec les résultats d'analyse et démanteler des réseaux de trafic de stupéfiants. De plus, la nature et l'abondance des impuretés est caractéristique d'une voie de synthèse. Il est par conséquent possible de déterminer quelle voie a été employée pour produire ledit lot. Cette seconde information est également intéressante pour les services d'enquête.

Le profilage chimique exploite le fait que les stupéfiants ne sont jamais purs. En effet, les drogues saisies sont quasi systématiquement adulterées par des produits de coupage. Quand bien même elles ne le seraient pas, les trafiquants qui fabriquent ces drogues de façon illicite ne disposent pas des mêmes ressources nécessaires pour purifier leur production que l'industrie pharmaceutique par exemple. Dans le cas des drogues d'origine naturelle (telles que la cocaïne et l'héroïne), de nombreux alcaloïdes naturellement présents dans la plante, mais aussi des produits de dégradation et des solvants résiduels du processus de fabrication, sont retrouvés dans le produit final. Il en va de même pour les drogues de synthèse, dans lesquelles des traces de produits secondaires de

Tableau II - Estimation de l'ampleur de l'usage de drogues (prévalence annuelle*) en 2006-2007 (ou dernière année disponible). Source : UNODC.

	Cannabis	Stimulants de type amphétamine		Cocaïne	Opiacés	dont héroïne
		Amphétamines	Ecstasy			
Nombre d'utilisateurs (par millions de personnes)	165,6	24,7	9	16	16,5	12
En pourcentage de la population mondiale âgée de 15 à 64 ans	3,9 %	0,6 %	0,2 %	0,4 %	0,4 %	0,3 %

réaction, de catalyseur ou de réactif sont trouvées dans le produit fini. Chacun de ces éléments (produit de coupage, alcaloïde naturel, impuretés de synthèse, produit de dégradation, solvants résiduels) peut constituer un paramètre sur la base duquel les échantillons sont comparés.

La sélection des paramètres à prendre en compte pour un profil est un long processus. Seuls ceux qui sont stables dans le temps (dont l'abondance ne varie pas en fonction de la durée de stockage ou les coupages successifs par exemple) et qui sont pertinents (si un composé est systématiquement présent dans les mêmes proportions, il ne présente pas d'intérêt car peu discriminant) seront choisis pour constituer l'empreinte chimique. Ces paramètres peuvent être qualitatifs (présence ou absence d'un composé) ou quantitatifs (abondance relative d'un composé).

La détermination analytique d'un profil chimique est assortie d'un traitement statistique qui permet de déterminer de façon fiable et avec un pourcentage de risque (incertitude) le degré de similitude de deux profils. Concrètement, à partir d'un certain seuil de similitude, deux échantillons seront déclarés liés (issus d'un même lot) ; en dessous d'un autre seuil, les échantillons seront déclarés non liés.

Le potentiel de cette méthodologie prend toute son ampleur lorsqu'il ne s'agit plus simplement de comparer deux cas isolément, mais lorsque tous les profils déterminés sont stockés dans une base de données. Chaque fois qu'un nouveau profil est mesuré, il est comparé aux précédents et des liens avec des affaires antérieures peuvent être établis. Ainsi, des échantillons de drogues saisis par des services différents, à des dates différentes, en des lieux différents, peuvent être identifiés comme provenant d'un même lot de fabrication sans que l'enquête ne le laisse soupçonner par ailleurs. La gestion combinée des informations relatives à la saisie et des résultats d'analyses est réalisée à l'aide d'un logiciel de cartographie sémantique utilisé notamment en analyse criminelle (I2®) (figure 3). Il s'agit d'un outil efficace de présentation et d'analyse de l'information pour communiquer et supporter la prise de décision. En effet, les réseaux peuvent devenir vite tentaculaires et une représentation sous forme de cartographie des liens chimiques fournit une vision globale du trafic et offre des informations complémentaires à l'enquête.

Les impuretés de l'amphétamine

Dans le cas d'une drogue de synthèse comme l'amphétamine, des composés minoritaires qui apparaissent dans le produit fini peuvent provenir des protocoles de synthèse employés dans le laboratoire, des impuretés contenues dans les produits chimiques de base, de réactions secondaires, mais aussi du traitement *a posteriori* que connaît la drogue : coupage, manipulation, stockage [6]. Nous nous concentrons ici sur les impuretés de synthèse liées à une purification insuffisante du produit brut.

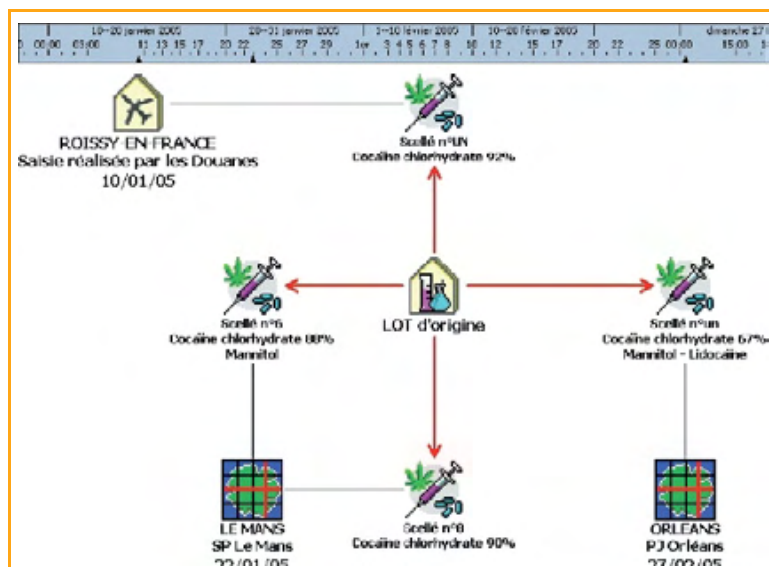


Figure 3 - Visualisation des liens chimiques mis en évidence dans un trafic de cocaïne à l'aide du logiciel I2®.

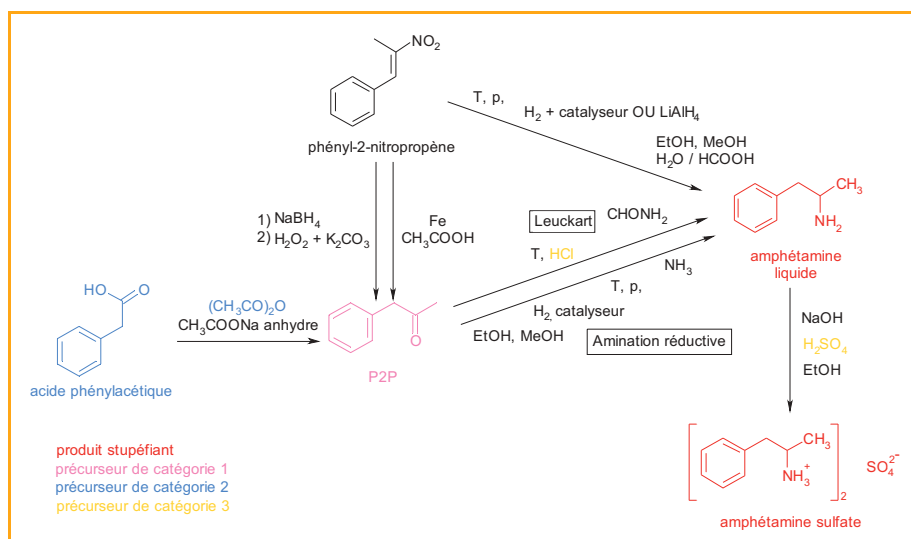


Figure 4 - Principales voies de synthèse de l'amphétamine.

On compte trois principales voies de synthèse d'amphétamine en Europe : la réaction de Leuckart sur la phényl-1-propanone-2 (P2P), aussi appelée benzylméthylcétone (« benzylmethylketone », BMK en anglais), l'amination réductrice de la P2P, et la voie du phényl-1-nitropropane [6-7] (figure 4). Chacune de ces voies a des impuretés de synthèse qui lui sont propres. Ainsi par exemple, la 4-benzylpyrimidine n'est présente que lors d'une synthèse *via* la voie de Leuckart (figure 5a), tandis que le N-(1-méthyl-2-phényléthyl)-2-phénylacétamide (figure 5b) est présent dans

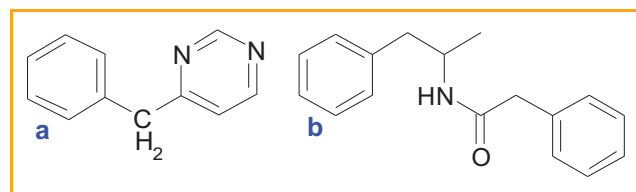


Figure 5 - 4-benzylpyrimidine (a) et N-(1-méthyl-2-phényléthyl)-2-phénylacétamide (b).

des synthèses par amination réductrice tandis qu'il n'apparaît qu'à l'état de traces pour Leuckart [8]. Il est ainsi possible, à partir du profil, de déterminer quelle voie de synthèse a été employée. Il s'agit d'informations précieuses pour les services d'enquête car cela peut révéler le niveau d'expertise des chimistes clandestins, mettre en évidence des changements d'approvisionnement en précurseurs, et plus généralement indiquer quel type de structure ils doivent rechercher (utilisation d'un réacteur sous pression par exemple).

Mise au point d'une méthode harmonisée de profilage d'impuretés

La méthode harmonisée

L'amphétamine, une problématique européenne

À l'heure d'une augmentation patente des échanges internationaux, les frontières deviennent plus perméables aux biens et aux individus, et les stupéfiants ne font pas exception en la matière. À la différence de la plupart des autres drogues (telles que cannabis, cocaïne, héroïne), l'amphétamine a la caractéristique d'être produite sur le territoire européen, principalement en Pologne et aux Pays-Bas [4], avant d'être distribuée dans d'autres pays à l'intérieur de l'espace européen. Ainsi, produite et consommée en Europe, l'amphétamine connaît une diffusion intra-européenne souvent vérifiée par la mise en évidence de réseaux transfrontaliers. Il existe donc un réel besoin pour une réponse répressive transnationale à l'échelle européenne de ces structures criminelles. Cette réponse a pris la forme d'une base de données de profils d'impuretés chimiques d'amphétamine. Les laboratoires de police scientifique de plusieurs pays se sont associés pour élaborer une base de données commune de profils d'amphétamines saisies dans leurs pays respectifs. Cette dernière rend possible l'établissement de rapprochements entre des échantillons saisis dans des pays différents. Charge revient ensuite aux services de police nationaux des pays concernés d'exploiter conjointement ces résultats.

Or, pour que les données enregistrées dans la base soient comparables et mènent à des rapprochements, il est primordial d'obtenir des résultats analytiques comparables ; cela passe dans ce cas par l'application d'une méthode analytique identique dans tous les laboratoires du réseau. Cette méthode harmonisée, qui a été mise au point par un consortium de laboratoires de police scientifique européens grâce à des financements communautaires et de l'Office Fédéral Suisse de l'Éducation et de la Science, est aujourd'hui mise en œuvre en Allemagne, Angleterre, Belgique, Danemark, Estonie, Finlande, France, Norvège, Pays-Bas, Pologne et Suède. Le Laboratoire de Police scientifique de Lyon (qui dépend de l'Institut National de Police Scientifique, INPS) avait contribué au développement de l'EHMPA (European harmonised method for the profiling of amphetamine) et est aujourd'hui le seul laboratoire en France à l'appliquer.

Extraction (figure 6)

200 ± 5 mg d'amphétamine sont pesés dans des tubes à essais. 4 mL de tampon TRIS (1 M, pH 8,10) sont ensuite ajoutés et le tout est agité 10 min. 200 µL de toluène contenant l'étalon interne (nonadécane à 10 µg/mL) sont ajoutés. On agite 10 min supplémentaires et on centrifuge à 3 000 tours/min pendant 3 min. La phase organique est prélevée et transférée dans un flacon muni d'un restricteur [9].

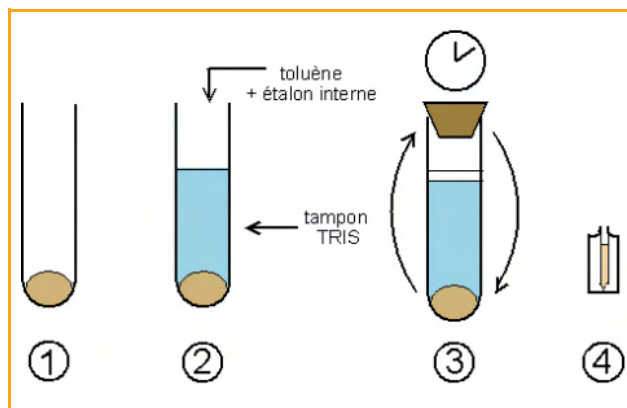


Figure 6 - Préparation d'échantillon par la méthode harmonisée de profilage.

Analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à un spectromètre de masse (MS)

L'appareil (Agilent HP6890 ou supérieur) est équipé d'une colonne DB-35MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) et d'une précolonne DB-35MS (2,5 m x 0,25 mm x 0,10 µm) liées par un raccord en quartz. Le chromatographe fonctionne sous flux d'hélium en mode débit constant. Le programme de température est le suivant : 1 min à 90 °C puis 8 °C/min jusqu'à 300 °C, on reste 10 min à 300 °C. 1 µL d'échantillon est injecté en mode splitless, la température de l'injecteur est de 250 °C. On utilise le système « retention time locking » (RTL) qui fixe le temps de rétention de l'étalon interne à 15 min [9].

Le spectromètre de masse (Agilent 5973 ou supérieur) fonctionne en mode full scan. Le délai de solvant est fixé à 4 min. Deux groupes de masses sont mesurés entre 4 et 30 min, puis à partir de 30 min. Les températures de la ligne de transfert, de la source et du quadrupole sont respectivement de 310, 150 et 250 °C [10].

Il est à noter que tous les partenaires ont dû s'équiper du même matériel de chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse afin d'assurer la meilleure reproductibilité possible.

Profil d'impuretés

Le courant d'ion total est intégré à la recherche d'impuretés dont la liste a été déterminée par l'étude. Les pics des composés cibles (figure 7) sont intégrés selon des règles communes à tous les laboratoires. Il en résulte un

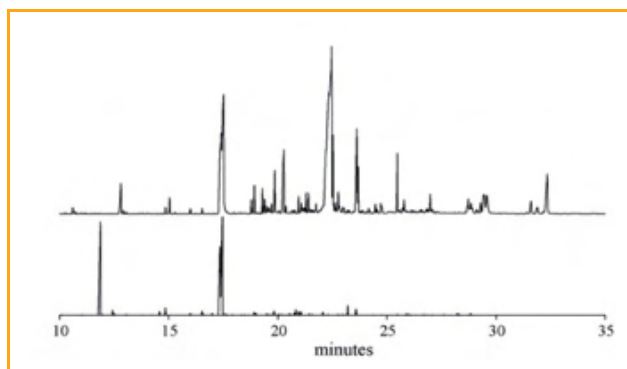


Figure 7 - Exemples de chromatogrammes (extraits) obtenus avec la méthode harmonisée de profilage. Le premier est issu d'une synthèse de Leuckart et le second d'une amination réductrice en une étape.

profil sous la forme d'une suite d'aires de pics. Si un pic est absent ou trop peu abondant, l'aire est marquée égale à 200 (soit la moitié de la limite de détection) [11]. De petits programmes ajoutés au logiciel de traitement des chromatogrammes Chemstation® sont employés pour automatiser les tâches simples et ainsi réduire au maximum l'impact humain sur les résultats.

Comparaison des profils dans la base de données

Les données d'analyse subissent d'abord un prétraitement consistant en la normalisation par la somme des aires suivie par l'application de la racine quatrième. Les profils sont ensuite exportés vers la base de données hébergée par un des partenaires. La comparaison des valeurs numériques se fait par le calcul de l'indice de corrélation de Pearson [11]. Les rapprochements fournis par la base sont vérifiés et validés par des opérateurs humains avant d'être transmis aux autorités policières.

Les investigations ayant conduit à la méthode harmonisée

Un long travail (environ sept ans) a été nécessaire pour parvenir à la méthode harmonisée de profilage telle qu'elle a été présentée sous sa forme finalisée au paragraphe précédent. S'assurer de la robustesse de la méthode notamment est incontournable vu la dimension inter-laboratoire de la méthode et constitue un challenge analytique de taille. Le choix des impuretés, les conditions d'extraction et d'analyse, les conditions de stockage, les critères de comparaison sont autant de paramètres dont il a fallu étudier l'influence et la maîtriser.

Synthèse de standards et compilation de données analytiques

Vingt et une impuretés fréquemment trouvées dans les échantillons d'amphétamine « de rue » et représentatives des trois voies de synthèse les plus fréquentes en Europe (figure 4) ont été synthétisées [12]. La structure des produits a été vérifiée par des méthodes d'analyse structurale (spectrométrie de masse précédée d'une chromatographie en phase gazeuse, spectroscopie infrarouge en phase solide et précédée d'une chromatographie en phase gazeuse, RMN du ^1H et du ^{13}C , et spectroscopie ultraviolette) et les données analytiques ont été compilées. Les matériaux de référence ainsi obtenus ont été employés pour optimiser la méthode analytique de profilage de l'amphétamine (méthode chromatographique et préparation d'échantillon) et tester sa robustesse.

Étude de la stabilité des impuretés

Pour obtenir des données de profilage fiables et reproductibles, les impuretés doivent être suffisamment stables dans le solvant dans lequel elles sont présentées au chromatographe en phase gazeuse. La stabilité de vingt-deux impuretés de l'amphétamine a donc été évaluée en GC-FID dans six solvants organiques (isooctane, toluène, éthanol, dichlorométhane, acétate d'éthyle et éther diéthylique), à différentes concentrations, et sur une période de stase dans le solvant de 0, 4, 12, 24, 48 et 96 heures [13]. Durant ce temps, les échantillons ont été conservés dans un bain-marie thermostaté à 25 °C. L'isooctane et le toluène ont fourni les conditions les plus inertes pour la plupart des impuretés. Certaines d'entre elles s'y sont révélées cependant insuffisamment stables, comme la N-(β -phénylisopropyl)benzyl

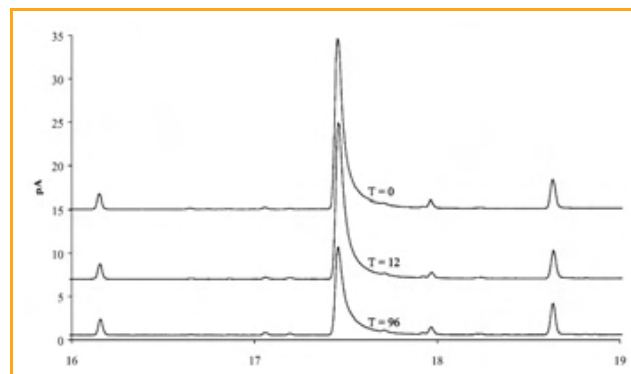


Figure 8 - Dégradation d'une des impuretés dans l'isooctane. Les trois chromatogrammes ont été enregistrés 0, 12 et 96 h après la préparation des solutions pour analyse.

méthyl kétimine (figure 8) qui a par conséquent été éliminée des possibles impuretés cibles.

Développement de la méthode analytique

Bien que quelques études aient été menées en chromatographie en phase liquide (HPLC) dans le domaine, les partenaires ont opté pour une séparation chromatographique en phase gazeuse [9]. La GC offre un pouvoir de résolution supérieur et une plus grande stabilité que l'HPLC. La technique est par ailleurs plus familière aux personnels et a été traditionnellement employée pour l'analyse d'amphétamine (identification, dosage, profilage).

Le type d'injection (« split, splitless, cool-on-column »), la température d'injection, la phase stationnaire de la colonne capillaire, le gradient de température de la colonne, le type de détection (FID, MS ou NPD, pour « nitrogen/phosphorus detector ») et les paramètres du détecteur ont fait l'objet d'une optimisation. Les paramètres offrant la meilleure reproductibilité inter-laboratoire, stabilité des résultats sur le long terme et facilité d'usage, ont été choisis pour parvenir à ceux présentés précédemment.

Optimisation de la préparation d'échantillon

L'extraction sur phase solide et l'extraction liquide-liquide ont été étudiées comme méthodes de préparation d'échantillon avant analyse en GC-MS [14]. Des plans d'expérience ont été conçus pour optimiser les paramètres de chaque technique (nature, pH, concentration et volume du tampon, nature et volume du solvant, nombre d'extractions pour l'extraction liquide-liquide, nature de la phase solide, nature du solvant d'élution et volume de tampon pour l'extraction sur phase solide), ainsi que pour évaluer l'effet matrice.

Bien que l'extraction sur phase solide ait fourni des résultats similaires voire supérieurs à la liquide-liquide, elle est apparue chronophage et par conséquent contre-indiquée pour une application en routine de la technique. L'extraction liquide-liquide telle qu'elle a été indiquée précédemment a donc été choisie.

Détermination de la variabilité de la méthode

Les variations intra-jour, inter-jour et entre laboratoires ont été étudiées [10]. Pour cela, douze lots d'amphétamine ont été synthétisés selon les principales voies de synthèse rencontrées en Europe (six selon la voie de Leuckart, trois aminations réductrices et trois à partir du phényl-1-

nitropropène). Chaque échantillon a été analysé au jour 0 puis 7, 14, 28, 42 et 56 jours plus tard.

La variation intra-jour était de l'ordre de 5 à 6 % et l'inter-jour de 8 à 12 %. Les résultats de l'étude ont mis en évidence le besoin de contrôles qualité certifiant l'intégrité du système analytique, sans quoi des déviations conséquentes sont à escompter. Des cartes de contrôle sont donc employées pour vérifier la justesse des valeurs mesurées pour les standards. Cette étude a aussi démontré l'importance d'une homogénéisation minutieuse des échantillons avant analyse et l'influence de la dilution sur les résultats.

Évaluation des modèles de comparaison des échantillons

Pour comparer les échantillons, les aires des pics sont entrées dans la base de données, et différents calculs y sont appliqués. Les données brutes subissent d'abord un prétraitement, puis des indices de corrélation sont calculés entre les échantillons. Plusieurs équations sont possibles ; c'est pourquoi on a évalué leur aptitude à discriminer des échantillons non liés et à corréler des échantillons liés pour déterminer laquelle est la plus indiquée dans le cas présent.

Trente-trois impuretés ont été profilées par la méthode optimisée précédemment sur des échantillons synthétisés par les soins des partenaires et sur 383 échantillons saisis [11]. Ces 33 composés cibles initiaux ont été choisis car ils remplissaient les conditions suivantes : trouvés dans les échantillons de rue, stables dans le toluène, fournissant des aires de pic reproductibles dans des analyses répétées sur le même extrait, et aisés à identifier sur un chromatogramme. Différents prétraitements des données ont été testés (pondération, normalisation, logarithme et racine quatrième) pour évaluer les similitudes entre échantillons. Cette phase est importante car elle a pour but de rendre des données analytiques très hétérogènes compatibles avec l'analyse statistique qui suit (figure 9, d'après [15]). Par exemple, la concentration en impuretés d'un échantillon peut être différente de celle d'un autre échantillon qui lui est pourtant lié, de prime abord les données brutes apparaissent alors fort différentes ; le prétraitement permet, entre autres, de s'affranchir de cet effet de dilution. Il faut cependant garder à l'esprit que ce faisant, les données sont modifiées. Une analyse de données multivariées ou analyse chimiométrique de type PLS-DA (« partial least squares discriminant analysis ») sur les données prétraitées a permis de déterminer quelle combinaison de prétraitements était la plus efficace et permettait de distinguer les voies de synthèse.

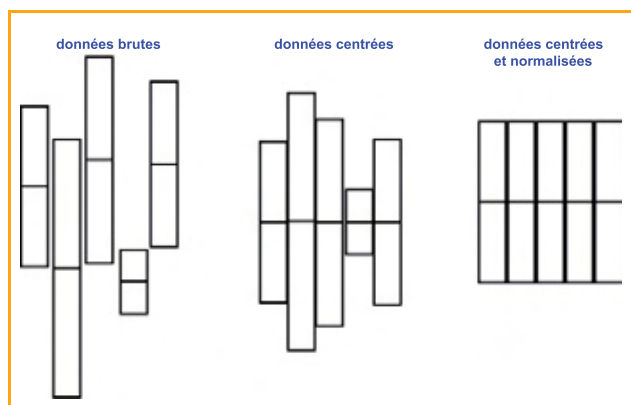


Figure 9 - Un exemple de prétraitement des données : le centrage, puis la normalisation des données brutes (d'après [15]).

Sept équations ont été testées pour le calcul des distances entre données prétraitées : distance de Manhattan, distance euclidienne, distance de Canberra, index de similitude, corrélation de Pearson, sinus carré et quotient. Comme les méthodes de Canberra et de l'index de similitude ne supportaient pas des aires égales à 0, il a été convenu de remplacer les aires des pics absents par 200 (soit la moitié de la limite de détection de la méthode). Aussi, lorsqu'une substance coélue avec une des impuretés cibles, et qu'elle contribue significativement à l'aire du pic, il a été convenu de considérer l'impureté cible comme absente. L'enjeu au niveau statistique est de parvenir à des rapprochements alors que certains pics sont considérés absents ou nuls dans l'un des profils.

L'analyse PLS-DA a encore été employée pour réduire à 26 le nombre de variables (impuretés cibles) à prendre en compte pour les 33 composés cibles initiaux. Il est avantageux de limiter ce nombre car cela a des implications en termes de temps de traitement des chromatogrammes par les opérateurs. La meilleure séparation entre échantillons liés et non liés a été obtenue avec la corrélation de Pearson et le sinus carré. La corrélation de Pearson a été choisie car elle est apparue moins sensible aux erreurs de manipulation des données analytiques.

Perspectives

La méthodologie décrite ici d'une collaboration inter-laboratoires impliquant la mise en œuvre d'une méthode analytique harmonisée pour l'alimentation d'une base de données internationale de profils de drogues a prouvé son efficacité avec l'amphétamine. Aujourd'hui, la transposition de ce modèle est à l'étude pour d'autres drogues de synthèse (MDMA et méthamphétamine), et est envisagée pour la cocaïne et l'héroïne. C'est l'objet du projet EDPS (European Drugs Profiling System) mené conjointement entre un consortium de laboratoires de police scientifique européens (dont l'INPS avec son laboratoire de Lyon) et les forces opérationnelles, avec un financement de l'Union européenne.

Notes et références

- (1) Ceci inclut les laboratoires produisant de l'amphétamine et des amphétamines non spécifiées, et des laboratoires produisant de multiples produits. Les laboratoires ne produisant que de la méthamphétamine ou de l'ecstasy sont exclus de ce décompte.
- (2) Ces chiffres peuvent inclure des laboratoires de méthamphétamine et d'ecstasy car ils proviennent en partie de pays qui ne sont pas en mesure de différencier les divers STA.
- (3) Fédération de Russie incluse.
- (4) Règlements (CE) N° 273/2004 du Parlement européen et du Conseil du 11 février 2004 relatif aux précurseurs de drogues à l'intérieur de l'Union européenne et N° 111/2005 du Conseil du 22 décembre 2004 fixant des règles de surveillance du commerce des précurseurs des drogues entre la Communauté et les pays tiers.
- (5) Loi 96-542 du 19 juin 1996 relative au contrôle de la fabrication et du commerce de certaines substances susceptibles d'être utilisées pour la fabrication illicite de stupéfiants ou de substances psychotropes, et décret 96-1060 du 5 décembre 1996 fixant la liste des précurseurs chimiques de stupéfiants ou de substances psychotropes soumis à contrôle.
- [1] www.unodc.org/pdf/convention_1971_fr.pdf consulté le 01/06/2010.
- [2] Pelt J.-M., *Drogues et Plantes magiques*, Fayard, 2000.
- [3] Pol D., *Dictionnaire encyclopédique des Drogues*, Ellipses, 2002.
- [4] United Nations Office on Drugs and Crime, 2008 *World Drug Report*, United Nations publications, 2008.
- [5] www.unodc.org/pdf/convention_1988_fr.pdf consulté le 01/06/2010.
- [6] Krawczyk W., Kunda T., Impurity profiling/comparative analyses of samples of 1-phenyl-2-propanone, *Bulletin on Narcotics*, 2005, LVII, p. 33.
- [7] Sinnema A., Verweij A.M.A., Les impuretés dans l'amphétamine de fabrication illicite : une étude, *Bulletin des Stupéfiants*, 1981, XXXIII, p. 37.

- [8] Andersson K., Development of a method for comparing amphetamine samples, *Linköping Studies in Science and Technology Dissertations*, **2004**.
- [9] Andersson K., Jalava K., Development of a harmonised method for the profiling of amphetamines. III. Development of the gas chromatographic method, *Forensic Science International*, **2007**, 169, p. 50.
- [10] Lock E., Aalberg L., Development of a harmonised method for the profiling of amphetamines. V. Determination of the variability of the optimised method, *Forensic Science International*, **2007**, 169, p. 77.
- [11] Andersson K., Lock E., Development of a harmonised method for the profiling of amphetamines. VI. Evaluation of methods for comparison of amphetamine, *Forensic Science International*, **2007**, 169, p. 86.
- [12] Aalberg L., Andersson K., Development of a harmonised method for the profiling of amphetamines. I. Synthesis of standards and compilation of analytical data, *Forensic Science International*, **2005**, 149, p. 219.
- [13] Aalberg L., Andersson K., Development of a harmonised method for the profiling of amphetamines. II. Stability of impurities in organic solvents, *Forensic Science International*, **2005**, 149, p. 231.
- [14] Andersson K., Jalava K., Development of a harmonised method for the profiling of amphetamines. IV. Optimisation of sample preparation, *Forensic Science International*, **2007**, 169, p. 64.
- [15] Esbensen K.H., *Multivariate Data Analysis - in practice*, Camo, **2001**.



F. Besacier



L. Dujourdy



V. Ladroue

Fabrice Besacier est chef de la section stupéfiants du Laboratoire de police scientifique de Lyon*.

Laurence Dujourdy, anciennement son adjointe, est aujourd'hui responsable partenariats, prospective et développements de l'INPS, et **Virginie Ladroue** (*auteur correspondant*) est ingénieur dans la section stupéfiants.

* Institut National de Police Scientifique (INPS), Laboratoire de Police scientifique de Lyon, 31 avenue Franklin Roosevelt, F-69134 Écully Cedex.
Courriels : fabrice.besacier@interieur.gouv.fr,
laurence.dujourdy@interieur.gouv.fr,
virginie.ladroue@interieur.gouv.fr

« Made in Europe for the World »

Oui, mais avec vos contributions !

Analytical and Bioanalytical Chemistry

the language of science

L'Actualité Chimique

Société Chimique de France

Les journaux de ChemPubSoc*

* ChemPubSoc regroupe 14 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

- Chemistry, a European Journal
- European Journal of Organic Chemistry
- European Journal of Inorganic Chemistry
- ChemBioChem
- ChemCatChem
- ChemMedChem
- ChemPhysChem
- ChemSusChem

Pour montrer la vitalité de la chimie française, toutes ces revues attendent vos communications.

La chimie dans les empreintes génétiques

Emmanuelle Briant

Résumé

L'identification des personnes à des fins judiciaires a connu une grande avancée avec l'établissement des fiches anthropométriques par Alphonse Bertillon à la fin de XIX^e siècle. À la même époque, la découverte des empreintes digitales comme marque individuelle permet à Bertillon de créer une ébauche de fichier d'empreintes digitales. Ce fichier sera automatisé en France en 1987 (Fichier automatisé des empreintes digitales, FAED). Avec la découverte de l'ADN en 1953 et le développement de techniques d'analyses de l'ADN à la même époque, les méthodes d'identification des personnes évoluent. Onze ans après le FAED, est créé le Fichier national automatisé des empreintes génétiques (FNAEG) dans le but de recenser les profils génétiques de personnes impliquées dans des crimes sexuels. La loi Perben de 2004, permettant l'extension des délits conduisant à l'établissement de profils ADN, induit une augmentation du nombre de profils enregistrés : en 2009, le fichier contient plus de 1 240 464 profils et 58 378 rapprochements ont pu être effectués. Cet article a pour but d'illustrer l'implication de la chimie dans la détermination d'une empreinte génétique, preuve scientifique qui a révolutionné l'identification des personnes un siècle après les empreintes digitales.

Mots-clés

ADN, profil génétique, PCR, électrophorèse capillaire, réaction colorée, fluorophore, identification.

Abstract

Chemistry and DNA fingerprints

The identification of persons for judicial purposes has been a great step forward with the establishment of anthropometric files by Alphonse Bertillon in late XIXth century. The discovery of fingerprints as individual mark allows Bertillon to create a schematic fingerprints database. The automated database will be created in France in 1987 ("Fichier automatisé des empreintes digitales", FAED). With the discovery of DNA in 1953 and the development of techniques for DNA analysis, techniques for identification evolve. Eleven years after the FAED, the national automated database of DNA fingerprint (FNAEG) is created in order to record genetic profiles of persons involved in sexual crimes. The Perben law of 2004, allowing the extension of crimes leading to the establishment of DNA profiles, increases the number of genetic profiles registered in the FNAEG. Today more than 1 240 464 profiles are registered and 58 378 comparisons have been made. This article aims to illustrate the implication of chemistry in the determination of a revolutionary scientific proof one century after the fingerprints: the DNA profiling.

Keywords

DNA, DNA profile, PCR, capillary electrophoresis, color reaction, fluorophore, identification.

En 1962, le prix Nobel de physiologie-médecine est décerné à Jim Watson et Francis Crick pour leurs travaux conduisant à la description de la structure de l'ADN [1], avancée majeure dans la compréhension des bases de la vie. C'est une trentaine d'années plus tard, en 1985, qu'Alec Jeffreys découvre que les séquences d'ADN et leur taille varient d'un individu à un autre : la notion d'empreinte génétique est née. La première application de l'identification génétique dans une enquête policière a lieu peu de temps après, en Angleterre en 1986. L'affaire concerne Richard Buckland, jeune apprenti cuisinier, qui s'est accusé du viol et du meurtre d'une jeune adolescente, Dawn Ashworth. Grâce aux analyses ADN, Richard Buckland a pu être disculpé et le véritable meurtrier, Colin Pitchfork, identifié.

À la même époque, Kary Mullis invente la technique la plus utilisée de nos jours pour établir les profils ADN : la PCR (« polymerase chain reaction ») [2], qui lui vaudra le prix Nobel de chimie huit ans plus tard.

L'établissement d'une empreinte génétique fait intervenir de nombreux mécanismes chimiques, non seulement au cœur même de la structure de l'ADN, mais également dans les processus de révélation de cet ADN. Ceci est mis en

exergue au niveau des recherches effectuées dans les laboratoires de police scientifique avec l'utilisation de divers réactifs facilitant la détection de matériels biologiques à partir desquels l'ADN est extrait. Dans cet article sont décrits dans les grandes lignes les réactions et réactifs chimiques utilisés communément dans les laboratoires de l'Institut National de Police Scientifique (INPS), pour identifier par la preuve génétique les auteurs de crimes et délits.

L'ADN et l'empreinte génétique

Tout organisme vivant est constitué d'un assemblage de cellules, génétiquement identiques, dans lesquelles se trouve l'intégralité des informations relatives à son fonctionnement. Ces informations sont contenues dans un biopolymère : l'acide désoxyribonucléique (ADN). Cette macromolécule, qui supporte l'information génétique, est spécifique à chaque individu. Elle est composée d'une répétition de nucléotides (6×10^9 nucléotides), constitués d'un sucre (le désoxyribose), d'un groupement phosphate et d'une base azotée [1]. Le sucre et le groupement phosphate forment le squelette de la molécule d'ADN (figure 1). Les bases s'associent sur ce

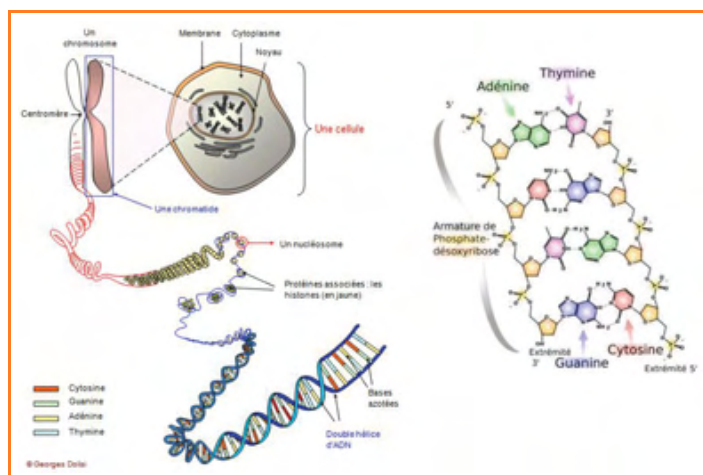


Figure 1 - Structure de l'ADN (source : © Georges Dolisi et Wikipédia).

L'ADN est compacté en chromosomes au sein des noyaux des cellules. Il est composé d'un squelette (sucre et phosphate) et de bases azotées. L'adénine (A) (6-amino-purine) et la guanine (G) (2-amino-6-oxy-purine) sont des bases puriques, c'est-à-dire composées d'un cycle pyrimidine fusionné à un cycle imidazole. La cytosine (C) (2-oxy-4-amino-pyrimidine) et la thymine (T) (2,4-dioxy-5-méthyl-pyrimidine) sont des bases pyrimidiques, c'est-à-dire composées d'un cycle aromatique comportant deux atomes d'azote. L'appariement des bases complémentaires entre elles se fait par l'établissement de liaisons hydrogène doubles (A-T) ou triples (C-G). Les brins d'ADN sont orientés dans le sens 5'-phosphate vers 3'-hydroxyle.

squelette, formant un enchaînement : le code génétique. Il existe deux types de base : les bases puriques (l'adénine = A et la guanine = G) et les bases pyrimidiques (la cytosine = C et la thymine = T).

L'ADN est formé de deux brins complémentaires anti-parallèles qui s'agencent en double hélice par hybridation moléculaire. Ceci est permis par l'établissement de liaisons hydrogène entre les bases azotées : une double liaison hydrogène permettant l'appariement entre l'adénine et la thymine et une triple liaison permettant celui entre la guanine et la cytosine (figure 1).

Dans le noyau des cellules, l'ADN est compacté sous forme de chromosomes. Ils sont au nombre de 46 dans les cellules nucléées chez l'homme (toutes les cellules de l'organisme sauf les hématies), à l'exception des cellules sexuelles qui n'en comptent que 23. En effet, l'information génétique est transmise de génération en génération, ce qui fait que nous héritons tous d'une copie de l'ADN de notre mère et d'une copie de l'ADN de notre père (23 + 23 = 46). Il y a 22 paires de chromosomes dits « autosomaux » et une paire de chromosomes dits « sexuels » (XX pour la femme, XY pour l'homme).

Seule une petite partie de notre ADN (environ 5 %) constitue un code qui permet la synthèse des protéines, éléments de base constitutifs des cellules, des tissus, des organes et donc de l'être vivant : ce sont les gènes ou l'ADN codant. Le reste de l'ADN est composé de séquences nucléotidiques qui ne portent *a priori* aucune information génétique : les séquences non codantes. C'est cet ADN non codant qui présente un intérêt particulier en criminalistique car il est le siège d'un polymorphisme* considérable. En effet, il renferme des zones qui peuvent servir de marqueurs génétiques*. Ce sont de courtes séquences nucléotidiques (de deux à six paires de bases) dont le nombre de répétitions est extrêmement variable d'un individu à l'autre. Ces marqueurs génétiques sont appelés microsatellites ou STR (« short tandem repeats ») et se situent à différents endroits (ou loci*) sur le génome. Pour un marqueur génétique donné, plusieurs individus pourront avoir le même nombre de

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

Allèle : une des différentes formes que peut prendre un même gène.

Cytoplasme : substance constituant la cellule vivante à l'exception du noyau et délimitée par la membrane plasmique.

Locus (pl. loci) : emplacement précis d'un gène sur un chromosome.

Marqueur génétique : séquence d'ADN particulière facilement détectable.

Mitochondrie : organe de l'ordre du micromètre qui fournit l'énergie nécessaire au fonctionnement de la cellule.

Organite : structure spécialisée contenue dans le cytoplasme des cellules eucaryotes et délimitée par une membrane.

Polymorphisme : qui présente des variations entre individus ; dans le cas de l'ADN non codant, c'est une variation de l'enchaînement nucléotidique.

Quencher : entité moléculaire ou espèce chimique qui désactive un état excité d'une autre entité moléculaire par transfert d'énergie, transfert d'électron ou par mécanisme chimique.

Région hypervariable : région de l'ADN présentant une variabilité entre les individus.

répétitions (c'est-à-dire les mêmes allèles*). Par conséquent, plus on étudie de marqueurs et plus on restreint la probabilité de rencontrer deux individus pris au hasard dans une population avec le même profil génétique. Excepté le cas des vrais jumeaux, le génome de chaque individu est unique.

La plupart des STR utilisés pour réaliser des empreintes génétiques sont situés sur les chromosomes autosomaux, notamment tous ceux utilisés pour les banques de données nationales. Mais il existe également des STR situés sur les chromosomes sexuels, notamment sur le chromosome Y, transmis à l'identique dans une même lignée paternelle. Ce type de données est utile dans les tests de paternité, dans les cas d'agressions sexuelles (analyse de mélanges entre ADN masculin et féminin), ainsi que pour analyser des mélanges impliquant plusieurs contributeurs masculins.

Au sein des cellules existe un autre type d'ADN : l'ADN mitochondrial (ADNmt). Ce dernier est contenu dans les mitochondries*, organites* qui génèrent l'énergie nécessaire au fonctionnement des cellules. L'ADNmt est présent en plusieurs exemplaires dans le cytoplasme* des cellules, contrairement à l'ADN nucléaire, ce qui le rend très intéressant dans l'analyse d'échantillons anciens ou dégradés ou dans l'analyse de cheveux (dépourvus de cellules nucléées). Les mitochondries ne sont transmises que par l'ovule lors de la fécondation, le séquençage de l'ADNmt ne renseigne donc que sur la lignée maternelle. Les deux régions classiquement analysées sont les régions hypervariables* HV1 et HV2 présentes dans une région contrôle non codante (D-loop). Cette dernière présente un degré de variation entre individus de différentes lignées maternelles et est donc utile dans le domaine de l'identification génétique.

La PCR, technique d'amplification de l'ADN

Dans le domaine des sciences judiciaires, en dehors de prélèvements de salive sur cartes FTA® (« fast technology for analysis ») pour l'identification et le fichage d'individus, les profils ADN sont souvent établis à partir de traces

biologiques pauvres en ADN. Pour pouvoir établir un profil génétique, il faut donc augmenter la quantité de matériel. Pour cela, on amplifie l'ADN à l'aide d'une technique appelée PCR (« polymérase chain reaction ») [2], qui consiste à faire une succession de copies de l'ADN de départ à l'aide d'amorces. À chaque cycle, la quantité d'ADN est doublée et les nouvelles copies servent de matrice pour le cycle suivant. Ainsi la quantité d'ADN augmente de façon exponentielle. Deux types de méthode d'amplification sont classiquement utilisées : la PCR traditionnelle (amplification exponentielle non quantifiée) et la PCR quantitative.

Le principe de la PCR repose sur des répétitions de cycles de transition de température. Pour amplifier l'ADN, il faut mettre en présence dans le même milieu réactionnel l'ADN cible, des amorces, de l'ADN polymérase (Taq polymérase), des nucléotides, des ions Mg^{2+} , et assurer un pH optimal. Chaque cycle de PCR se déroule en plusieurs étapes :

- La première consiste à augmenter la température (95 °C) pour séparer les doubles brins d'ADN en cassant les liaisons hydrogène : c'est la *dénaturation*.

- La deuxième consiste à fixer les amorces sur les brins d'ADN : c'est l'*hybridation*. Pour ce faire, le mélange réactionnel est amené à une température permettant la reformation de liaisons hydrogène entre les bases complémentaires. Cette température dépend de la longueur et de la composition des amorces, mais est inférieure à la température de dénaturation.

- La troisième consiste à incorporer les nucléotides : c'est l'étape d'*élongation*. L'ADN polymérase catalyse la synthèse des brins d'ADN de manière complémentaire et anti-parallèle dans le sens 5'-phosphate → 3'-hydroxyle, en respectant les règles d'appariement (adénine-thymine ; cytosine-guanine). Cette réaction se déroule à 72 °C.

Dans les laboratoires de sciences judiciaires, pour établir les profils génétiques des individus on utilise la PCR « multiplexe » (figure 2). Son principe est le même que celui de la PCR classique décrite ci-dessus, excepté qu'elle permet d'amplifier en même temps plusieurs régions d'ADN, ou loci* différents. Le nombre et le type de loci amplifiés par PCR « multiplexe » dans le cadre de l'identification humaine

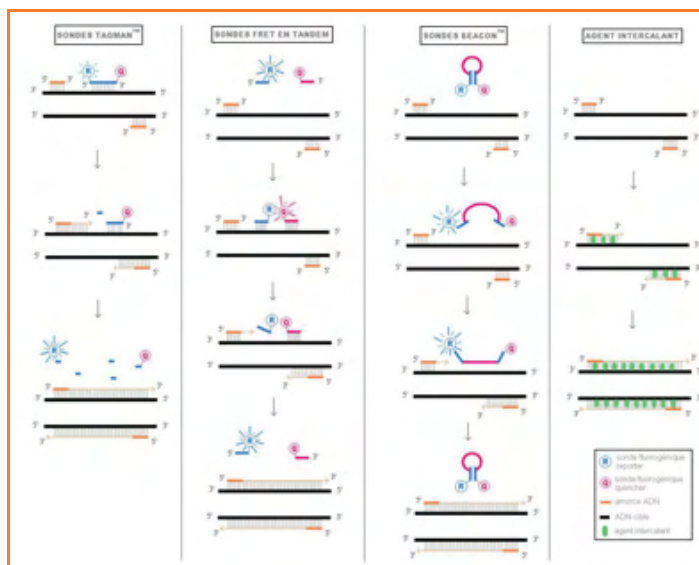


Figure 3 - Principe de fonctionnement des différents types de sonde pour la PCR quantitative.

Plusieurs techniques sont possibles pour suivre la quantité d'ADN à chaque fin de cycle d'amplification. L'agent intercalant a pour désavantage de se fixer de façon non spécifique à l'ADN double brin. Il génère donc un signal de fluorescence non spécifique. Les sondes fluorogéniques sont spécifiques de séquences ADN, limitant ainsi le signal de fluorescence non spécifique.

varient selon les pays. La législation française encadre l'identification génétique : l'article A38 du code de procédure pénale liste les 16 loci à analyser (15 sur les chromosomes autosomaux et 1 sur les chromosomes sexuels). La combinaison du nombre de répétitions pour chacun de ces 16 loci constitue le profil génétique d'un individu.

Un autre type de PCR est utilisée : la PCR quantitative. Elle permet de mesurer la quantité d'ADN, en temps réel, grâce à l'utilisation soit d'un agent intercalant qui se lie sur l'ADN double brin (technologie SYBRTM Green I), soit de sondes fluorogéniques qui s'hybrident de manière spécifique sur le fragment cible amplifié (sondes d'hydrolyse ou TaqmanTM, sondes FRET en tandem ou LightCyclerTM, sondes d'hybridation phare ou BeaconTM) [3]. L'agent intercalant se place entre les bases nucléotidiques de l'ADN double brin (figure 3) et, une fois excité sous rayonnement ultraviolet, il émet un signal de fluorescence. Les sondes fluorogéniques sont des fragments oligonucléotidiques complémentaires d'une séquence ADN cible, marqués d'un côté par un fluorophore donneur dérivé de la fluorescéine (FAM, TET, VICTM), et de l'autre par un « quencher* » qui est soit fluorescent (dérivé de la rhodamine = TAMRA, ou rouges LightCyclerTM), soit non fluorescent [3] (figure 4). Lorsque le « quencher » est à proximité du donneur, il absorbe l'énergie émise par le fluorophore donneur et empêche ainsi l'émission de sa fluorescence. Selon le type de sonde, le fonctionnement varie (« quenchage » de fluorescence,

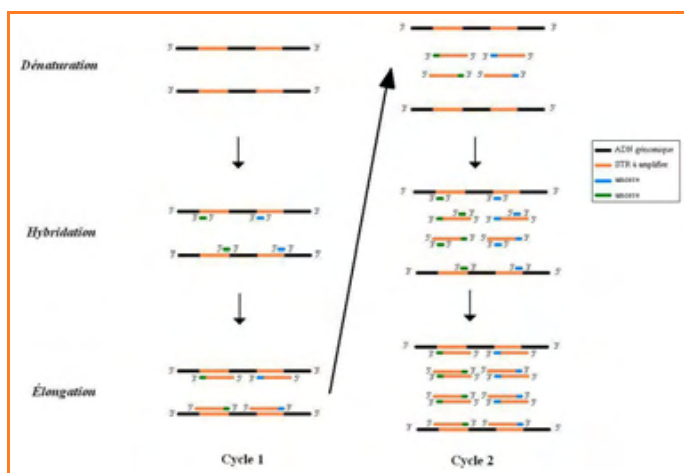


Figure 2 - Principe de la PCR multiplexe.

La PCR (« polymérase chain reaction ») multiplexe permet d'obtenir d'importantes quantités de différents fragments d'ADN ou STR. Plusieurs cycles de multiplication ont lieu. Chaque cycle est constitué de trois phases différentes : la dénaturation pendant laquelle les brins d'ADN complémentaires se séparent, l'hybridation pendant laquelle les amorces vont se fixer sur les brins d'ADN, et l'élongation (extension des amorces) pendant laquelle la copie des STR s'effectue.

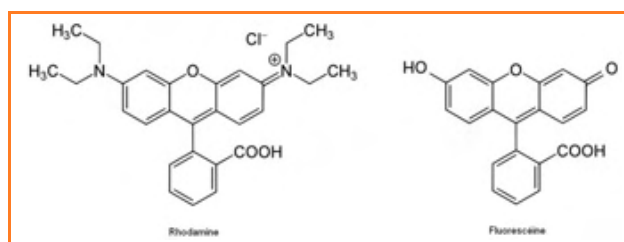


Figure 4 - Structure de la rhodamine et de la fluorescéine.

transfert d'énergie FRET engendrant la fluorescence du « quencher ») (figure 3).

Les différentes amorces utilisées pour la PCR multiplexe sont couplées à des sondes fluorescentes (des fluorophores). Les fluorophores sont attachés en position 5' de l'amorce par l'intermédiaire de liens N-hydroxysuccinimide-esters et amine (figure 5). Les amorces couplées aux fluorophores sont incorporées au cours de l'amplification lors de la PCR multiplexe, donnant une couleur spécifique à chaque produit de PCR [4].

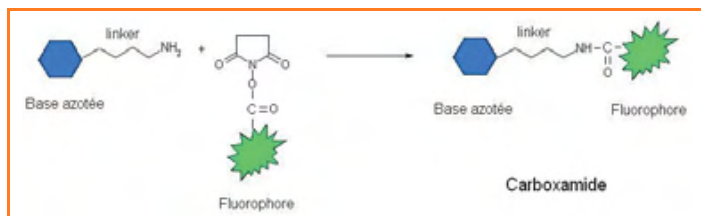


Figure 5 - Principe de préparation des nucléotides marqués par un fluorophore (d'après [4]).

Le fluorophore est lié à une amorce par un groupement N-hydroxysuccinimide (NHS). Ce dernier réagit avec la fonction amine des bases azotées de l'ADN pour former un groupement carboxamide.

Les fluorophores que l'on retrouve dans les kits commerciaux utilisés pour l'amplification génétique, sont souvent dérivés de la fluorescéine ou de la rhodamine (figure 6). On trouve par exemple :

- 6-FAM™ (6-carboxyfluorescéine) qui émet dans le bleu (~ 515 nm),
- VIC® (2'-chloro-7'-phényl-1,4-dichloro-6-carboxyfluorescéine) ou JOE (6-carboxy-4',5'-dichloro-2',7'-diméthoxyfluorescéine) qui émettent dans le vert (~ 555 nm),
- TMR (carboxy-tétraméthylrhodamine) qui émet dans le rouge (~ 575 nm).

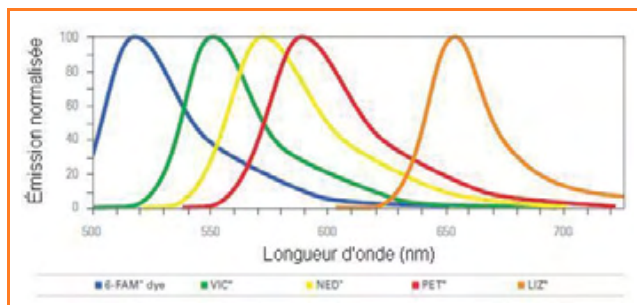


Figure 6 - Spectres d'émission de fluorescence des fluorophores du kit AmpFISTR® Identifiler® (Applied Biosystems) : 6-FAM™ (515 nm), VIC® (555 nm), NED™ (575 nm), PET® (590 nm), LIZ® (650 nm).

L'électrophorèse capillaire

Lors de l'amplification, les copies des STR, ou amplicons, sont marquées par les fluorophores décrits ci-dessus. Il faut ensuite déterminer la taille des fragments d'ADN amplifiés pour établir un profil génétique. Pour cela, on sépare les amplicons par électrophorèse capillaire. Cela consiste à faire migrer l'ADN sous l'effet d'un courant électrique dans de fins capillaires. Ces derniers sont remplis d'un polymère et sont immergés dans une solution tampon à leurs deux extrémités. Les électrodes du système de haute tension sont également plongées dans ce tampon. L'application d'un courant électrique provoque l'injection

électrocinétique des amplicons [5]. Ces derniers, chargés négativement, vont migrer vers la cathode de platine fixée à l'extrémité des capillaires. Les plus petits fragments migreront plus vite que ceux de grande taille. Une cellule de détection est placée juste avant l'extrémité des capillaires. Un laser y excite les fluorophores couplés à l'ADN qui émettent en retour un signal proportionnel à la quantité d'ADN (figure 7). Des logiciels spécifiques permettent ensuite d'analyser les données brutes extraites des électrophorèses et de déterminer les tailles en paires de bases des fragments d'ADN étudiés. Par comparaison avec un marqueur de tailles connues, l'attribution des allèles est réalisée et le profil génétique est établi.

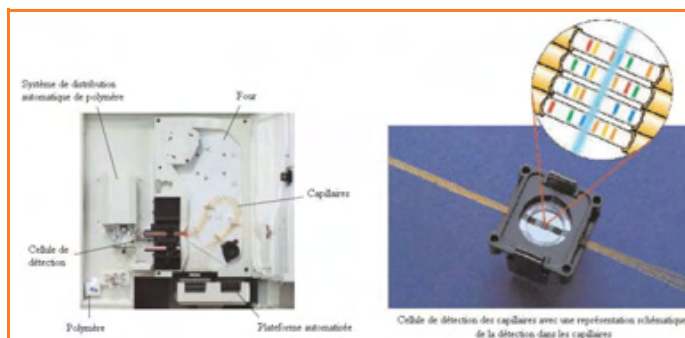


Figure 7 - Composition de l'électrophorèse capillaire ABI 3130xl commercialisée par Applied Biosystems et schéma du principe de détection des amplicons [5].

Mise en évidence du matériel biologique

La recherche de traces contenant de l'ADN ou de traces biologiques suspectes nécessite un travail minutieux qui passe par l'utilisation de tests indicatifs permettant de révéler la présence de certains matériels biologiques (sang, sperme, salive, urine ou fèces) de manière spécifique. Ce sont souvent des réactions colorées qui indiquent quel type de matériel biologique est présent et qui permettent de localiser des taches ou traces afin de les prélever. Ces tests biochimiques ne sont néanmoins que des réactions d'orientation qui peuvent présenter des faux positifs et/ou des faux négatifs.

Mise en évidence biochimique du sang

Le sang est composé en partie d'un liquide (le plasma) et de cellules (les globules rouges ou érythrocytes, les globules blancs ou leucocytes et les plaquettes). Les globules rouges contiennent une protéine appelée hémoglobine qui est responsable de la coloration rouge du sang ainsi que du transport de l'oxygène. Cette propriété chimique lui confère une activité enzymatique de type peroxydase permettant de catalyser des réactions d'oxydation. Pour détecter des taches de sang sur un élément de question, il convient d'effectuer au moins deux tests d'orientation colorés basés sur les propriétés chimiques de l'hémoglobine. Par exemple le test de Kastle-Meyer [6-7], également appelé test de la phénolphthaléine, repose sur l'oxydation de la phénolphthaléine catalysée par le fer contenu dans les noyaux hèmes de l'hémoglobine. La phénolphthaléine est un produit clair et incolore, mais en présence de sang et d'eau oxygénée, elle prend une teinte rose (figure 8a, [8]).

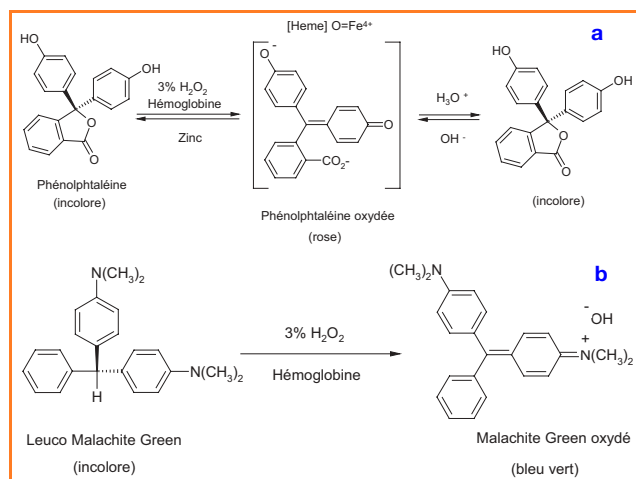


Figure 8 - Réaction d'oxydation de la phénolphtaléine (a) et du leucomalachite vert (b) par le sang [8].

On peut également utiliser le leucomalachite vert qui est également un produit clair, et prend une teinte bleu-vert une fois oxydé (figure 8b, [8]).

Une étude récente a montré des problèmes d'incompatibilité entre l'utilisation de produits de révélation des traces de sang et la révélation d'un profil ADN. En effet, selon le protocole utilisé et le type de support, le leucomalachite vert détruirait l'ADN, et la phénolphthaléine diminuerait la quantité d'ADN de haut poids moléculaire que l'on peut extraire [9]. Toutefois, les protocoles de test utilisés dans les laboratoires de l'INPS, impliquant ces deux réactifs, permettent d'éviter une application directe sur la trace de question. Les taches de sang révélées, selon un protocole non dénaturant, peuvent subir une exploitation ultérieure pour une extraction ADN.

D'autres types de produits sont habituellement utilisés comme le Bluestar® ou le luminol (3-aminophthalhydrazide). Ces produits ont la propriété, en présence d'un oxydant, de produire une réaction de chimiluminescence (luminescence spontanée) une fois en contact avec du sang. C'est encore une fois l'activité peroxydase de l'hémoglobine qui catalyse cette réaction (figure 9).

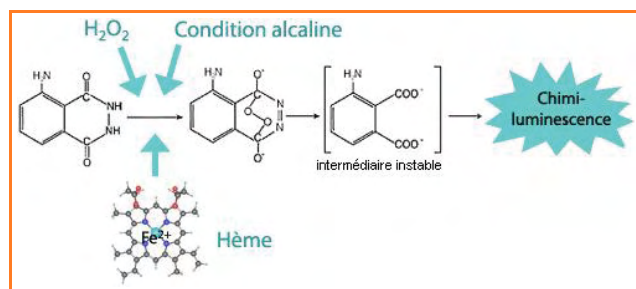


Figure 9 - Réaction du luminol avec le peroxyde d'hydrogène en présence de sang (chimiluminescence) (www.bluestar-forensic.com).

Mise en évidence biochimique du sperme

Pour détecter la présence de sperme, il convient de procéder en deux étapes comme pour le sang : dans un premier temps, un test d'orientation est effectué, suivi d'un test de confirmation dans un second temps. On utilise principalement deux tests d'orientation : le test de la phosphatase acide (réactif Fast Blue B Salt) et le test de la PSA (« prostate specific antigen »).

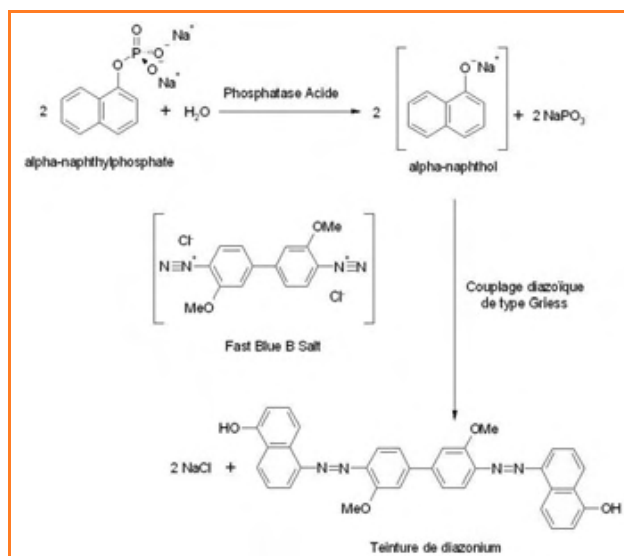


Figure 10 - Schéma réactionnel de diazotation (mécanisme proposé).

La phosphatase acide (PA) est une enzyme présente en concentration élevée dans le sperme. Elle catalyse les réactions de décomposition des composés du phosphate [10]. En présence d'alpha-naphthylphosphate, la PA va libérer l'alpha-naphthol et le phosphate. L'alpha-naphthol va réagir avec le sel de diazodim (Fast Blue B Salt) pour former un colorant azoïque de couleur violette (figure 10). La PA peut également réagir avec le 4-méthylumbelliferylphosphate (MUP) pour donner une luminescence bleutée sous excitation UV [10-11]. Cette méthode peut générer des faux positifs, notamment avec certains jus de légumes ou de fruits [11-12].

Seule une recherche de spermatozoïdes peut confirmer la présence de sperme. Une fois encore des tests colorés sont utilisés dont celui de la coloration « christmas tree » (« nuclear fast red » et « picroindigocarmin »). Grâce à cette technique, le noyau des spermatozoïdes est marqué en rouge (nuclear fast red) et les queues en vert (picroindigocarmin), ce qui permet de bien les distinguer sous microscope [10, 13].

Malgré la présence de sperme, il se peut qu'aucun spermatozoïde ne soit détecté. C'est le cas de spermatozoïdes azoospermiques (absence totale de spermatozoïdes dans le sperme) et oligospermiques (faible quantité de spermatozoïdes dans le sperme). Pour confirmer malgré tout la présence de ce fluide, on recherche la présence de la PSA, qui est une glycoprotéine dimère fabriquée par la glande prostatique et sécrétée dans le plasma séminal. Elle est présente en concentration importante dans le sperme, mais elle est également retrouvée en faible concentration dans d'autres fluides corporels humains tels que l'urine et le sang chez la femme ainsi que dans le liquide amniotique et le lait maternel [10, 14-15]. Sa présence est détectée grâce à un test immunochromatographique [10], qui consiste à révéler la présence de PSA à l'aide d'anticorps couplés à une molécule colorée [11, 16] (figure 11).

Mise en évidence biochimique de la salive

Dans la salive se trouve une protéine, l'amylase, qui catalyse l'hydrolyse de l'amidon en maltose. Les tests colorés servant pour la détection de salive utilisent cette propriété enzymatique de l'amylase. Le Phadebas (produit de couleur bleue) permet de déterminer quantitativement la présence

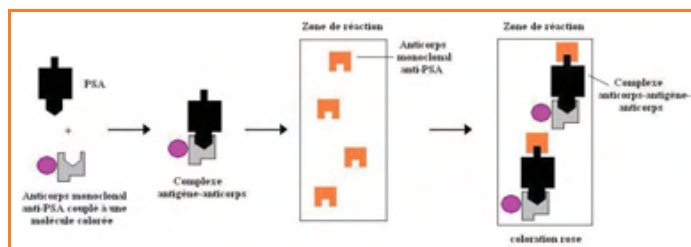


Figure 11 - Principe du test de la PSA commercialisé par Vedalab.

Le test PSA est un test de détection rapide sur membrane. Des anticorps monoclonaux dirigés contre la PSA et couplés à une molécule colorée rose vont reconnaître la protéine et former un complexe antigène-anticorps libre. Ce complexe va migrer et se fixer sur d'autres anticorps monoclonaux dirigés contre la PSA, ancrés dans une zone appelée zone de réaction. La concentration de ces complexes anticorps-antigène-anticorps dans cette zone conduit à la formation d'une bande rose. En l'absence de PSA, aucune réaction colorée n'apparaît dans la zone de réaction.

d'alpha-amylase dans les fluides. Cette méthode utilise comme substrat un polymère d'amidon réticulé insoluble dans l'eau, avec un colorant bleu. Le substrat est hydrolysé par l'alpha-amylase et crée des fragments bleus, solubles dans l'eau. La coloration bleue qui en découle est plus diffuse et plus intense en présence d'amidon que celle du produit d'origine.

Un autre réactif peut être utilisé pour la détection de la salive : le lugol. Il est composé d'iode et de iodure de potassium, de couleur jaune-orangé qui devient bleu-noir en présence d'amidon. En présence de salive et donc d'amylase, aucune réaction colorée n'est observée.

Mise en évidence de l'urine et des fèces

Les urines et les fèces sont rarement analysées car il est difficile d'y trouver une quantité de cellules suffisante pour permettre l'établissement d'un profil ADN.

La détection d'urine repose sur l'identification de deux éléments organiques présents en concentrations importantes : l'urée et la créatinine. Ces deux éléments se retrouvent dans d'autres fluides corporels (transpiration, sang, salive, sperme) mais à des concentrations bien plus faibles [17]. Deux tests colorés sont principalement utilisés afin de les mettre en évidence. Pour détecter l'urée, on utilise le DMAC (para-diméthylaminocinnamaldéhyde) qui prend une coloration magenta en présence d'urée (figure 12a, [18]). La détection est basée sur la condensation de la fonction aldéhydique du DMAC sur l'urée, pour former une base de Schiff entièrement conjuguée.

Pour détecter la créatinine, on utilise l'acide picrique qui réagit en solution alcaline avec cette dernière afin de former un produit de couleur rouge, la créatinine picrate (test de Jaffé ; figure 12b, [18]).

Pour l'analyse des fèces, la méthode la plus classiquement utilisée est la détection de l'urobilinogène et de l'urobiline. Ces deux substances sont des produits du métabolisme de la bilirubine (pigment jaune) dans les intestins. Elles ne sont produites que chez les animaux carnivores et omnivores. En présence d'une solution alcoolique d'acétate de zinc, l'urobilinogène est oxydé en urobiline qui forme un complexe avec le zinc soluble dans l'alcool. Ce complexe fluoresce en vert sous lumière UV [17, 19-20].

Les investigations parallèles

Une grande majorité des pièces de questions sont examinées pour la recherche des traces papillaires avant la recherche d'un profil génétique.

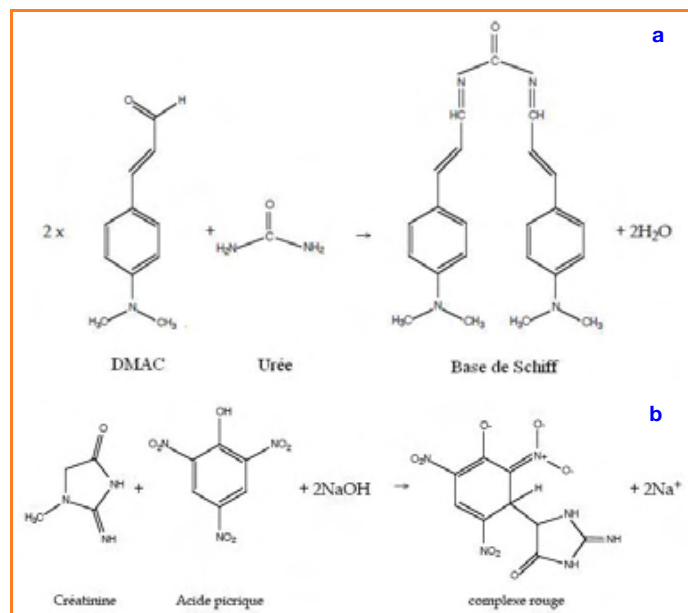


Figure 12 - Réaction entre le DMAC et l'urée (a) et entre la créatinine et l'acide picrique (b) [18].

L'impact de plusieurs techniques d'analyses permettant la révélation de ces traces, sur l'établissement d'un profil génétique a donné lieu à de nombreuses études. De manière générale, les techniques de révélation telles que les ultraviolets, le cyanoacrylate ou la ninhydrine n'empêchent pas l'analyse ADN ultérieure [21]. Toutefois, lorsqu'il y a une faible quantité de matériel biologique, certaines études indiquent que des précautions doivent être prises [22].

Conclusion

La découverte de la structure de l'ADN, la mise au point de la technique de PCR (« polymérase chain reaction »), la mise en œuvre d'une technique séparative telle que l'électrophorèse capillaire, l'interaction de la lumière avec des molécules « réactives » ont permis de développer l'utilisation de l'empreinte génétique à des fins judiciaires. Véritable révolution dans l'enquête de police, le fil conducteur de cette avancée reste une interface intense et fructueuse entre deux disciplines : la biologie et la chimie.

Classiquement, à partir des éléments de question prélevés sur les scènes de crime, de nombreuses informations peuvent être extraites afin d'aider les enquêteurs à résoudre les affaires. Ceci signifie que les échantillons sont parfois analysés par différentes spécialités comme cela se pratique en routine au sein des laboratoires de police scientifique de l'INPS. Par exemple, un pain de cocaïne sera non seulement analysé par la section stupéfiants, mais également par les sections traces et biologie pour la recherche d'empreintes digitales et l'établissement de profils ADN, ou encore la section physico-chimie pour l'étude des emballages. C'est au niveau du séquençage des analyses et des interférences possibles qu'elles peuvent générer que la réflexion se porte actuellement.

Ainsi, les révélateurs chimiques potentiellement utilisés en amont d'une exploitation d'indice dans l'optique de l'établissement d'un profil génétique ont été étudiés. À ce jour, aucune interaction négative majeure n'a été décelée.

L'empreinte génétique s'est rapidement imposée comme la preuve scientifique de référence dans le domaine de la criminalistique, plaçant la discipline biologie au cœur de l'enquête de police scientifique. À côté de l'exploitation de nouveaux indices, tels les traces numériques, l'interpénétration des disciplines traditionnelles constitue un nouveau défi.

Références

- [1] Watson J.D., Crick F.H.C., Molecular structure of nucleic acids, *Nature*, **1953**, 171, p. 737.
- [2] Saiki R.K., Scharf S., Faloona F., Mullis K.B., Horn G.T., Erlich H.A., Arnheim N., Enzymatic amplification of beta-globin genomic sequences and restriction site analysis for diagnosis of sickle cell anemia, *Science*, **1985**, 230(4732), p. 1350.
- [3] Tsé C., Capeau J., Quantification des acides nucléiques par PCR quantitative en temps réel, *Ann. Biol. Clin.*, **2003**, 61, p. 279.
- [4] Butler J.M., NYC OCME Forensic biology continuing education Seminar, **2009**.
- [5] <http://products.appliedbiosystems.com>, consulté le 17 septembre **2009**.
- [6] Kastle J.H., Shedd O.M., Phenolphthalein as reagent for ferments, *Am. Chem. Jour.*, **1901**, 26, p. 526.
- [7] Meyer E., Beiträge zur Leukocytenfrage, *Münchener Medizinische Wochenschrift*, **1903**, 35, p. 1489.
- [8] Saferstein R., *Forensic Science Handbook*, vol. I, Prentice Hall, **1988**.
- [9] Tobe S.S., Watson N., Daéid N.N., Evaluation of six presumptive tests for blood, their specificity, sensitivity, and effect on high molecular-weight DNA, *J. Forensic Sci.*, **2007**, 52(1), p. 102.
- [10] Coquoz R., Taroni F., *Preuve par l'ADN*, 2^e éd., Presses polytechniques et universitaires romandes, **2006**.
- [11] Saferstein R., *Criminalistics: An Introduction to Forensic Science*, Prentice Hall, International Edition, **2004**.
- [12] Virkler K., Lednev I.K., Analysis of body fluids for forensic purposes: from laboratory testing to non-destructive rapid confirmatory identification at a crime scene, *Forensic Sci. Int.*, **2009**, 188(1-3), p. 1.
- [13] Butler J.M., *Forensic DNA Typing*, 2nd ed., Elsevier Academic Press, **2005**.
- [14] Yu H., Diamandis E.P., Prostate-specific antigen immunoreactivity in amniotic fluid, *Clinical Chemistry*, **1995**, 41, p. 54.
- [15] Yu H., Diamandis E.P., Prostate-specific antigen in milk of lactating women, *Clinical Chemistry*, **1995**, 41, p. 204.
- [16] Hochmeister M.N., Budowle B., Rudin O., Gehrig C., Borer U., Thali M., Dirnhofer R., Evaluation of prostate-specific antigen (PSA) membrane test assays for the forensic identification of seminal fluid, *J. Forensic Sci.*, **1999**, 44(5), p. 1057.
- [17] Stuart H.J., Nordby J.J., *Forensic Science: An Introduction to Scientific and Investigative Techniques*, 2nd ed., CRC Press, **2005**.
- [18] Stauffer E., Trouver des possibilités de test pour la détection d'urine lors de cas d'agression sexuelle, *Travail de séminaire de 2^e année à l'Institut de Police Scientifique et de Criminologie de Lausanne*, **1996**.
- [19] Elman R., McMaster P., Studies on urobilin physiology and pathology, I- The quantitative determination of urobilin, *JEM*, **1925**, p. 503.
- [20] Naumann H.N., Studies on bile pigments: a study of Ehrlich's test for urobilinogen and Schlesinger's reaction for urobilin, *Biochem J.*, **1936**, 30(3), p. 347.
- [21] Raymond J.F., Roux C., Du Pasquier E., Sutton J., Lennard C., The effect of common fingerprint detection techniques on the DNA typing of fingerprints deposited on different surfaces, *J. Forensic Identification*, **2004**, 54, p. 22.
- [22] Grubwieser P., Thaler A., Köchl S., Teissl R., Rabl W., Parson W., Systematic study on STR profiling on blood and saliva traces after visualization of fingerprint marks, *J. Forensic Sci.*, **2003**, 48(4), p. 733.



Emmanuelle Briant

est coordinatrice physique-chimie à l'INPS*.

* Institut National de Police Scientifique, Service Central des Laboratoires, BP 30169, F-69134 Écully Cedex.
Courriel : emmanuelle.briant@interieur.gouv.fr



Révélation de traces biologiques dans un laboratoire de l'INPS. © SiCoP/SerCom.

Les nanoparticules, une nouvelle arme contre le crime ?

Andy Becue

Résumé

La recherche de traces digitales sur les lieux d'un crime ou sur des objets liés à une affaire criminelle constitue l'une des tâches majeures d'une enquête. En effet, l'empreinte digitale, de par son unicité et son immuabilité dans le temps, reste un élément incontournable dans le cadre du processus d'identification de suspects ou de victimes. L'une des difficultés relatives à la découverte de telles traces réside dans le fait que, la plupart du temps, elles ne sont pas visibles à l'œil nu en raison de leur nature chimique et de la faible quantité de matière les constituant. Elles sont dites latentes et requièrent en conséquence l'application de techniques (optiques ou chimiques) permettant leur visualisation. S'il existe actuellement de nombreuses techniques efficaces à la disposition des enquêteurs, il reste néanmoins nécessaire de mettre au point de nouvelles méthodes ou réactifs offrant une sensibilité plus élevée, ainsi qu'une efficacité accrue. Cet article présente un aperçu des recherches basées sur l'utilisation de nanoparticules fonctionnalisées permettant la détection de traces digitales.

Mots-clés

Empreinte digitale, trace latente, détection, nanoparticules, luminescence.

Abstract

Nanoparticles, a new tool to deter crime?

The detection of fingerprints at a crime scene or on evidence related with a criminal affair constitutes one of the main tasks of the investigators. Fingerprints, due to their uniqueness and invariability in time, remain a key element of an identification process (being for suspects or victims). The main difficulty resides in the fact that, most of the time, fingerprints are not visible through naked eye due to their chemical composition and the small amount of material that is left on the scene. There are said to be latent and their detection requires the application of specific techniques (optical or chemical). If numerous efficient techniques currently exist, there is a continuing quest for developing new techniques or reagents with an enhanced sensitivity towards secretions and with an increased efficiency. This article gives an outline about some currently performed researches based on the use of functionalized nanoparticles to detect latent fingerprints.

Keywords

Fingerprint, fingermark, detection, nanoparticles, luminescence.

Avant d'aborder la question de la détection des traces papillaires⁽¹⁾, il apparaît utile de définir ce qu'est une trace digitale et de la caractériser au niveau de sa composition chimique. La problématique de la détection des traces sera ensuite abordée, avant d'entamer la présentation des réactifs de nouvelle génération basés sur l'utilisation de nanoparticules.

Une trace digitale, c'est quoi ?

À tout moment, la peau sécrète un certain nombre de composés organiques et inorganiques sous forme d'humeur aqueuse (la sueur) ou lipidique (sébacée). Il est d'ailleurs possible de distinguer trois types de glandes à l'origine de ces sécrétions [1] :

- les glandes eccrines, présentes sur tout le corps et sécrétant la sueur par l'intermédiaire des pores. Il s'agit des seules glandes présentes au niveau des doigts, de la paumes des mains et de la plante des pieds ;
- les glandes sébacées, présentes partout à l'exception des paumes des mains et de la plante des pieds ;
- les glandes apocrines, localisées au niveau des zones génitales et des aisselles.

La surface des doigts est ainsi constamment recouverte d'une fine pellicule constituée d'un mélange de sécrétions eccrines et sébacées (par contact des doigts avec le visage par exemple), auxquelles s'ajoutent des contaminants tels

que le maquillage ou les graisses alimentaires. Lors du contact entre une main non protégée et une surface quelconque, une certaine quantité de matière organique et inorganique est déposée sur le support touché pour former ce que l'on appelle une trace digitale. En fonction de l'intensité du contact, de sa durée, du sexe de la personne, ou encore de son âge, la composition chimique du résidu déposé varie. Il est cependant possible d'établir une liste de composés présents dans la plus grande majorité des traces digitales, en quantité variable [2].

En règle générale, une trace digitale est avant tout composée d'eau (98 %), dans laquelle sont dissous des composés organiques tels que des acides aminés (sérine, glycine, alanine...), des protéines (kératine, cathepsine, dérivés de nicotine pour les fumeurs...), mais également des lipides (acides gras, stérols, squalène...) et des ions inorganiques (sodium, potassium, chlorures, sulfates...) (voir *tableau I*).

Les techniques de détection de traces digitales

Au regard de leur composition chimique, il est possible de comprendre pourquoi les traces digitales ne sont pas visibles à l'œil nu, principalement sur des supports poreux. Elles sont dites « latentes ». De nombreuses techniques ont donc été développées pour permettre leur visualisation sous

Tableau I - Résumé de la composition des sécrétions eccrines et sébacées (d'après [2]).

Glandes eccrines			
Principaux composés inorganiques		Composés inorganiques (traces)	
Sodium	34-266 mEq/L	Magnésium	
Potassium	4,9-8,8 mEq/L	Zinc	
Calcium	3,4 mEq/L	Cuivre	
Fer	1-70 mg/L	Cobalt	
Chlorure	0,52-7 mg/mL	Plomb	
Fluorure	0,2-1,18 mg/L	Manganèse	
Bromure	0,2-0,5 mg/L	Molybdène	
Iodure	5-12 µg/L	Étain	
Bicarbonate	15-20 mM	Mercure	
Phosphate	10-17 mg/L		
Sulfate	7-190 mg/L		
Ammoniac	0,5-8 mM		
Composés organiques		Composés organiques (lipides)	
Acides aminés	0,3-2,59 mg/L	Acides gras	0,01-0,1 µg/mL
Protéines	15-25 mg/dL	Sterols	0,01-0,12 µg/mL
Glucose	0,2-0,5 mg/dL		
Lactate	30-40 mM		
Urée	10-15 mM		
Pyruvate	0,2-1,6 mM		
Créatine			
Créatinine			
Glycogène			
Acide urique			
Vitamines			
Autres			
Enzymes			
Immunoglobulines			
Glandes sébacées			
Principaux composés organiques		Composés organiques (traces)	
Triglycérides	30-40 %	Aldéhydes	
Acide gras libres	15-25 %	Cétones	
saturés	50 %	Amines	
monosaturés	48 %	Amides	
polyinsaturés	2 %	Alcanes	
Esters gras	20-25 %	Alcènes	
Squalène	10-12 %	Alcools	
Cholestérol	1-3 %	Phospholipides	
Esters de cholestérol	2-3 %	Pyrroles	
		Pyridines	
		Pipéridines	
		Pyrazines	
		Furanes	
		Haloalcanes	
		Mercaptans	
		Sulfures	

forme de traces colorées ou luminescentes [1]. La plupart d'entre elles sont basées sur une application en phase liquide (aqueuse ou organique), par immersion, garant d'une plus grande sensibilité de détection. D'un point de vue réactionnel, il est possible de distinguer celles se basant sur :

- des réactions chimiques entre un réactif et une famille de molécules contenues dans la trace – la plupart du temps, les acides aminés (1,8-diazafluoren-9-one, ninhydrine) ;
- des processus physico-chimiques pour lesquels la valeur de pH ou la présence de surfactants joue un rôle prédominant (révélateur physique, déposition multimétallique) ;
- des processus physiques (poudrage).

D'autres techniques ont également été développées pour détecter spécifiquement certains types de traces digitales, telles les traces ensanglantées (Acid Yellow 7, noir amido...). Il est à noter que les techniques les plus sensibles à l'heure actuelle sont celles basées sur les processus chimiques et physico-chimiques. En revanche, le poudrage reste l'une des techniques les plus utilisées sur les lieux en raison de sa facilité de mise en œuvre, au dépend d'une sensibilité moindre.

En plus du mécanisme réactionnel (chimique, physico-chimique ou physique), chaque technique est plus ou moins

limitée dans son application par la nature même du support sur lequel les traces sont à détecter. Ainsi, la ninhydrine est strictement limitée aux surfaces poreuses, tel le papier, tandis que le cyanoacrylate est restreint aux surfaces lisses, tel le verre. Certaines techniques présentent toutefois des champs d'application plus larges. C'est le cas par exemple de la déposition multimétallique, qui est l'une des rares techniques à se révéler efficace sur une large gamme de surfaces, qu'elles soient lisses ou poreuses. Plus une technique présente un domaine d'application étendu, plus son application opérationnelle sera couronnée de succès.

Malgré l'efficacité des techniques existantes, il subsiste certaines limitations qu'il convient de repousser par le développement de nouvelles techniques encore plus sensibles et efficaces. La mise au point de nouvelles méthodes de détection de traces digitales constitue donc un challenge continu, dont la principale difficulté réside dans la nature même de la trace ainsi que des éléments avoisinants : un mélange complexe (et en partie inconnu) de composés organiques et inorganiques présents sur des surfaces variées (composition, couleur, luminescence...) et soumis aux effets du temps (de quelques heures à plusieurs années) ainsi qu'aux conditions environnantes (humidité, lumière du jour...). C'est dans ce contexte qu'a émergé une nouvelle génération de réactifs : les nanoparticules.

Les nanoparticules, l'aube d'une nouvelle génération de réactifs

L'utilisation de nanoparticules dans le cadre de la détection de traces digitales fait logiquement suite à leur intégration réussie dans des domaines tels que la biologie et l'électronique. De par leur taille (1-100 nm), leurs propriétés optiques (couleur, luminescence) ainsi que la possibilité de les fonctionnaliser à l'aide de ligands, les nanoparticules combinent tous les éléments requis pour la mise au point de nouveaux réactifs sensibles et efficaces permettant la détection de traces digitales (figure 1).

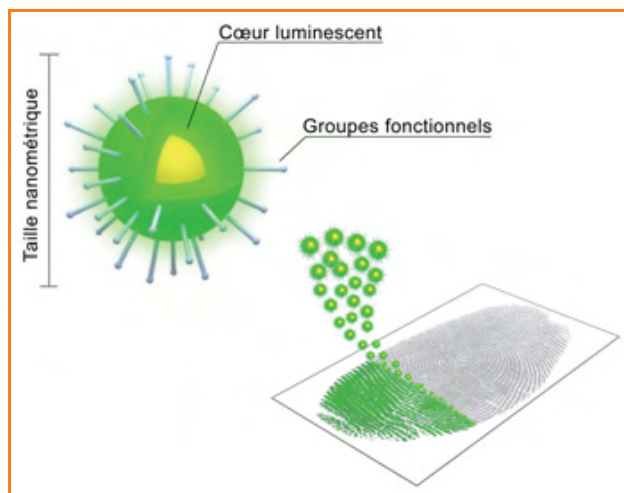


Figure 1 - Les principales caractéristiques des nanoparticules pouvant être exploitées lors de la détection de traces digitales latentes.

La taille

Par définition, la taille des nanoparticules est généralement comprise entre 1 et 100 nm. Cette limite peut

être élargie en fonction du domaine d'intérêt ; cependant, elle correspond bien aux besoins liés à la détection des traces digitales. Cette valeur est à mettre en relation avec la largeur d'une crête papillaire, que l'on peut estimer entre 300 et 400 microns. En règle générale, il est donc observé une différence de taille d'un facteur 10 000, garantissant ainsi un excellent résultat en termes de résolution de crêtes⁽²⁾. À titre de comparaison, les poudres utilisées couramment sur les scènes de crime sont constituées de particules dont la taille avoisine le micron ou la dizaine de microns. L'utilisation de nanoparticules (sous forme de poudre ou en solution) permet donc la révélation de traces à l'aide de particules 100 à 1 000 fois plus petites.

Pour illustrer un peu plus la différence de taille entre les nanoparticules et une crête papillaire, il suffit d'imaginer devoir recouvrir un terrain de football avec des petits pois. Si à première vue cette tâche peut se révéler aisée, il faut aussi tenir compte du fait que les nanoparticules ne doivent montrer aucune affinité, ou la plus faible possible, pour les zones d'inter-crête (ou pour revenir à l'analogie, pour l'extérieur du terrain de football). En effet, si les nanoparticules sont présentes au niveau des crêtes ainsi qu'entre les crêtes, le contraste résultant entre la trace et le support s'en trouvera considérablement diminué, au point de ne plus pouvoir être en mesure d'observer la trace. Dans la majorité des cas, cette zone d'inter-crête constitue le support même sur lequel la trace est présente. Selon sa composition ou sa porosité, ce dernier peut donc représenter un environnement propice à une déposition non sélective des nanoparticules si ces dernières ne sont pas correctement choisies ou élaborées.

La fonctionnalisation de surface

L'obtention d'un bon contraste entre une trace et un support particulier requiert une sélectivité accrue des nanoparticules pour les résidus de sécrétions, conjointement à une diminution de la déposition non sélective sur le support. Étant donné que l'affinité des nanoparticules en tant que telles pour des composés organiques ou inorganiques n'est généralement pas suffisamment sélective, le recours aux chaînes latérales, ou ligands, greffés au niveau de leur surface extérieure s'avère nécessaire. L'objectif consiste donc à adjoindre des groupements qui se montreront affins pour les sécrétions digitales afin de transformer les nanoparticules en senseurs ciblant spécifiquement les traces et non le support sous-jacent (figure 2).

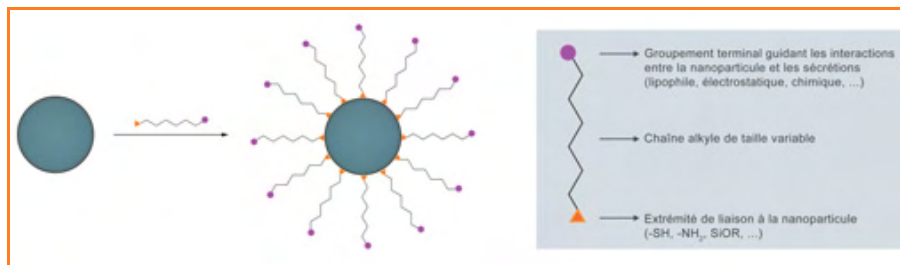


Figure 2 - Fonctionnalisation des nanoparticules à l'aide de ligands afin d'augmenter leur affinité pour les traces digitales.

Un des avantages des nanoparticules est la relative facilité avec laquelle le processus de greffage de chaînes latérales peut être effectué. Par exemple, pour des nanoparti-

cules métalliques (d'or ou d'argent), il est possible de former des couches auto-assemblées à l'aide de chaînes thiolées ou aminées (figure 3). Les liens ainsi formés entre le métal et l'atome de soufre ou d'azote sont de nature covalente et sont donc relativement résistants à toute modification ultérieure. Une autre possibilité consiste à utiliser des nanoparticules de silice et d'y condenser une couche extérieure supplémentaire par l'ajout de silanes fonctionnalisés (ex. aminopropyltriméthoxysilane, voir figure 3). Ici aussi, la nature covalente de la liaison assure une fonctionnalisation durable et résistante aux différentes conditions expérimentales.

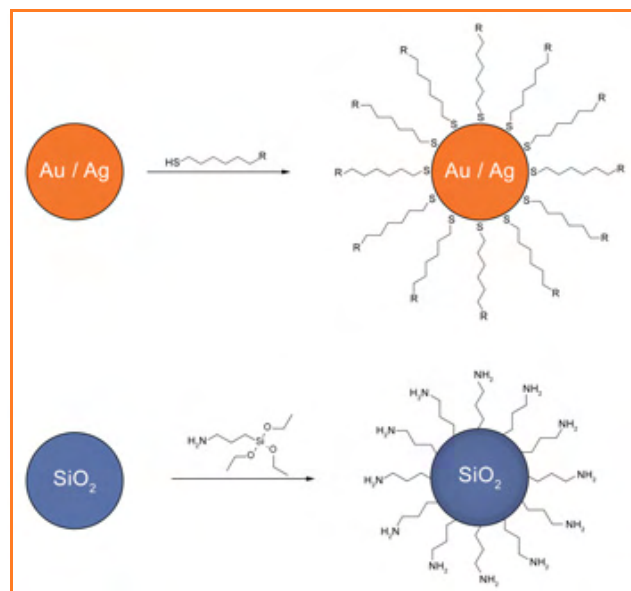


Figure 3 - Possibilités de fonctionnalisation de la surface externe des nanoparticules métalliques (en haut) ou de silice (en bas) à l'aide de ligands.

La question de la nature du groupement chimique terminal, à l'autre extrémité du ligand, sera abordée plus loin.

Les propriétés optiques

Parmi les techniques de détection les plus efficaces à l'heure actuelle, celles basées sur l'observation en luminescence permettent d'accroître considérablement la sensibilité d'une méthode. De même, elles offrent l'avantage de pouvoir faire abstraction des illustrations ou inscriptions présentes sur la surface sous-jacente (dans le cas de la détection de traces sur une lettre ou un magazine par exemple). Ce dernier aspect est certainement le point faible des techniques chromophoriques, particulièrement efficaces sur les surfaces claires et non illustrées mais souffrant d'une diminution de contraste et de détails visibles sur les autres types de surfaces. Dans le cadre de la mise au point de nouvelles techniques de détection basées sur les nanoparticules, il apparaît donc indispensable d'utiliser des nanoparticules luminescentes.

Certaines nanoparticules sont luminescentes par nature. C'est le cas notamment des *quantum dots* [3-4], nanocristaux semi-conducteurs de taille < 10 nm et dont la longueur d'émission est directement reliée au diamètre. Leur avantage réside dans le fait que le domaine d'excitation est commun à toutes les tailles. Ceci signifie que des *quantum dots* de différentes tailles vont émettre en même temps dans leurs couleurs respectives, à partir d'une seule source d'excitation. L'avantage qui découle de cette caractéristique est la possibilité d'effectuer une détection multi-colorée simultanée de divers éléments, comme c'est déjà le cas en bio-imagerie (figure 4).

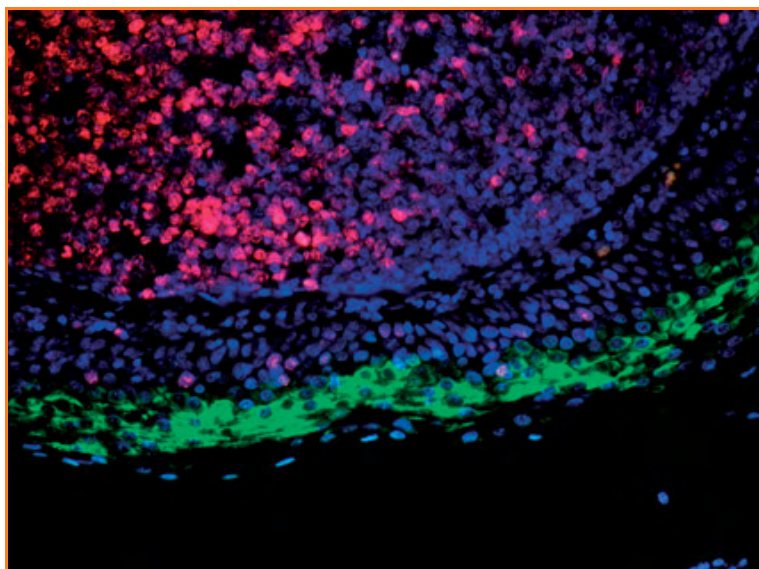


Figure 4 - Section d'une amygdale humaine visualisée à l'aide d'un kit commercial contenant divers *quantum dots*, de taille variable, visualisés simultanément (© 2009 Invitrogen Corporation, tous droits réservés).

D'autres nanoparticules ne sont pas luminescentes par nature, par exemple les nanoparticules de silice, mais peuvent le devenir par incorporation de colorants luminescents organiques. Une telle procédure présente deux avantages :

- les colorants organiques peuvent ainsi être isolés du milieu environnant et notamment de l'oxygène responsable de leur dégradation ;
- une nanoparticule peut contenir plusieurs centaines ou milliers de colorants luminescents, augmentant par la même occasion l'intensité de détection [5].

Ce faisant, la nanoparticule devient en quelque sorte un transporteur de luminescence (figure 5).

En considérant ces trois caractéristiques de manière combinée (taille, fonctionnalisation, luminescence), il est possible d'évaluer les avantages substantiels qu'offrent les nanoparticules sur les réactifs classiques : véritables nano-senseurs, transporteurs de luminescence et capables de cibler spécifiquement des composés présents en très faible quantité, tout en évitant les zones d'inter-crête. De plus, leur modularité est très vaste de par la capacité de pouvoir modifier, lors de la synthèse, la nature des ligands greffés en surface ou celle de la longueur d'onde d'émission (pour les *quantum dots*) ou du colorant organique incorporé (pour les nanoparticules non luminescentes). Ceci explique l'intérêt grandissant des sciences forensiques⁽³⁾ pour l'utilisation des nanoparticules, notamment comme nouveau moyen de détection des traces digitales.

Aperçu de quelques techniques basées sur l'utilisation de nanoparticules

L'utilisation de nanoparticules pour la détection de traces digitales a connu un essor particulièrement marqué cette dernière décennie. Il est possible de classer les différentes recherches en fonction du mécanisme d'interaction entre les nanoparticules et les résidus de sécrétion. Pour rappel, l'un des avantages des nanoparticules est la possibilité de fonctionnaliser leur surface extérieure. Dans la partie introductive, il a été question du greffage de ligands à la surface des nanoparticules. Cependant, la question du groupement fonctionnel terminal, à l'autre extrémité du ligand, n'a pas encore été abordée (figure 2). Ce choix est capital car la nature du ligand ainsi greffé sur la nanoparticule d'intérêt va déterminer le mode d'interaction avec les sécrétions latentes.

En passant en revue les différents travaux publiés jusqu'à présent, il est possible d'identifier trois modes d'interactions privilégiés : interactions lipophiles, interactions électrostatiques, et réactions chimiques.

Interactions lipophiles

L'addition de chaînes alkyles (non fonctionnalisées au niveau du carbone terminal) à des nanoparticules permet d'accentuer leur caractère hydrophobe. En conséquence de quoi, l'affinité de ces nanoparticules pour les composés gras des traces digitales latentes s'en trouve accrue. Deux modes d'application peuvent être envisagés : par saupoudrage ou par immersion.

Le mode d'application le plus simple consiste à sécher les nanoparticules pour ensuite les appliquer sous forme de poudre. Certains chercheurs ont ainsi greffé des molécules d'oléylamine à la surface de nanoparticules d'or (et d'argent) (figure 6, gauche) avant de les faire sécher et les appliquer au pinceau sur des traces digitales [6]. Selon leur étude, les « nanopoudres » ainsi obtenues présentent une affinité augmentée pour les sécrétions, avec une résolution accrue et un bruit de fond quasi inexistant en comparaison des poudres classiques. Cependant, le contraste final obtenu est moindre qu'avec les poudres classiques, notamment en raison de la couleur grisâtre des nanoparticules d'or et d'argent utilisées (figure 6, droite). Dans le même ordre d'idée, d'autres chercheurs ont



Figure 5 - Agrégat de nanoparticules de silice dans lesquelles un composé à base de ruthénium, luminescent, a été intégré.

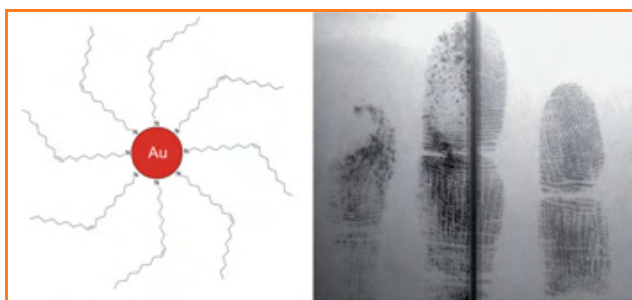


Figure 6 - À gauche : illustration du type de nanoparticule utilisée par Choi *et al.* [6] pour détecter des traces digitales ; à droite : comparaison entre l'utilisation d'une poudre classique (moitié gauche de la trace) et les nanoparticules d'or fonctionnalisées (moitié droite de la trace) [6].

basé leurs travaux sur l'adsorption de molécules d'éosine Y (pour la luminescence) et de phospholipides (pour l'interaction lipophile avec les sécrétions) sur des nanoparticules d'oxyde d'aluminium [7]. Leurs conclusions étaient identiques, à savoir que le saupoudrage de nanoparticules permettait une bonne définition des crêtes des traces fraîches.

Un défaut de l'application par saupoudrage est le manque de sélectivité. Si les traces ne sont pas très fraîches, une augmentation du bruit de fond peut apparaître. Pour cela, la détection des traces par immersion est généralement préférée au saupoudrage. Les nanoparticules fonctionnalisées par des chaînes alkyles n'étant plus solubles dans l'eau, l'utilisation d'un solvant organique s'avère nécessaire. Par le biais d'interactions lipophiles, on s'attend à une déposition importante de nanoparticules dans la matrice lipidique des traces latentes et non au niveau de la surface sous-jacente. Ainsi, des chercheurs ont observé que l'ajout de chaînes alkyles thiolées à des nanoparticules d'or (figure 7, gauche) permettait la déposition sélective de ces dernières sur des traces latentes lorsqu'elles étaient mises en solution dans de l'éther de pétrole [8]. Les particules n'étant pas luminescentes par elles-mêmes, une seconde étape était nécessaire pour permettre leur visualisation : la déposition *in situ* d'argent à la surface de l'or pour permettre la visualisation des traces sous forme noires/grises (figure 7, droite).

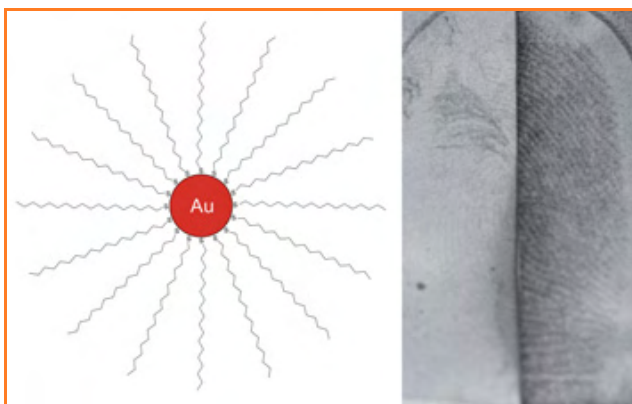


Figure 7 - À gauche : illustration du type de nanoparticule utilisée par Sametband *et al.* [8] pour détecter des traces digitales ; à droite : comparaison entre le révélateur physique dans sa version classique (moitié gauche de la trace) et la version améliorée à l'aide des nanoparticules (moitié droite de la trace) [8].

Processus physico-chimique et interactions électrostatiques

L'ajout de groupements ionisés, de charge opposée à celle des cibles contenues dans les résidus de sécrétion, est à la base des techniques physico-chimiques les plus utilisées en matière de détection de traces digitales latentes. Ainsi, la déposition multimétallique (MMD) – dont le protocole simplifié est illustré à la figure 8 – consiste dans un premier temps à immerger des échantillons dans une solution d'or colloïdal⁽⁴⁾ dont le pH a été fixé entre 2,5 et 3. Ce faisant, certains composés organiques contenus dans les sécrétions latentes présentent une charge positive. Au même instant, les ions citrates adsorbés à la surface des nanoparticules d'or confèrent à ces dernières une charge négative permettant l'établissement d'une force électrostatique d'attraction. Les nanoparticules d'or ainsi déposées n'étant pas visibles en l'état (ou très faiblement, sous la forme de traces rose pâle), une seconde étape consiste à faire réduire un sel d'argent en argent métallique à la surface des nanoparticules d'or. Le résultat final est l'obtention de traces digitales colorées en marron foncé/gris noir (figure 9, gauche).

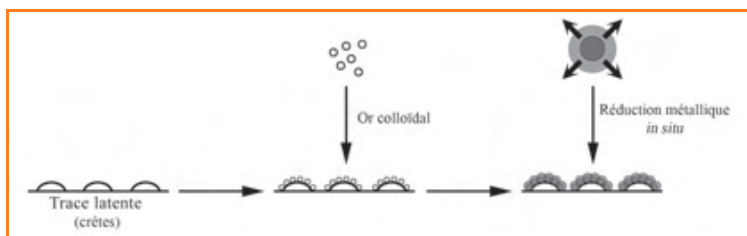


Figure 8 - Protocole d'application de la déposition multimétallique (MMD).

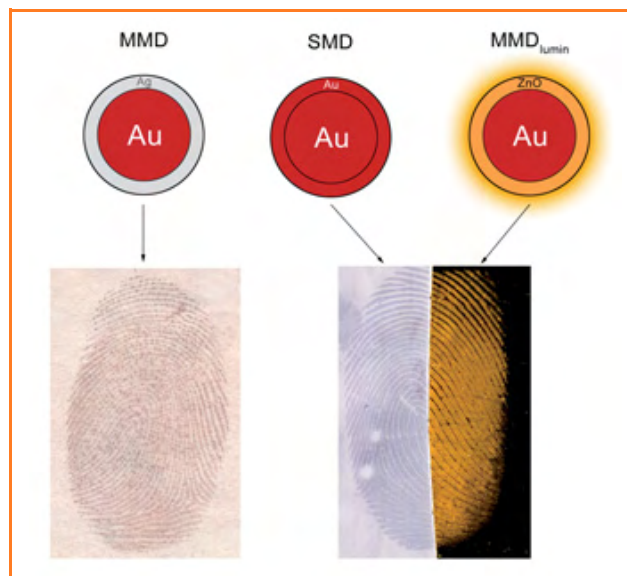


Figure 9 - Évolution de la déposition multimétallique (MMD), avec le développement de la déposition monométallique (SMD) [11] et de la MMD luminescente [13].

Cette technique a été proposée en 1989 par Saunders [9], puis optimisée en 2001 [10]. Elle a ensuite fait l'objet de plusieurs recherches et évolutions diverses (figure 9, centre et droite). Premièrement, une alternative à la MMD a été proposée : la déposition monométallique, nommée « SMD » [11-12]. Dans cette variante de la MMD, l'étape de renforcement

à l'argent a été remplacée par un renforcement à l'or. Une diminution des produits chimiques utilisés, des coûts moindres ainsi qu'une efficacité identique en termes de qualité de détection font de la SMD une alternative avantageuse à la MMD. Malgré leur efficacité, la MMD et la SMD mènent à l'obtention de traces colorées et sombres. L'efficacité de ces techniques est donc diminuée pour des surfaces autres que claires et/ou transparentes. Récemment, la mise au point d'une MMD luminescente a cependant permis d'entrevoir la possibilité d'élargir le champ d'application de cette technique aux surfaces de tout type [13]. Actuellement limitée aux surfaces non poreuses (claires, sombres ou illustrées), cette variante se base sur la déposition d'une couche de ZnO en lieu et place de l'argent (pour la MMD) ou de l'or (pour la SMD) sur les nanoparticules d'or localisées au niveau des traces digitales.

L'interaction électrostatique est également à la base de l'affinité des *quantum dots* en solution aqueuse pour les résidus de sécrétions, comme observé récemment [14-16]. Le succès de la détection des traces digitales réside dans l'adsorption de molécules d'acide thioglycolique autour des *quantum dots*, permettant leur solubilisation en solution aqueuse. En plus de l'attraction électrostatique, l'affinité naturelle des *quantum dots* pour l'hémoglobine a permis de détecter avec succès des traces ensanglantées sur support noir [14] (figure 10).

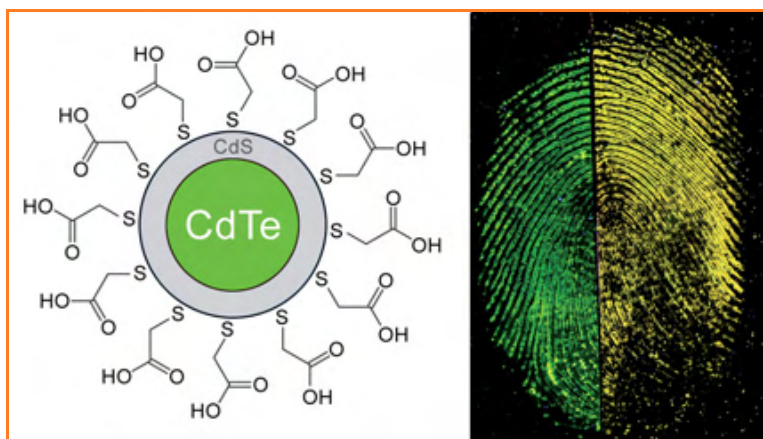


Figure 10 - À gauche : illustration du type de nanoparticule utilisée par Becue *et al.* [14] pour détecter des traces digitales ; à droite : comparaison entre l'utilisation de l'Acid Yellow 7, un colorant au sang actuellement utilisé, (moitié droite de la trace) et les *quantum dots* (moitié gauche de la trace) pour la détection d'une trace ensanglantée [14].

Enfin, l'utilisation de nanoparticules fonctionnalisées avec des anticorps a récemment permis la détection de sites antigéniques présents au sein des résidus de sécrétion, notamment certains métabolites (par exemple la cotinine, un dérivé de nicotine sécrété par les fumeurs) [17-18]. Ce type de détection est hautement spécifique de par la relation intrinsèque liant les anticorps à leurs antigènes. Dans ce cas, les nanoparticules ne présentent pas de propriétés optiques, mais jouent plutôt le rôle de convoyeurs d'anticorps, permettant ainsi d'augmenter la concentration *in situ* d'anticorps sur les crêtes et d'intensifier le signal de détection de ces derniers.

Réactions chimiques

L'introduction de groupements susceptibles de former des liaisons covalentes entre les nanoparticules et les résidus

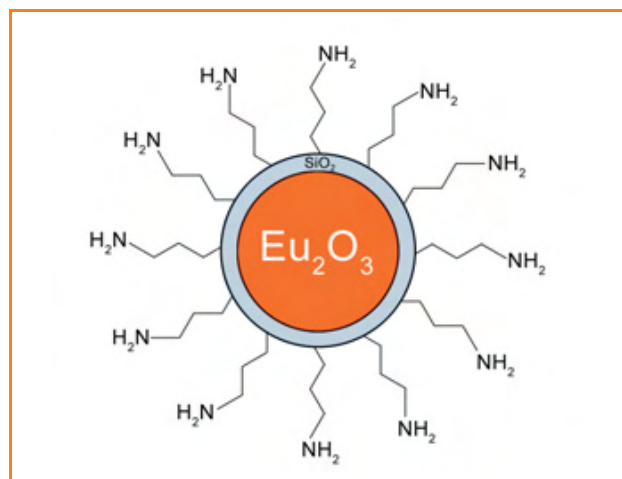


Figure 11 - Type de nanoparticule utilisée par Menzel *et al.* [19] pour détecter des traces digitales.

de sécrétion constitue certainement le mode le plus spécifique en termes de détection de traces digitales. Cette stratégie a cependant été très peu utilisée jusqu'alors. Seuls les travaux de Menzel peuvent être associés à une reconnaissance chimique au sens strict du terme, à savoir : la formation de liens covalents par réaction chimique entre les traces digitales et les nanoparticules fonctionnalisées [19]. Ses travaux ont consisté à greffer des chaînes alkyles présentant une fonction amine en bout de chaîne sur des nanoparticules d'oxyde d'euprémium luminescentes (figure 11). Le but recherché était la formation de liens peptidiques entre les nanoparticules et les acides aminés contenus dans les résidus de sécrétion. Le protocole développé requerrait d'immerger l'échantillon pendant 30 min (voire plus) en chauffant à 70-80 °C, ce qui n'est pas compatible avec une application opérationnelle de la technique. Cependant, les résultats encourageants peuvent laisser supposer que ce type d'interactions sera considéré dans des travaux futurs, après optimisation.

Conclusions

Les nanoparticules présentent un intérêt certain et grandissant dans la lutte contre le crime, notamment en termes de détection des traces digitales. Les travaux publiés ces dernières années, dont un petit aperçu a été illustré dans cet article, permettent de se rendre compte de la diversité offerte aux chercheurs en termes de structures chimiques, mais également en termes de modes de détection (luminescence...). Les résultats très encourageants laissent à présager la venue prochaine de méthodes modernes et efficaces basées sur les nanoparticules en application opérationnelle.

Remerciements

L'auteur souhaite remercier le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique pour le soutien apporté à la recherche dédiée à la mise au point de nouvelles techniques de détection de traces digitales basées sur l'utilisation de nanoparticules fonctionnalisées luminescentes (Financement Ambizione no. PZ00P2_121907/1).

Notes et références

- (1) Les *traces « papillaires »* incluent implicitement les traces « digitales », issues du contact du bout des doigts avec une surface, mais également toute trace issue du contact avec une autre surface papillaire du corps humain, telles la paume des mains ou la plante des pieds par exemple. Dans cet article, le terme « trace digitale » sera utilisé pour faciliter la compréhension, en gardant à l'esprit que l'ensemble des techniques décrites s'appliquent également aux traces papillaires dans leur sens large.
- (2) Le lien entre une technique de détection et la résolution d'une crête peut être défini comme la capacité d'une méthode à pouvoir reproduire parfaitement la topologie des bords de crêtes ainsi que la présence et la forme des pores au sein de ces dernières.
- (3) Les *sciences forensiques* sont définies comme l'ensemble des principes scientifiques et des techniques appliqués à l'investigation criminelle, pour prouver l'existence d'un crime et aider la justice à déterminer l'identité de l'auteur et son mode opératoire (Pierre Margot, communication personnelle).
- (4) L'*or colloïdal* consiste en une suspension de nanoparticules d'or – ici d'un diamètre de 14 nm – dans une solution aqueuse ou organique.
- [1] Champod C., Lennard C., Margot P., Stoilovic M., *Fingerprints and Other Ridge Skin Impressions*, CRC Press, **2004**.
- [2] Ramotowski R.S., Composition of latent print residue, in *Advances in Fingerprint Technology*, 2nd ed., H.C. Lee, R.E. Gaensslen (eds), CRC Press, **2001**, p. 63-104.
- [3] Gaponik N., Rogach A.L., Aqueous synthesis of semiconductor nanocrystals, in *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots - Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*, A.L. Rogach (ed.), Springer, **2008**, p. 73-99.
- [4] Reiss P., Synthesis of semiconductor nanocrystals in organic solvents, in *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots - Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications*, A.L. Rogach (ed.), Springer, **2008**, p. 35-72.
- [5] Tan W., Wang K., He X. *et al.*, Bionanotechnology based on silica nanoparticles, *Medicinal Research Reviews*, **2004**, 24, p. 621.
- [6] Choi M.J., McDonagh A.M., Maynard P. *et al.*, Preparation and evaluation of metal nanopowders for the detection of fingerprints on nonporous surfaces, *Journal of Forensic Identification*, **2006**, 56, p. 756.
- [7] Sodhi G.S., Kaur J., Nanoparticle size fingerprint dusting composition based on fluorescent eosin Y dye, *Fingerprint World*, **2006**, 32, p. 146.
- [8] Sametband M., Shweky I., Banin U., Mandler D., Almog J., Application of nanoparticles for the enhancement of latent fingerprints, *Chemical Communications*, **2007**, p. 1142.
- [9] Saunders G., Multimetal deposition method for latent fingerprint development, 74th Annual educational conference of the International Association for Identification, Pensacola (FL), **1989**.
- [10] Schnetz B., Margot P., Technical note: Latent fingerprints, colloidal gold and multimetal deposition (MMD) - Optimisation of the method, *Forensic Science International*, **2001**, 118, p. 21.
- [11] Stauffer E., Becue A., Singh K.V., Thampi K.R., Champod C., Margot P., Single-metal deposition (SMD) as a latent fingerprint enhancement technique: an alternative to multimetal deposition (MMD), *Forensic Science International*, **2007**, 168, p. e5.
- [12] Durussel P., Stauffer E., Becue A., Champod C., Margot P., Single-metal deposition (SMD): optimization of this fingerprint enhancement technique, *Journal of Forensic Identification*, **2009**, 59, p. 80.
- [13] Becue A., Scoundrianos A., Champod C., Margot P., Fingerprint detection based on the in-situ growth of luminescent nanoparticles - Towards a new generation of multimetal deposition, *Forensic Science International*, **2008**, 179, p. 39.
- [14] Becue A., Moret S., Champod C., Margot P., Use of quantum dots in aqueous solution to detect blood fingerprints on non-porous surfaces, *Forensic Science International*, **2009**, 191, p. 36.
- [15] Wang Y.F., Yang R.Q., Wang Y.J., Shi Z.X., Liu J.J., Application of CdSe nanoparticle suspension for developing latent fingerprints on the sticky side of adhesives, *Forensic Science International*, **2009**, 185, p. 96.
- [16] Liu J.J., Shi Z.X., Yu Y., Yang R.Q., Zuo S., Water-soluble multicolored fluorescent CdTe quantum dots: synthesis and application for fingerprint developing, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2010**, 342, p. 278.
- [17] Leggett R., Lee-Smith E.E., Jickells S.M., Russell D.A., "Intelligent" fingerprinting: simultaneous identification of drug metabolites and individuals by using antibody-functionalized nanoparticles, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, **2007**, 46, p. 4100.
- [18] Hazarika P., Jickells S.M., Russell D.A., Rapid detection of drug metabolites in latent fingerprints, *Analyst* (Cambridge, UK), **2009**, 134, p. 93.
- [19] Menzel E.R., Schwierking J.R., Menzel L.W., Functionalized europium oxide nanoparticles for fingerprint detection: a preliminary study, *Journal of Forensic Identification*, **2005**, 55, p. 189.

**Andy Becue**

est maître-assistant (financé par le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique) à l'Institut de Police Scientifique de Lausanne*.

* Institut de Police Scientifique, École des Sciences Criminelles, Batochime, Université de Lausanne, CH-1015 Lausanne (Suisse).
Courriel : andy.becue@unil.ch



www.lactualitechimique.org

Connaissez-vous bien le site de l'AC ?

Vous y trouverez :

- le sommaire et l'éditorial du dernier numéro
- des actualités
- un moteur de recherche

Et aussi :

- les articles en ligne (certains accessibles gratuitement, d'autres au prix de 4€)
- les archives des numéros thématiques (depuis 1999) ou à rubriques (depuis 2000)

Sans oublier que vous pouvez également :

- acheter un numéro en pdf
- vous abonner à la version électronique

Alors vite, à votre souris !

Est-il vrai que l'eau ruine toute possibilité de développement d'empreintes digitales latentes sur le papier ?

Alexandre Beaudoin

Résumé	Les pièces à conviction récupérées sur les scènes de crime présentent différents visages. Ultiment, c'est la surface de ces pièces qui dictera aux spécialistes en identité judiciaire la meilleure technique à appliquer pour y révéler des empreintes digitales latentes. Dans le cas de surfaces poreuses, comme le papier et le carton, il existe une panoplie de techniques pour arriver à un résultat concluant. Mais lorsque la surface poreuse est mouillée, l'arsenal est considérablement restreint. Cet article présente deux techniques reconnues : l'« oil red O » et le « révélateur physique ».
Mots-clés	Empreinte digitale latente, détection, oil red O, révélateur physique.
Abstract	Does water really ruin all possibilities of developing latent fingerprints on paper? The evidences recovered from crime scenes have several different faces. Ultimately, the surface of the evidences will dictate the forensic identification specialists the best technique to be applied to reveal latent fingerprints. In the case of porous surfaces, such as paper and cardboard, there are a variety of techniques to reach a conclusive result. But when the porous surface is wet, the arsenal is severely restricted. This article focuses on two well known techniques: the "oil red O" and the "physical developer".
Keywords	Fingerprint, fingermark, detection, oil red O, physical developer.

Selon Interpol, les empreintes digitales latentes constituent les preuves criminalistiques qui conduisent « à *davantage de suspects et sont à l'origine de davantage d'éléments de preuve présentés aux tribunaux que toutes les autres techniques de police scientifique réunies* » [1]. Évidemment, d'autres sciences de l'identification, telle la génétique, commencent à prendre plus de place dans ce processus, mais il n'en demeure pas moins que la révélation d'empreintes latentes sur les pièces à conviction est un élément critique de la lutte au monde interlope. Soutien majeur aux enquêtes, cette révélation de traces latentes est intimement et étroitement liée à la chimie, tout en étant régie par des conditions strictes en termes de surface, de séquence et d'environnement.

Comment développe-t-on des empreintes digitales latentes sur les surfaces poreuses tel le papier ?

Dans son article, Andy Becue nous décrit à merveille la nature et les composantes des empreintes latentes (voir p. 52), ce qui nous donne la possibilité d'envisager la grande diversité de substances pouvant être recherchées par le spécialiste en identité judiciaire. Ainsi, lorsqu'une pièce à conviction présente des surfaces poreuses, comme le papier et le carton, le spécialiste aura la possibilité d'exploiter les acides aminés imprégnés dans le papier, les lipides, les acides gras et les ions inorganiques. Dans le cas des acides aminés, il est possible de les développer en utilisant des techniques extrêmement efficaces comme l'1,2-indanedione, le 1,8-diazafluoren-9-one (DFO) et la ninhydrine [2-3]. Malheureusement, s'il s'avère que l'environnement dans lequel la pièce à conviction a été trouvée était très humide,

comme dans le cas d'une serre hydroponique, ou que la pièce a été entièrement mouillée par la pluie, ces techniques deviennent complètement inefficaces. En effet, les acides aminés, comme vous vous en doutez sûrement, sont solubles dans l'eau. Ainsi, les situations de haute humidité provoqueront la dispersion des acides aminés, ce qui aura pour effet la destruction du patron digital et des caractéristiques recherchées pour faire l'individualisation. La possibilité de détecter des traces digitales latentes sur notre pièce à conviction est-elle alors complètement ruinée par une telle situation ?

Pas tout à fait. Bien que nous ayons des moyens plus limités, la recherche d'autres composantes des dépôts digitaux devient nécessaire, en favorisant, bien sûr, les constituants insolubles dans l'eau, comme les acides gras et les lipides. Ces deux constituants présentent en effet l'avantage d'être hydrophobes, se dissolvant alors plus difficilement dans l'eau.

Sur une surface poreuse comme le papier, les lipides des traces digitales auront tendance à présenter leur tête polaire hydrophile vers l'extérieur (donc vers l'eau), tout en protégeant leur longue chaîne hydrophobe vers le centre des crêtes papillaires (vers la surface). Le nombre de techniques pour développer ce type de traces sur surfaces poreuses mouillées est très limité. Les plus populaires dans le milieu demeurent le « révélateur physique » et l'« oil red O », deux techniques qui présentent une approche complètement différente.

L'oil red O

L'« oil red O » (ORO) est une technique de révélation de traces digitales sur les surfaces poreuses des pièces à conviction, sèches ou mouillées. Cette technique tire parti

de l'affinité du colorant oil red O pour les lipides. En effet, la molécule de l'ORO, un lysochrome diazo, présente une conformation structurale empêchant l'ionisation de ses atomes d'azote, ce qui facilite sa dissolution dans les lipides.

Bien sûr, l'utilisation de l'ORO pour la visualisation des lipides n'est pas nouvelle en biologie, étant exploitée depuis 1926, plus spécifiquement en histologie [4]. Mais son utilisation en identité judiciaire demeure assez récente. La méthode d'application et les solutions permettant la coloration des dépôts digitaux, différentes de celles utilisées en biologie, ont été développées en 2004 par l'auteur au laboratoire de la Sûreté du Québec [5]. Le résultat obtenu est une trace digitale rouge sur fond rosé (*figure 1a*).

Théorie de coloration

L'ORO est un colorant hydrophobe et lipophile. Ainsi, il aura tendance à se « réfugier » dans les lipides avec lesquels il entrera en contact, comme les dépôts digitaux. Contrairement à plusieurs autres colorants, il ne colore pas les lipides par la formation de liens covalents ou ioniques. La coloration à l'ORO est davantage tributaire de l'accroissement de l'entropie [6-7].

Comme vous le savez, la seconde loi de la thermodynamique statue que l'énergie tend à se disperser spontanément dans la nature si elle n'est pas contrainte. L'entropie est la mesure de cette dispersion d'énergie. Lorsque l'énergie se disperse sans contrainte, il en résulte une augmentation de l'entropie.

La coloration avec l'ORO dépend directement de l'accroissement entropique du système. Suivant la formulation de la solution d'ORO, le colorant hydrophobe est dissous dans un solvant contenant de l'eau avec laquelle il n'a aucune affinité. Ainsi, l'ORO est contraint à maintenir une « position ordonnée » pour minimiser les possibilités de contact direct avec l'eau. On diminue donc volontairement l'entropie dans la solution de l'ORO. Mais naturellement, suivant la seconde loi de la thermodynamique, l'ORO ainsi contraint cherche une façon de se « désordonner » et

d'accroître l'espace qu'il occupe pour accroître l'entropie du système. Ainsi, lorsque la solution colorante est mise en contact avec des dépôts digitaux, l'ORO pénètre dans les lipides pour prendre plus d'espace, augmentant ainsi l'entropie de façon toute naturelle.

Avantages et inconvénients

L'ORO présente l'inconvénient d'une diminution d'efficacité avec le temps [7]. Cela n'a pas empêché la découverte de traces digitales de plus de vingt ans dans divers dossiers, mais cette diminution d'efficacité doit être considérée. Par contre, l'ORO a pour avantages d'être une technique simple, qui ne nécessite qu'une supervision mineure lors du traitement, qui ne dégrade que faiblement le support traité (si on exclut la coloration rosée), et surtout, qui permet l'utilisation de traitements subséquents dans le cadre de l'utilisation dans une séquence. De plus, l'ORO peut révéler des traces que le révélateur physique pourrait être incapable de développer, puisque les deux techniques ciblent des composantes différentes des traces digitales [7].

Le révélateur physique

Le « révélateur physique » (aussi connu sous le nom de « physical developer », ce qui explique son abréviation : PD) est une technique de révélation d'empreintes sur les surfaces poreuses des pièces à conviction, sèches ou mouillées. Cette technique tire parti d'une réaction d'oxydo-réduction permettant un « plaquage » d'argent sur le dépôt digital. Elle a été développée par l'Atomic Weapons Research Establishment et le UK Home Office Scientific Development Branch dans les années 70, par l'adaptation d'une technique de développement photographique publiée en 1969 [8]. On obtient donc avec cette technique une empreinte argentée sur un fond gris pâle (*figure 1b*).

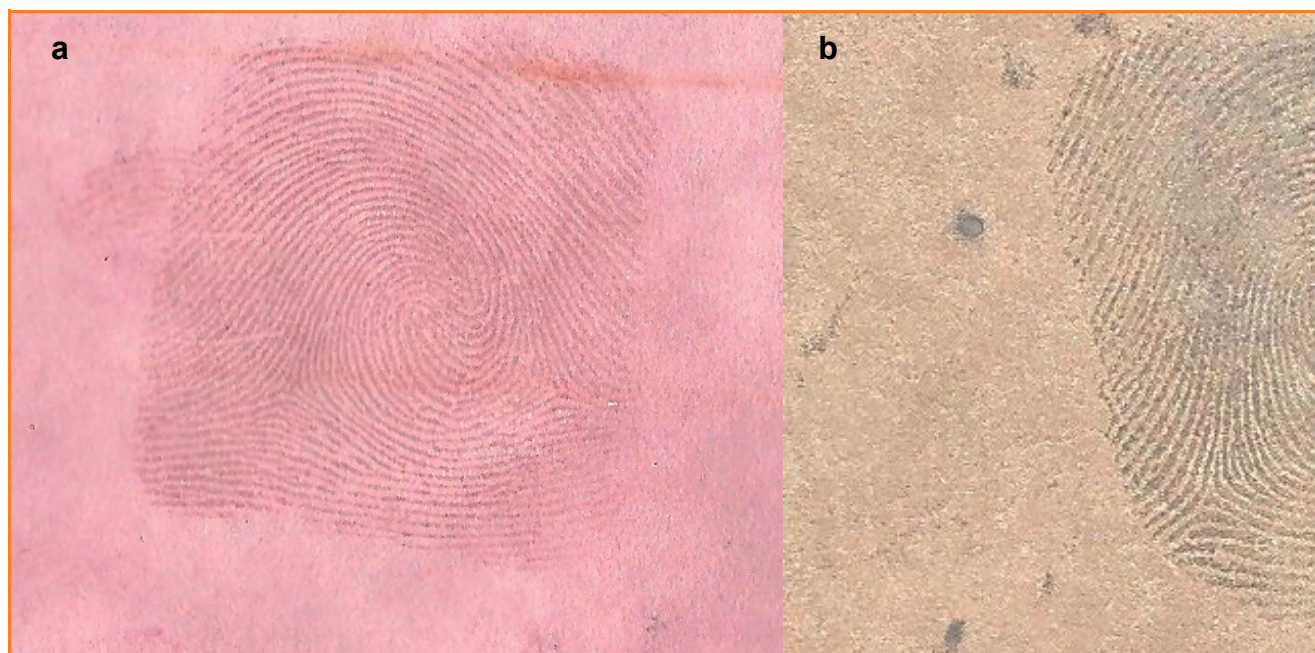
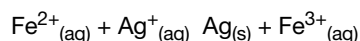


Figure 1 - Trace digitale révélée par la technique « oil red O » (a) et par « révélateur physique » (b).

Théorie de coloration

Le PD consiste en une réaction d'oxydoréduction qui entraîne l'oxydation des ions ferreux Fe^{2+} du sulfate ferreux ammoniacal en ions ferriques Fe^{3+} , pendant que les ions d'argent Ag^+ du nitrate d'argent sont réduits en particules d'argent solide $\text{Ag}_{(s)}$ sur les résidus d'empreinte. De l'acide citrique est ajouté à la solution car il se lie fortement aux ions ferriques Fe^{3+} [9]. Dans la solution de travail du PD, la formation de ce complexe (acide citrique-ions ferriques) change le potentiel électrique du système, rendant la formation de particules d'argent plus thermodynamiquement favorable :



Le taux de croissance des particules d'argent formées en solution est réprimé par l'ajout d'un surfactant cationique, le n-dodécylamine acétate. Le surfactant cationique forme une sphère chargée positivement autour des particules d'argent colloïdales naissantes dans la solution. Ceci empêche les particules d'argent chargées négativement de s'agréger avec d'autres ions d'argent chargés positivement (nitrate d'argent) présents dans la solution. Puisque le n-dodécylamine acétate n'est pas totalement soluble dans la solution de développeur, un surfactant non ionique, le nonyl phénol éthoxylate, est ajouté pour prévenir sa précipitation.

Finalement, les petites particules d'argent colloïdales se fixent sur le dépôt digital et le papier de façon uniforme, formant un canevas. L'interaction entre les particules d'argent et le dépôt digital permet l'établissement d'une force électrostatique qui attire de plus grosses particules d'argent qui, elles, se fixeront seulement sur les sécrétions pour permettre de visualiser ces dernières [10].

Avantages et inconvénients

Le PD comporte un niveau très élevé de complexité théorique et pratique qui rend difficile son accès pour plusieurs praticiens de terrain. Cette technique est très sensible à la contamination (qui pourrait détruire le fragile équilibre de la réaction) et demande une vigilance constante pour éviter un surdéveloppement, au même titre que le développement manuel de photographies [8]. Il s'agit également d'une technique destructive, fragilisant même le papier, et pouvant résulter en la décomposition partielle ou complète du document.

Malgré tout, elle permet le développement de traces digitales très âgées, accroissant même son efficacité avec le temps. Elle pourrait également détecter des traces qui ne seraient pas développées avec l'ORO [7].

Séquence de traitement

Comme nous avons pu le voir précédemment, chacune des deux techniques présentées précédemment possédait des forces et des faiblesses. Comme le travail en identité judiciaire demande de tirer le maximum de chaque pièce à conviction, il est fréquent, dans le milieu, de faire face à des séquences de traitement qui tirent parti des avantages et inconvénients de plusieurs techniques. Bien sûr, il faut d'abord s'assurer que les techniques en question n'interagissent pas entre elles. Dans le cas présent, nous avons la

chance d'avoir deux techniques dont les mécanismes de développement n'entrent pas en compétition, dont les points d'attache sont différents, et dont les résultats ne se nuisent pas mutuellement. C'est pourquoi le milieu de la criminalistique favorise l'utilisation en séquence de l'ORO suivie du PD pour maximiser les résultats [7, 11-12]. Les deux techniques étant complémentaires (principalement au niveau de leur efficacité en fonction de l'âge des traces digitales présentes), elles permettent de développer mutuellement des traces que l'autre technique n'aurait pu détecter.

Conclusion

Les techniques chimiques combinées, dont l'identité judiciaire dispose dans son arsenal de traitement, permettent de repousser les frontières de l'impossible en récupérant des empreintes latentes, malgré des inconvénients comme l'eau et l'humidité.

Références

- [1] Interpol European Expert Group on Fingerprint Identification (IEEFG), *Methods for Fingerprint Identification, Part 1*, 2000 (www.interpol.int/public/Forensic/fingerprints/WorkingParties/IEEGFI/ieegfi.asp#).
- [2] Wallace-Kunkel C., Roux C., Lennard C., Stoilovic M., The detection and enhancement of latent fingerprints on porous surfaces - A survey, *Journal of Forensic Identification*, 2004, 54(6), p. 687.
- [3] Wallace-Kunkel C., Lennard C., Stoilovic M., Roux C., Optimisation and evaluation of 1,2-indanedione for use as a fingerprint reagent and its application to real samples, *Forensic Science International*, 2007, 168, p. 14.
- [4] Horobin R., Kiernan J.A., *Conn's Biological Stains: A Handbook of Dyes, Stains and Fluorochromes for Use in Biology and Medicine*, 10th ed., BIOS Scientific Publisher, Oxford (UK), 2002.
- [5] Beaudoin A., New technique for revealing latent fingerprints on wet porous surfaces: oil red O, *Journal of Forensic Identification*, 2004, 54(4), p. 413.
- [6] Horobin R.W., *Understanding Histochemistry: Selection Evaluation and Design of Biological Stains*, Ellis Horwood Ltd, Chichester, 1988.
- [7] Salama J., *Evaluation of oil red O as a fingerprint detection reagent for use as a replacement for or in sequence with physical developer*, University of Technology, Sydney (Australia), B. Sc. Thesis, 2006.
- [8] Ramotowski R., A comparison on different physical developer systems and acid pre-treatments and their effects on developing latent prints, *Journal of Forensic Identification*, 2000, 50(4), p. 363.
- [9] Ramotowski R., Importance of an acid prewash prior to the use of physical developer, *Journal of Forensic Identification*, 1996, 46(6), p. 673.
- [10] Mong G.M., Petersen C.E., Clauss T.R.W., *Advanced fingerprint analysis project - Final report - Fingerprint constituents*, Pacific Northwest National Laboratory, Battelle Memorial Institute, 1999.
- [11] Guigui K., Beaudoin A., The use of Oil Red O in sequence with other methods of fingerprint development, *Journal of Forensic Identification*, 2007, 57(4), p. 550.
- [12] Salama J., Aumeer-Donovan C., Lennard C., Roux C., Evaluation of the fingerprint reagent Oil Red O as a possible replacement for Physical Developer, *Journal of Forensic Identification*, 2008, 58(2), p. 203.



Alexandre Beaudoin

est conseiller scientifique et technique pour la Division de l'Identité judiciaire de la Sûreté du Québec*.

* Sûreté du Québec, Division de l'Identité judiciaire, Service de la Criminalistique, Direction Conseil et Soutien aux Enquêtes, 1701 rue Parthenais, UA 4370, Montréal, Québec, Canada, H2K 3S7.
Courriel : alexandre.beaudoin@surete.qc.ca

L'utilisation des méthodes chromatographiques en police scientifique

Retour sur une affaire d'attentat

Jean-Jacques Minet, Véronique Eudes, Christine Costanza, Xavier Archer, Martine Barbe-Le Borgne et Gilles Baron

Résumé	L'intérêt des méthodes chromatographiques mises en œuvre en police scientifique est présenté dans cet article à l'aide de l'exemple d'un attentat par explosif.
Mots-clés	Traces d'explosifs, espace de tête, chromatographie, SPME, GC/SM, CL/SM, CI.
Abstract	Chromatographic methods used in forensic science: an example of a real bombing The benefit of chromatographic methods used in forensic science investigations is presented in this paper relating to an example of a real bombing.
Keywords	Explosive traces, headspace, chromatography, SPME, GC/MS, LC/MS, IC.

Les méthodes chromatographiques sont des méthodes séparatives largement utilisées dans tous les domaines de l'analyse chimique. Leur souplesse d'utilisation et la diversité de leurs applications en font des techniques de choix pour les analyses délicates, notamment en police scientifique pour ce qui concerne la caractérisation de traces de composés organiques et minéraux dans le cadre d'enquêtes judiciaires.

Certaines de ces méthodes présentent des caractéristiques complémentaires. Leur mise en œuvre peut être plus ou moins complexe et plus ou moins rapide, ce qui permet d'effectuer des choix entre plusieurs applications alternatives dans le but d'apporter au « client » les informations précises qu'il demande dans des délais adaptés à ses besoins (généralement, les délais imposés lors d'une enquête judiciaire sont très brefs).

Les notions d'analyse d'orientation (« screening ») ou d'analyse « fine » sont ainsi étroitement corrélées au facteur « temps de réponse » qui est primordial en police scientifique, notamment lorsqu'il convient de répondre à des demandes faites par voie de réquisition judiciaire en cas de garde à vue de personnes interpellées : lors de la mise en cause de suspects, le délai de garde à vue est de 48 ou 72 h (exceptionnellement 96 h), période imposée pour répondre aux questions techniques ou scientifiques posées par l'officier de police requérant.

Dans certains cas, le laboratoire doit aussi effectuer des « levées de doute » en intervenant sur un site dans les plus brefs délais, pour écarter un risque potentiel (risque d'attaque biologique ou chimique par exemple). La nature précise du composé mis en cause n'est pas forcément d'intérêt immédiat ; cependant, la détermination de son appartenance à une famille aux propriétés caractéristiques (drogues, explosifs, etc.) est un élément d'information essentiel pour des décideurs de terrain chargés de la protection des personnes et des biens. Ces décideurs doivent alors se prononcer dans l'urgence sur la prise de mesures visant à assurer la sécurité publique en toute connaissance de cause.

Nos méthodes de préparation d'échantillons et d'analyses sont donc sélectionnées et adaptées afin de pouvoir satisfaire à des exigences temporelles, tout en visant à obtenir des résultats exploitables et pertinents.

Enfin, les prélèvements transmis pour examen et analyse sont généralement « sales » et leur composition chimique est inconnue au départ : les prélèvements étudiés au laboratoire sont prélevés sur une scène d'infraction et ils dépendent de la nature des lieux (intérieur, extérieur, appartement d'un particulier, bâtiment public, bureau, usine, débit de boisson, garage...), de la présence (ou non) de victimes ou d'autres individus sur la scène d'infraction (des prélèvements peuvent être réalisés sur des victimes ou des suspects...), du type d'évènement survenu, de son origine et de son contexte (incendie dont la cause est à déterminer, pollution chimique pouvant être accidentelle ou volontaire, déversement de produits à risques, attentat par explosif, attaque chimique, radiologique...).

Les informations fournies au laboratoire par les équipes d'enquête sur site, les questions posées dans le cadre de l'enquête et l'observation préliminaire des prélèvements permettent d'orienter les premières analyses vers l'utilisation de modes opératoires adaptés, dans lesquels les méthodes chromatographiques sont incontournables à une étape ou une autre des investigations scientifiques conduites, au cas par cas, en suivant le déroulement logique d'un protocole défini.

Afin de mieux comprendre l'intérêt des techniques chromatographiques et de leur couplage à un détecteur pertinent pour les analyses de police scientifique, nous allons nous intéresser à un exemple concret : la recherche de traces d'explosifs après un attentat.

Exemple d'un attentat avec mise en œuvre d'un engin explosif improvisé

Les habitants du quartier sont réveillés par une forte explosion, ayant provoqué des dégâts importants. L'engin explosif était placé contre la façade d'un bâtiment. L'équipe



Figure 1 - Vues du cratère après explosion (dimensions du cratère : 96 x 41 x 30 cm).

de la permanence générale du Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCP) se déplace immédiatement sur les lieux de l'explosion à l'appel de la Police.

Constatations

Il s'agit d'un engin explosif improvisé (EEI), constitué initialement à l'aide d'une bouteille de gaz de 13 kg remplie d'une charge explosive, placé dans un sac posé à même le trottoir à proximité immédiate d'une fenêtre à barreaux métalliques. Les dimensions du cratère formé sont de 96 x 41 x 30 cm (profondeur au centre) (figure 1).

La partie basse du chambranle de la fenêtre a été projetée à l'intérieur de la chambre, des impacts métalliques sont visibles sur toutes les façades des immeubles voisins, une vingtaine de véhicules sont endommagés, dont certains criblés d'éclats et d'impacts de débris projetés sur les carrosseries (figure 2).

Les débris de l'EEI et du sac qui le contenait étaient projetés, dispersés dans les rues avoisinantes et sur les rebords de fenêtres dans un rayon de 60 mètres environ à partir du cratère.

Une dizaine de personnes ont été blessées, les rues concernées étaient peu fréquentées à cette heure matinale.

Aucune revendication sur cet attentat n'a été communiquée par une organisation connue des services de police.

Investigations techniques

Sur place, l'équipe de la permanence générale a observé la scène d'attentat afin de repérer les éléments les plus pertinents destinés à être prélevés à des fins d'examen, analyse et identification.

La réaction mise en jeu lors d'une explosion n'est pas totale et certains des composés chimiques présents initialement dans l'EEI peuvent être récupérés à l'état de traces (particules n'ayant pas réagi). Ces particules sont susceptibles d'être extraites à la surface de débris de l'engin explosif ou sur des objets projetés à distance variable par rapport à l'épicentre de la réaction explosive, où un cratère se forme généralement.

Ainsi, après à une explosion (déflagration ou détonation), les enquêteurs cherchent-ils à identifier et prélever en priorité tous les éléments susceptibles d'avoir fait partie de l'engin explosif (fils, éléments de déclenchement de l'engin, source d'alimentation, restes du conteneur de la charge, etc.).

Les objets endommagés, ou leurs débris projetés à distance, susceptibles de supporter en surface des traces résiduelles d'explosifs qui n'ont pas réagi, doivent être prélevés, ou traités sur place, afin d'extraire par frottage au moyen d'un support adapté (tampons de coton...) d'éventuelles particules d'explosifs encore présentes. Ces objets ou débris d'intérêt peuvent être des fragments de l'engin initialement au contact de la charge explosive ou des éléments situés dans le voisinage de l'engin et ayant reçu des projections de particules de cette charge lors de l'explosion.

Pour les éléments impactés par l'explosion, de trop grande surface ou ne pouvant être transportés (murs, véhicules, vitres, portes...), les prélèvements transmis au laboratoire sont les cotons utilisés sur site (et placés sous scellé) ayant permis d'extraire par frottage les



Figure 2 - Exemples de véhicules criblés.

particules d'explosifs éventuellement présentes sur les éléments intransportables soumis aux effets de l'explosion.

Dans le cadre de cet attentat, les prélèvements réalisés au niveau de la voie publique et sur les rebords de fenêtre sont par exemple (figure 3) :

- des débris de tissus,
- des éclats métalliques de 2 mm d'épaisseur, dont un morceau de filetage, un morceau portant des inscriptions gravées et des résidus de peinture rouge,
- des débris déchiquetés de métal « mou »,
- deux morceaux de fils électriques,
- des éléments de ressort d'un mouvement d'horlogerie,
- un élément noirci évoquant un reste de minuteur contacteur,
- des éclats métalliques provenant du criblage de véhicules situés à proximité,
- des gravats et des morceaux métalliques prélevés dans le cratère.



Figure 3 - Débris de bouteille de gaz avec des inscriptions caractéristiques (à gauche) et d'un minuteur (à droite).

Des prélèvements par frottage sont également effectués sur le mur situé au-dessus du cratère et sur les portières des véhicules criblés.

Chaque prélèvement est placé sous scellé numéroté et brièvement décrit sur une fiche solidaire du scellé (« l'étiquette de scellé »). La constitution de scellés atteste de la traçabilité des prélèvements effectués dans le cadre d'une procédure judiciaire. Chaque scellé transmis au laboratoire est enregistré et son suivi est tracé à chaque étape des investigations dans le cadre du système qualité. Le but de ces investigations est double ; il s'agit de tenter :

de déterminer la configuration de l'engin explosif à partir des débris d'éléments constitutifs collectés sur site, examinés en procédant aux rapprochements, comparaisons, essais et tests utiles ou nécessaires pour en comprendre la conception, les conditions d'amorçage et de fonctionnement ;

- d'identifier par analyse le ou les explosif(s) de la charge mise en œuvre lors du déclenchement de l'explosion.

Analyses

Les explosifs sont des molécules très énergétiques, susceptibles de libérer une grande quantité d'énergie en un temps très court par une réaction quasi instantanée. Lors d'une explosion par réaction chimique, une grande quantité de gaz est aussi libérée brutalement *in situ* à haute

température, d'où une augmentation de pression considérable qui engendre dans l'atmosphère une onde de choc entraînant l'air ambiant dans son déplacement : un « effet de souffle », plus ou moins dévastateur, est ainsi créé.

Les effets d'une explosion sont donc principalement : l'élévation de température, la génération d'éclats projetés à très grande vitesse et les dégâts provoqués dans l'environnement du siège de l'explosion, résultant de l'effet de souffle.

Plusieurs types de molécules sont susceptibles de se comporter comme des explosifs. Elles peuvent être organiques ou minérales, utilisées seules ou en mélange.

Suite à un attentat, l'analyste doit envisager toutes les possibilités de réactions explosives, et la difficulté de son travail réside dans le choix des méthodes et dans l'ordre des investigations à réaliser de manière à satisfaire à ses « obligations de résultats » vis-à-vis des enquêteurs.

Certains composés explosifs sont volatils et des explosifs « artisanaux » comme le triacétonetriperoxyde (TATP) se subliment rapidement à température ambiante.

Pour rechercher des composés volatils, la chromatographie en phase gazeuse est une technique de choix. Une injection de vapeurs prélevées directement dans l'espace de tête situé au-dessus de l'échantillon (contenu dans un récipient hermétiquement clos) peut être une première approche ; cependant, l'objectif étant de pouvoir détecter des traces, une technique de pré-concentration des vapeurs d'intérêt sur un adsorbant, avant analyse, est privilégiée par rapport à une analyse par injection directe de vapeurs prélevées dans l'espace de tête.

Une concentration de vapeurs sur support solide est réalisée en introduisant une fibre SPME (« solid phase micro extraction », ou micro-extraction sur phase solide) en espace de tête du bocal, au-dessus de l'échantillon (figure 4). La fibre SPME placée à l'extrémité de la seringue de support est constituée d'un capillaire de silice recouvert en surface externe d'une phase adsorbante qui fixe sélectivement selon sa nature les composés volatils diffusant dans l'espace de tête.

Recherche de TATP

Le triacétonetriperoxyde (TATP) est la première molécule d'explosif recherchée après attentat. Ce composé est un explosif artisanal très sensible, notamment à la friction, au choc, à l'électricité statique, etc. Étant donné sa grande volatilité, il est nécessaire de placer les prélèvements réalisés sur les lieux d'un attentat dans des récipients hermétiques et



Figure 4 - Dispositif de concentration des composés volatils.

d'effectuer les premières analyses dans des délais très brefs (moins de 6-8 h) après l'explosion.

Des mélanges explosifs contenant un ou plusieurs composés volatils de nature différente peuvent également être utilisés. D'autre part, la matière solide ou liquide constitutive d'un objet prélevé sur une scène d'attentat peut aussi diffuser des composés volatils qui lui sont propres. Il faut donc extraire sélectivement (autant que possible) les vapeurs d'explosifs éventuellement présentes dans l'espace de tête, en utilisant une fibre adsorbante assez discriminante pour pouvoir analyser et identifier ensuite les traces d'explosifs recueillies sur fibre par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).

S'agissant de cet attentat, les premiers résultats obtenus par GC/MS à partir de débris d'EEL prélevés mettent en évidence la présence de TATP et d'une coupe d'hydrocarbures de type distillat de pétrole, constituée majoritairement d'hydrocarbures aliphatiques (n-alcanes prédominants et iso-alcanes), dont le profil permet de suspecter qu'il puisse s'agir de fioul ou gazole, un type de produit pétrolier présent dans certains mélanges explosifs (figure 5). L'identification précise du fioul (ou du gazole) requiert des conditions opératoires plus spécifiques, mises en œuvre lors d'essais suivants pour confirmation.

Des essais ciblés sur la recherche de fioul ont donc été conduits ensuite, par application de différents protocoles dédiés à la recherche de traces d'hydrocarbures dans des échantillons de débris.

Ces protocoles sont fondés sur le piégeage par un adsorbant de vapeurs émises par l'échantillon à température définie pendant un temps plus ou moins long (technique de préparation d'échantillons par introduction de l'adsorbant dans l'espace de tête – ou « headspace » – du récipient contenant l'échantillon). Dans ce cas, l'adsorbant peut être un polymère, le Tenax®, placé dans un tube thermodésorbable ; le piégeage peut s'effectuer soit en mode passif, soit en mode dynamique.

Les vapeurs piégées sont ensuite désorbées et analysées pour identification par GC/MS.

Les normes américaines ASTM E1387 et E1618 définissent les critères d'identification des liquides inflammables dans les débris d'incendie, respectivement par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) et GC/MS. La GC/MS est systématiquement privilégiée comme technique d'analyse au laboratoire, car elle permet une identification des composés détectés, ce qui n'est pas le cas avec des modes de détection généraux comme l'ionisation de flamme.

L'interprétation des résultats est fondée sur la comparaison de profils chromatographiques obtenus pour des échantillons « inconnus » avec ceux obtenus dans les mêmes conditions pour des produits de référence : présence de composés caractéristiques dans des proportions comparables.

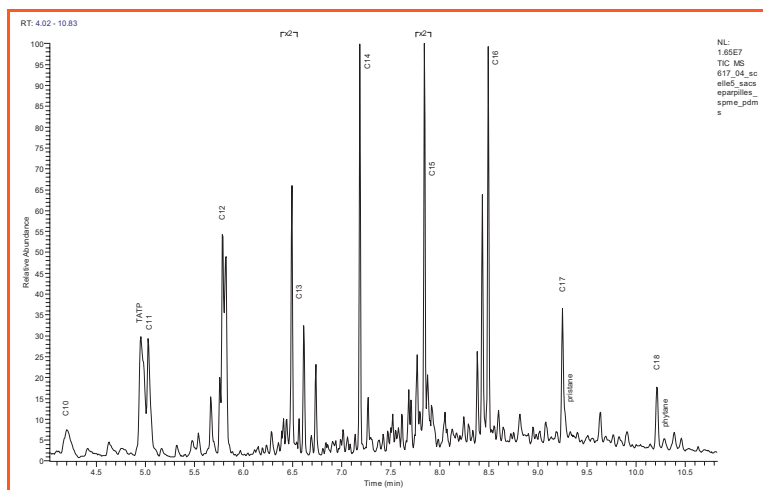


Figure 5 - Premiers résultats obtenus par couplage GC/MS-piégeage sur fibre SPME : présence de TATP et d'un distillat de pétrole.

Programme de température : 50 °C puis gradient de 20 °C/min jusqu'à 200 °C.

S'agissant du fioul ou du gazole qui correspondent, l'un et l'autre, à une même série d'hydrocarbures, les composés caractéristiques d'identification de l'un ou l'autre sont le pristane et le phytane, s'ils sont détectés simultanément dans une coupe de distillat de pétrole.

Dans le cas de cet attentat, l'échantillon ne peut être chauffé sans risque de dégrader les traces d'explosifs. Une analyse de l'espace de tête est donc réalisée, après piégeage-concentration de vapeurs sur Tenax® pendant environ 1 h à température ambiante, ~ 25 °C (figure 6a).

L'absence de chauffage limite les possibilités d'adsorption sur Tenax® des hydrocarbures en C17 et C18, auxquels sont associés le pristane et le phytane. Afin d'éviter une confusion d'interprétation avec des coupes d'hydrocarbures plus « légères », tels que le kérosène ou le pétrole lampant,

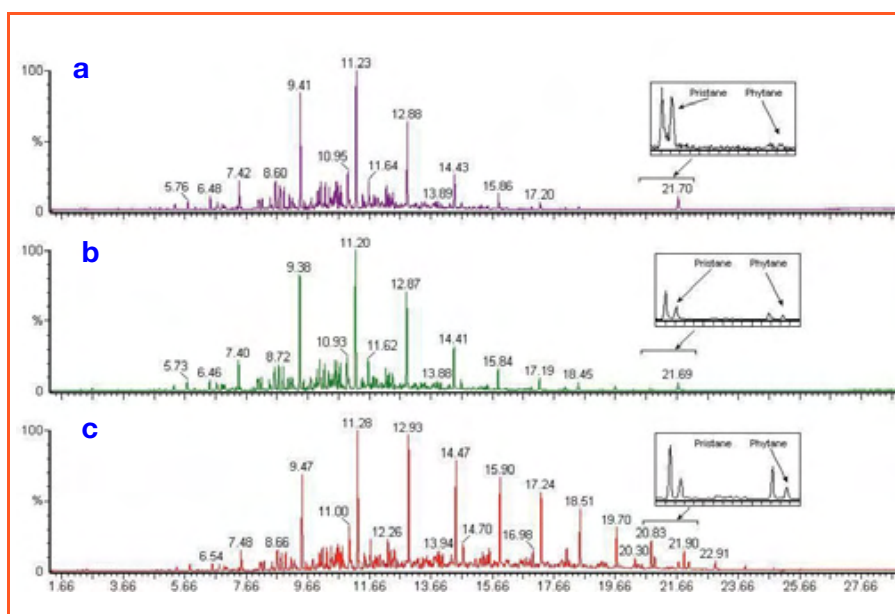


Figure 6 - Analyses par couplage GC/MS-adsorption de vapeurs sur Tenax®.

a) chromatogramme d'échantillon (débris) analysé après piégeage-concentration de vapeurs en espace de tête pendant 1 h à ~ 25 °C ; b) chromatogramme d'échantillon (débris) analysé après piégeage-concentration de vapeurs en espace de tête pendant 48 h à ~ 25 °C ; c) chromatogramme d'un fioul de référence analysé après piégeage-concentration de vapeurs en espace de tête pendant 1 h à 90 °C.

Programme de température : 35 °C pendant 3 min puis gradient de 10 °C/min jusqu'à 270 °C.

un 2^e essai est donc effectué avec piégeage-concentration de vapeurs sur Tenax® pendant environ 48 h à température ambiante, ~ 25 °C (figure 6b).

Les chromatogrammes obtenus (figure 6a et b) et celui d'un fioul de référence (figure 6c) sont présentés pour comparaison.

L'analyse « habituelle » de l'espace de tête après chauffage de l'échantillon pendant 1 h à 90 °C, adaptée à la recherche de composés volatils ou semi-volatils, ne permet pas de visualiser sur le chromatogramme la fraction la plus « lourde » d'un fioul, au-delà des hydrocarbures en C20. Néanmoins, ce traitement d'échantillon est suffisant pour extraire puis identifier analytiquement les hydrocarbures en C17 et C18, auxquels sont associés le pristane et le phytane, hydrocarbures spécifiques d'une composition de fioul ou gazole (figure 6c).

L'observation fine des trois chromatogrammes de la figure 6 permet d'en déduire, en « zoomant » les parties d'intérêt (agrandissement d'échelle), que des traces de pristane et de phytane en proportions comparables sont détectées, en comparant les résultats obtenus par piégeage « long » d'échantillons de débris d'EEL (figure 6b) avec le chromatogramme de référence d'un fioul (figure 6c).

Le piégeage « long » de 48 heures sur Tenax à température ambiante de vapeurs d'échantillons d'EEL a donc permis d'identifier la présence d'une coupe d'hydrocarbures de type fioul ou gazole provenant de débris de l'engin explosif mis en œuvre lors de cet attentat.

Les étapes du processus général

La recherche de composés volatils étant effectuée, le processus général (P) d'extraction et d'analyse de traces résiduelles d'explosifs (présentes sous forme de particules au contact des débris prélevés) est poursuivi.

Lors de ce processus, les investigations doivent couvrir le plus large spectre de possibilités en termes de recherche de compositions explosives susceptibles d'être mises en œuvre. Ce processus consiste donc en une succession d'étapes ayant pour but d'identifier la formulation chimique de la charge explosive qui a détoné. Parmi ces étapes, les premières visent à préparer et purifier des échantillons d'intérêt extraits en solution à partir des prélèvements, puis des étapes d'analyse (analyses d'orientation, ou « screening », suivies d'analyses de caractérisation par plusieurs techniques différentes), permettent d'identifier les composés organiques et minéraux pouvant provenir de la charge et dont des traces (de l'ordre de quelques nanogrammes) peuvent être détectées. Enfin, l'interprétation globale des résultats et l'examen de leur cohérence d'ensemble par rapport aux bases de données disponibles induisent des conclusions quant à la nature de la charge et à son mode de fonctionnement possible.

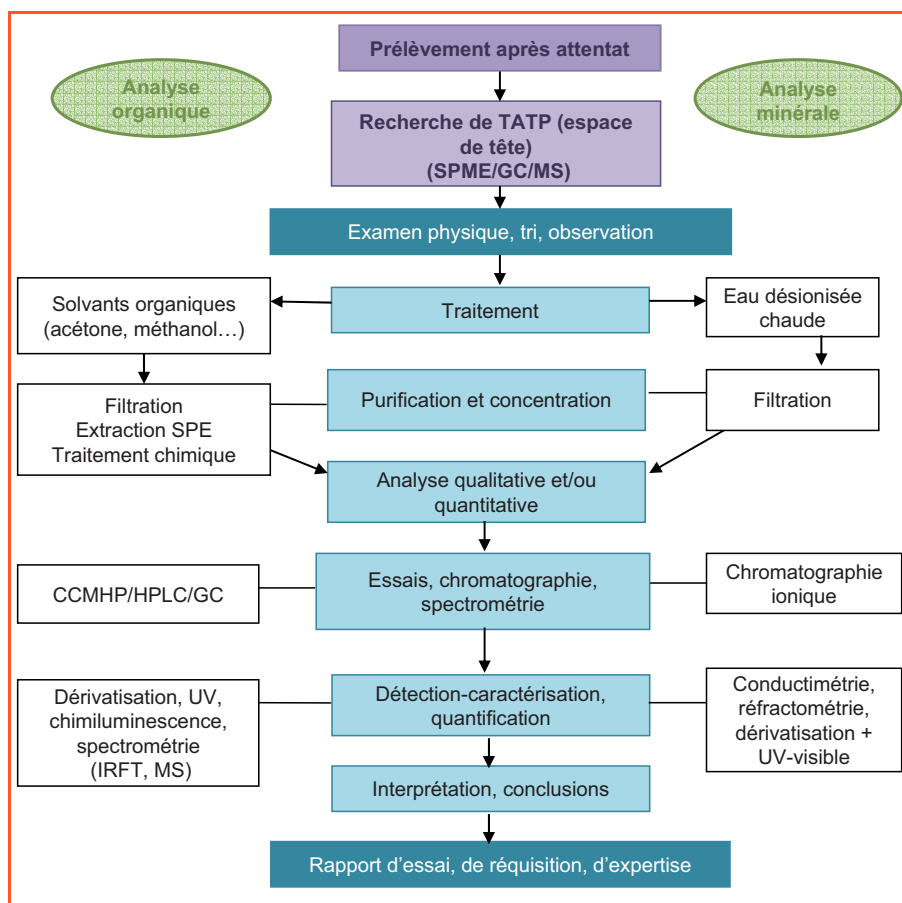


Figure 7 - Processus P de recherche de traces d'explosifs sur des prélèvements après attentat.

Les grandes lignes du processus de recherche d'explosifs après attentat sont schématisées dans la figure 7.

Recherche des explosifs organiques nitrés

Les formules de quelques molécules d'explosifs organiques nitrés sont développées dans la figure 8. Les explosifs organiques sont solubles dans la plupart des solvants organiques. Les prélèvements de débris sont donc traités au méthanol, soit par immersion dans le solvant, soit par frottage en surface avec des tampons de coton imbibés de méthanol, pour extraire les traces (particules) d'explosifs

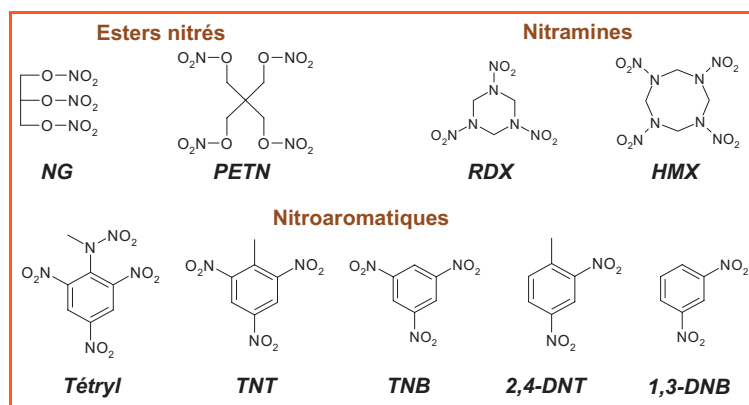


Figure 8 - Quelques molécules d'explosifs organiques nitrés.

organiques éventuellement présentes. L'inconvénient de cette opération d'extraction (appelée « traitement ») est la mise en solution simultanée dans le méthanol de tous les autres composés également présents sur les prélèvements et solubles aussi dans le méthanol (les solutions de traitement contiennent donc un grand nombre de composés, plus ou moins gênants pour les opérations d'analyse ultérieures, provenant des « effets de matrice »).

Les extraits obtenus sont purifiés à l'aide de cartouche SPE (« solid phase extraction ») pour éliminer autant que possible les interférents extraits lors du traitement. Cependant, les « matrices » étant très variées (débris métalliques, tissus, gravats, dépôts huileux, etc.), il est difficile d'éliminer totalement les produits gênants en une seule opération de purification (« clean-up »). Il est donc nécessaire d'utiliser une technique chromatographique efficace pour séparer les composés d'intérêt des interférents possibles et des produits gênants extraits des prélèvements lors du traitement.

Dans un premier temps, lorsque le nombre et/ou la surface des prélèvements traités permettent d'induire qu'une quantité suffisante d'explosif a pu être extraite lors des opérations de traitement, il est utile de réaliser des analyses « d'orientation » à l'aide d'une méthode de séparation simple et peu coûteuse : la chromatographie sur couche mince haute performance (CCMHP).

Cette première étape de « triage » peut permettre de répondre rapidement, dans certains cas et sur plusieurs échantillons analysés simultanément, à des questions préliminaires telles que : *Sommes-nous sûrs d'avoir extrait de l'explosif lors du traitement et quel pourrait-il être ? Quelle quantité (en ordre de grandeur) a-t-on pu extraire approximativement ? Quels peuvent être les composés gênants repérables par la présence de spots ou de « traînées » caractéristiques sur la plaque de CCM ?...*

Après attentat, nous devons chercher à identifier la nature de l'explosif mis en œuvre et cette identification doit être fiable. Aussi, comme nous l'avons déjà vu en détail s'agissant de l'identification d'une coupe d'hydrocarbures de type fioul, plusieurs méthodes différentes doivent être mises en œuvre pour une recherche de composés, et la pertinence des résultats est établie à partir de leur recoupement. Un résultat ne sera validé que s'il est confirmé par au minimum deux méthodes distinctes ; dans ce cas, la GC/MS peut quelquefois être considérée comme un ensemble de deux techniques donnant des informations indépendantes : 1) une caractérisation par un temps de rétention, 2) le spectre obtenu doit être suffisamment caractéristique de la molécule recherchée, ce qui permet alors d'identifier le composé correspondant.

Les méthodes analytiques mises en œuvre classiquement au laboratoire sont, entre autres, la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie en phase liquide couplées à la spectrométrie de masse.

Les molécules d'explosifs sont facilement dégradées par la chaleur. La chromatographie en phase liquide permet d'atteindre des seuils de détection très faibles et de travailler à température ambiante, ce qui présente un avantage important par rapport à la chromatographie en phase gazeuse pour les composés explosifs thermodégradables au-delà de 110-120 °C (pentrite, etc.). Nous utilisons deux systèmes différents en chromatographie liquide : une colonne de type C18 et une colonne de type PGC (« porous graphitic carbon »). Les mécanismes d'interaction étant différents, les interférents éventuels qui auraient un temps de rétention identique à un composé d'intérêt dans un système seront

élués à un autre temps de rétention dans l'autre système et on diminue ainsi les risques d'interprétation erronée de résultats. Pour la détection, il est nécessaire d'utiliser une technique d'identification couplée à chaque système chromatographique : il s'agit de la spectrométrie de masse (mise en œuvre dans des conditions adaptées aux composés à identifier). S'agissant de cet attentat, aucune présence de trace d'explosif organique nitré (provenant d'une composition industrielle à usage civil ou militaire) n'a été mise en évidence sur les prélèvements étudiés.

Recherche des composés minéraux entrant dans des compositions explosives ou pyrotechniques

Les principaux ions présents dans ces composés (ou provenant de leur dégradation) et recherchés sont les ions chlorure, nitrite, nitrate, chlorate, perchlorate, sulfate, thiocyanate, sodium, potassium, ammonium, magnésium, calcium, strontium, baryum... L'aluminium est également recherché systématiquement dans certains cas. Cette liste n'est pas exhaustive, les artifices de divertissement de fabrication industrielle (communément appelés pétards) peuvent contenir des sels, des oxydes ou des poudres métalliques de nature variée selon l'effet recherché, sonore ou lumineux (ex : une couleur rouge de fusée d'artifice est attribuable à la présence de strontium dans sa composition).

Les ions solubles dans l'eau sont extraits des prélèvements à l'eau distillée chaude, les extraits aqueux sont filtrés, concentrés par évaporation à température ambiante, filtrés à nouveau ou purifiés si nécessaire et analysés.

Les composés minéraux insolubles (comme les traces de poudres métalliques oxydées lors de l'explosion) sont solubilisés par « attaque acide », généralement à l'acide chlorhydrique 6N, à chaud. Les extraits sont également filtrés, concentrés par évaporation, purifiés (si nécessaire) et analysés.

Les constituants minéraux en solution sont ensuite caractérisés par des réactions tests, par chromatographie ionique ou par toute autre technique appropriée (électrophorèse capillaire, ICP ou ICP-MS, etc.).

Les résultats des analyses effectuées au moyen de réactions tests et par chromatographie ionique pour la recherche des constituants minéraux d'explosif présents sur les prélèvements d'EEI sont présentés sur la figure 9.

Recherche du soufre

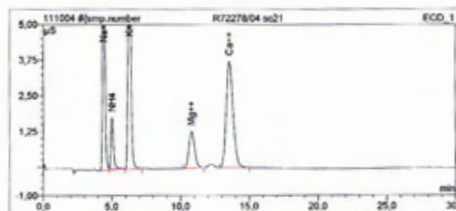
La recherche spécifique du soufre est effectuée lorsque la charge explosive comprend des ions oxydants tels que nitrate et/ou chlorate, perchlorate, etc. Dans ce cas, des réducteurs comme le soufre, le glucose ou un métal pulvérulent peuvent être associés à ces oxydants afin de réaliser une composition susceptible de générer une réaction explosive dans certaines conditions de mise en œuvre (amorçage adéquat, confinement, etc.).

La recherche de soufre est réalisée dans un extrait préparé par traitement des prélèvements à l'acétone chaud, après ajout de cyanure de potassium : le soufre est transformé rapidement en thiocyanate par réaction sur le cyanure à chaud dans l'acétone et cette réaction a un excellent rendement (> 90 %). L'excès de cyanure est filtré, l'acétone est évaporé et le résidu est repris à l'eau ; l'insoluble à l'eau est filtré et la solution aqueuse est analysée, par réaction test et chromatographie ionique. L'ion thiocyanate est facilement caractérisé par chromatographie ionique (figure 9).

Recherche des cations

Nom échantillon: R72278/04 sc21 N°: 3
 Nom séquence: 111004 Date analyse: 11/10/04 12:32
 Méthode quantification: Cations Facteur de dilution: 200

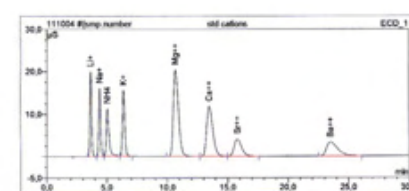
N° Pic	Nom Composé	Temps rétention	Aire $\mu\text{S}^2/\text{min}$	Hauteur μS	Amount
1	Na+	4.41	2.163	13.103	784.0701
2	NH4	5.01	0.375	1.785	255.2576
3	K+	6.27	2.355	10.412	1329.3175
4	Mg++	10.80	0.618	1.295	122.5092
5	Ca++	13.55	2.171	3.719	616.2949



Échantillon

Nom échantillon: std cations N°: 1
 Nom séquence: 111004 Date analyse: 11/10/04 11:38
 Méthode quantification: Cations Facteur de dilution: 1

N° Pic	Nom Composé	Temps rétention	Aire $\mu\text{S}^2/\text{min}$	Hauteur μS	Amount
1	Li+	3.64	3.166	19.939	2.0000
2	Na+	4.39	2.759	15.958	5.0000
3	NH4	5.03	2.835	11.176	10.0000
4	K+	6.35	3.543	15.408	10.0000
5	Mg++	10.66	10.062	20.342	10.0000
6	Ca++	13.45	7.045	11.779	10.0000
7	Str++	15.78	2.912	4.068	10.0000
8	Ba++	23.49	3.547	3.287	20.0000

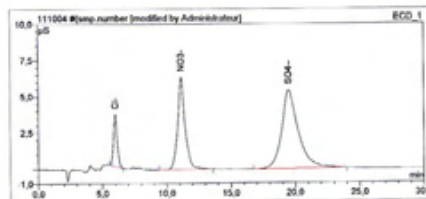


Témoin

Recherche des anions

Nom échantillon: R72278/04 sc1 N°: 11
 Nom séquence: 111004 Date analyse: 12/10/04 10:19
 Méthode quantification: Anions_1 Facteur de dilution: 10

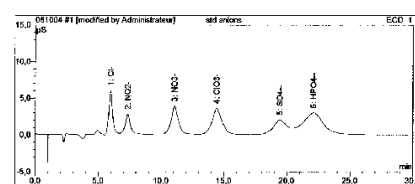
N° Pic	Nom Composé	Temps rétention	Aire $\mu\text{S}^2/\text{min}$	Hauteur μS	Amount
1	Cl-	5.99	1.158	3.589	29.9874
2	NO3-	11.12	4.257	6.366	188.9617
3	SO4--	19.49	8.116	5.437	381.6992



Échantillon

Nom échantillon: std anions N°: 1
 Nom séquence: 081004 Date analyse: 8/10/04 9:14
 Méthode quantification: Anions_1 Facteur de dilution: 1

N° Pic	Nom Composé	Temps rétention	Aire $\mu\text{S}^2/\text{min}$	Hauteur μS	concentration
1	Cl-	6.00	2.020	5.603	5.00
2	NO2-	7.38	1.079	2.571	10.00
3	NO3-	11.07	2.742	3.950	10.00
4	ClO3-	14.42	3.441	3.582	20.00
5	SO4--	19.45	2.694	2.030	10.00
6	HPO4--	22.12	6.239	5.011	50.00

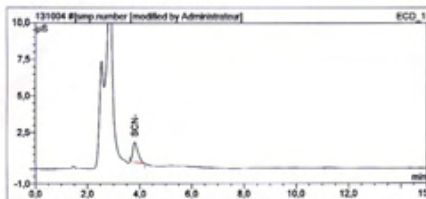


Témoin

Recherche du thiocyanate

Nom échantillon: R72278/04 sc21 recherche sou N°: 3
 Nom séquence: 131004 Date analyse: 13/10/04 11:42
 Méthode quantification: SCN_CIO4 Facteur de dilution: 1

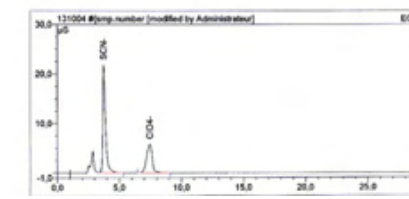
N° Pic	Nom Composé	Temps rétention	Aire $\mu\text{S}^2/\text{min}$	Hauteur μS	Amount
1	SCN-	3.81	0.314	1.388	1.0981



Échantillon

Nom échantillon: std anion33 N°: 1
 Nom séquence: 131004 Date analyse: 13/10/04 10:18
 Méthode quantification: SCN_CIO4 Facteur de dilution: 1

N° Pic	Nom Composé	Temps rétention	Aire $\mu\text{S}^2/\text{min}$	Hauteur μS	Amount
1	SCN-	3.74	5.723	21.713	20.0000
2	CIO4-	7.46	3.029	5.811	20.0000



Témoin

Figure 9 - Recherche des composés minéraux.

Résultats de l'analyse minérale

Les analyses ont mis en évidence la présence de nitrate de potassium, de soufre et de nitrate d'ammonium.

Conclusions

Les investigations concernant cet attentat mettent en lumière l'intérêt des techniques chromatographiques

associées à des modes de détection pertinents et à des méthodes complémentaires afin d'établir la nature de la charge explosive mise en œuvre.

L'ensemble des résultats obtenus incite à penser que l'engin explosif improvisé utilisé lors de cet attentat contenait une charge « artisanale » incluant du TATP et associant un nitrate-fioul (nitrate d'ammonium imprégné de fioul ou gazole : ANFO) à de la « poudre noire » (mélange de nitrate de potassium, soufre et charbon de bois).

Le TATP est un explosif très sensible, susceptible d'être utilisé dans une composition d'amorçage d'un détonateur improvisé. Il peut également être un renforteur (« booster ») et/ou faire partie de la charge explosive.

La réaction explosive a pu être déclenchée au moyen d'un inflammateur ou d'un détonateur improvisé, le système d'initiation était vraisemblablement programmé à l'aide d'un minuteur (dont certains débris ont pu être prélevés).

Bibliographie

- Calisti C., Minet J.-J., Vergnes F., La CCM appliquée à la recherche d'explosifs après attentat, Nouvelles perspectives en chromatographie planaire (Applications), *STP Pharma Pratiques*, **1999**, 9(1), p. 81.
- Yinson J., Zitron S., Analysis of explosive residues, in *Modern methods and applications in analysis of explosives*, Wiley, **1993**, p. 163-209.
- Yinson J., *Forensic and Environmental Detection of Explosives*, Wiley, **1999**.
- Sigman M.E., Ma C.-Y., Detection limits for GC/MS analysis of organic explosives, *Journal of Forensic Sciences*, **2001**, 46(1), p. 6.
- Furton K.G., Wu L., Almirall J.R., Optimisation of solid-phase microextraction (SPME) for the recovery of explosives from aqueous and post-explosion debris followed by gas and liquid chromatographic analysis, *Journal of Forensic Sciences*, **2000**, 45(4), p. 8.
- Levy A., Muller D., Sonnefeld D., Shelef R., Abramovich-Bar S., Tamiri T., *Journal of Forensic Sciences*, **2004**, 49(5).
- Norme ASTM E 1387-01, Standard test method for ignitable liquid residues in extracts from fire debris samples by gas chromatography, déc. **2001**.
- Norme ASTM E 1618-06, Standard test method for ignitable liquid residues in extracts from fire debris samples by gas chromatography-mass spectrometry, janv. **2006**.
- Holmgren E., Carlsson H., Goede P., Crescenzi C., Determination and characterization of organic explosives using porous graphitic carbon and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1099(1-2), p. 127.
- Zhao X., Yinson J., Identification of nitrate ester explosives by liquid chromatography-electrospray ionization and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **2002**, 977(1), p. 59.
- Tachon R., Pichon V., Barbe-Le Borgne M., Minet J.-J., Use of porous graphitic carbon for the analysis of nitrate ester, nitramine and nitroaromatic explosives and by-products by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **2007**, 1154(1-2), p. 174.
- Tachon R., Pichon V., Barbe-Le Borgne M., Minet J.-J., Comparison of solid-phase extraction sorbents for sample clean-up in the analysis of organic explosives, *J. Chromatogr. A*, **2008**, 1185(1), p. 1.
- Doyle J.M., Miller M.L., McCord B.R., McCollam D.A., Mushrush G.W., A multicomponent mobile phase for ion chromatography applied to the separation of anions from the residue of low explosives, *Anal. Chem.*, **2000**, 72(10), p. 2302.



J.-J. Minet



V. Eudes



C. Costanza



X. Archer



M.B.-Le Borgne



G. Baron

Jean-Jacques Minet est responsable du Pôle Explosifs Interventions et risques Chimiques (EIC) (retraité depuis 2010), **Véronique Eudes** (*auteur correspondant*), responsable de la section Explosions et incendies (EXI), **Christine Costanza**, adjointe au responsable de la section EXI partie explosions, **Xavier Archer**, adjoint au responsable de la section EXI partie incendies, **Martine Barbe-Le Borgne**, responsable de la section Intervention et produits inconnus (IPI) et **Gilles Baron**, adjoint au responsable de la section IPI partie laboratoire produits inconnus, au Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP), Paris*.

* Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP), Pôle EIC, 39 bis rue de Dantzig, F-75015 Paris.
Courriel : veronique.eudes@interieur.gouv.fr – www.lcpp.fr



En quête de petit chimiste...

Un crime, un vol de produits et de matériel scientifiques ont été commis dans le laboratoire du Professeur Erlen. L'Inspecteur Patrouille est chargé de l'enquête, mais la chimie n'est pas son fort. Il demande de l'aide...

L'association Graine de Chimiste propose un divertissement scientifique intitulé « En quête de chimiste » pour les plus de 10 ans. L'animateur, en général étudiant en filière scientifique, expose le scénario puis confie la mission à un groupe d'une douzaine de participants. Il s'agit de retrouver le coupable et le lieu précis du crime à partir des éléments recueillis sur le terrain par l'Inspecteur Patrouille. Par binôme ou trinôme, les jeunes enfilent blouse, lunettes de protection, gants et mettent en place leur propre démarche expérimentale. Un recueil de données scientifiques leur permet de progresser dans l'enquête. Au besoin, l'animateur met à leur disposition ses compétences. L'émulation est grande et la fierté s'affiche sur les visages de chacun quand, après environ une heure d'animation, les participants remettent leur rapport à l'Inspecteur. Qui eut cru que Mademoiselle Distillée puisse être coupable ? À moins que ce ne soit Mr Manganèse...

• Association Graine de Chimiste, Université Pierre et Marie Curie, Boîte 67
4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05 – Tél./Fax : 01 44 27 30 71
grainedechimiste@upmc.fr – www.societechimiquedefrance.fr/fr/education/graine-de-chimiste

L'analyse et la détection des explosifs dans l'atmosphère

Développement et test de dispositifs de prélèvement et de concentration

Marilyne Bousquet, Alain Bry, Stéphanie Eymard, Céline Frénois, Paul Genevray, Lionel Hairault, Thierry Maillou, Solenne Nony, Julien Noui et Nicolas Pin

Résumé	Cet article décrit deux applications concernant des outils de prélèvement et de concentration appliqués à la détection d'explosifs. Les développements et les tests présentés ont été réalisés au CEA Le Ripault. Le premier système est basé sur la concentration de molécules d'explosif en phase liquide, après nébulisation, suivie d'une analyse par chromatographie en phase liquide. Le second système est basé sur l'usage de fibres SPME associé à une analyse par chromatographie en phase gazeuse.
Mots-clés	SPME, TNT, détection, GC, traces, Nebulex, explosifs, EGDN.
Abstract	The analysis and detection of explosive in atmosphere: development and test of sampling and concentration tools This paper describes two applications of sampling and concentration tools for explosives detection. These developments and tests are carried out at the CEA Le Ripault. The first system is based on the concentration of explosives molecules in liquid phase by nebulisation and analysis by liquid chromatography. The second system is based on SPME fibers and gas chromatography analysis.
Keywords	SPME, TNT, detection, GC, traces, Nebulex, explosives, EGDN.

En analyse chimique, il est de plus en plus courant de rencontrer des milieux d'étude dans lesquels il est demandé une recherche rapide de traces résiduelles de telle ou telle molécule. C'est ainsi le cas pour le suivi anti-dopage, la recherche de polluants environnementaux, les luttes anti-criminalité ou anti-terrorisme pour ne citer qu'eux. Le milieu gazeux n'échappe pas à cette évolution de l'analyse.

Les milieux gazeux présentent une difficulté particulière en termes de prélèvement. L'analyse directe d'un gaz étant encore trop peu sensible avec les analyseurs de laboratoire, il était courant jusqu'à une époque récente de prélever le gaz par aspiration tout en piégeant son contenu dans une phase condensée liquide ou solide. Cette phase condensée alors manipulable pouvait soit être analysée directement dans le cas des liquides, soit être désorbée thermiquement ou par solvant dans le cas des solides. Depuis quelques années, on trouve sur le marché de nouveaux moyens de prélèvements dédiés au prélèvement de traces en phase liquide mais également, ce qui nous intéresse ici, en phase gazeuse. Le dispositif appelé SPME (micro-extraction en phase solide) a l'avantage de permettre désorption et analyse en une seule étape [1-3]. C'est une application de ce dispositif qui sera illustrée ici par la recherche de présence de vapeurs de TNT (2,4,6- trinitrotoluène) diluées dans l'air.

Un outil de prélèvement développé par le CEA Le Ripault sera également présenté. Il s'agit d'un dispositif permettant de concentrer les molécules d'explosif présentes dans l'air dans une solution liquide. Ce système baptisé Nebulex permet d'ouvrir de nouvelles perspectives.

Cet article présente donc deux types d'applications réalisés par le CEA Le Ripault basés sur des outils de prélèvement en phase vapeur adaptés au terrain, qui

permettent de concentrer les explosifs avec une efficacité importante.

La détection d'explosifs

Il existe aujourd'hui quelques appareils commerciaux permettant de détecter des explosifs basés sur les techniques de spectroscopie à mobilité ionique (IMS), de l'électrochimie ou quelques premiers dispositifs prometteurs reposant sur le principe des capteurs chimiques (FIDO XT par exemple ou dispositifs développés par le CEA Le Ripault) [4-6] (figure 1).

Ces dispositifs sont particulièrement bien adaptés pour la détection d'explosifs issus de prélèvements sur frottis par exemple et permettent de donner une réponse rapide. Les systèmes basés sur l'IMS sont plus difficilement applicables à la détection des explosifs en phase vapeur. Par ailleurs, il n'est pas toujours possible de définir avec précision l'explosif détecté.

C'est pourquoi il est également intéressant de disposer d'outils complémentaires permettant de concentrer l'information par prélèvement, et d'analyser le contenu de ce prélèvement en laboratoire par les techniques d'analyse physico-chimique.

Nebulex : un dispositif de prélèvement et de concentration des explosifs en milieu liquide

Un dispositif de détection de traces d'explosifs dans l'atmosphère, par concentration en milieu liquide, est en cours de développement au CEA Le Ripault. Les principales cibles étudiées sont les nitroaromatiques comme le trinitrotoluène



Figure 1 - Les principaux détecteurs d'explosifs.

(TNT) ou les peroxydes, ainsi que des marqueurs présents dans les compositions explosives comme l'éthylène glycol dinitrate (EGDN).

L'appareil réalise la concentration au sein d'une phase liquide de traces d'explosif éventuellement présentes en phase gazeuse. Cette concentration de l'analyte à détecter s'effectue par nébulisation, c'est-à-dire par la formation d'un brouillard (ou spray) du milieu collecteur (solvant approprié à l'explosif que l'on souhaite concentrer) qui circule en boucle fermée à partir d'une cuve.

Les trois grandes étapes de prélèvement sont les suivantes (figure 2) :

- **Aspiration des vapeurs** (système cumulatif et continu) : l'air est aspiré (9) dans la chambre de nébulisation à travers l'ensemble du système par l'intermédiaire d'une pompe (3) dont le débit est contrôlé (1). La pompe et le débitmètre (2) sont placés en aval de la chambre de nébulisation (6) pour ne pas piéger de molécules cibles. Il va se créer une dépression à l'intérieur de l'appareil permettant de générer le spray (5).

- **Solubilisation dans le nébuliseur** : la mise en contact de l'air avec le solvant (7) se fait au niveau du spray. Un brouillard constitué de fines gouttelettes de solvant se forme et entre en contact avec les traces d'explosifs présentes dans l'air aspiré. La nébulisation permet d'augmenter la surface de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse et ainsi d'accroître le rendement de solubilisation.

- **Concentration dans la cuve des éléments solubilisés** : le brouillard créé s'élève vers le dôme de condensation

(6) et une partie des gouttelettes se condense par coalescence au contact de la surface de la paroi du dôme de condensation, ainsi les gouttes s'écoulent dans le réservoir (7) par gravité le long de celle-ci. Les vapeurs qui ne se sont pas condensées dans le dôme, le sont dans la colonne vigreux (4) située en aval du système de nébulisation : c'est la condensation thermique. Comme la condensation par coalescence, les gouttelettes retombent dans le réservoir par gravité. Ce dispositif a été breveté par le CEA [7].

Pour pouvoir déterminer un rendement de solubilisation d'un explosif donné avec le nébuliseur, il est nécessaire de connaître au préalable la quantité de vapeurs d'explosifs générées par notre système de génération d'air. Le montage présenté sur la figure 3 est utilisé dans le cadre de cette détermination.

L'air ambiant est aspiré dans un ballon double enveloppe au moyen d'une tige en verre placée sur le côté du ballon (figure 3, a). Dans l'enveloppe externe circule un fluide caloporteur à 20 °C ; dans l'enveloppe interne se trouvent 2 à 4 g de l'explosif à étudier. Une canne en verre plonge dans le ballon, placée au-dessus des particules d'explosifs, et aspire les vapeurs présentes dans le ballon.

Les vapeurs arrivent dans deux bulleurs placés en série (figure 3, b). Chaque bulleur contient 35 mL de solvant. Les vapeurs générées qui ne sont pas solubilisées dans le premier bulleur, se retrouveront dans le second. Le contenu de chaque bulleur est analysé par chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC). Les conditions chromatographiques sont les suivantes : colonne Discovery

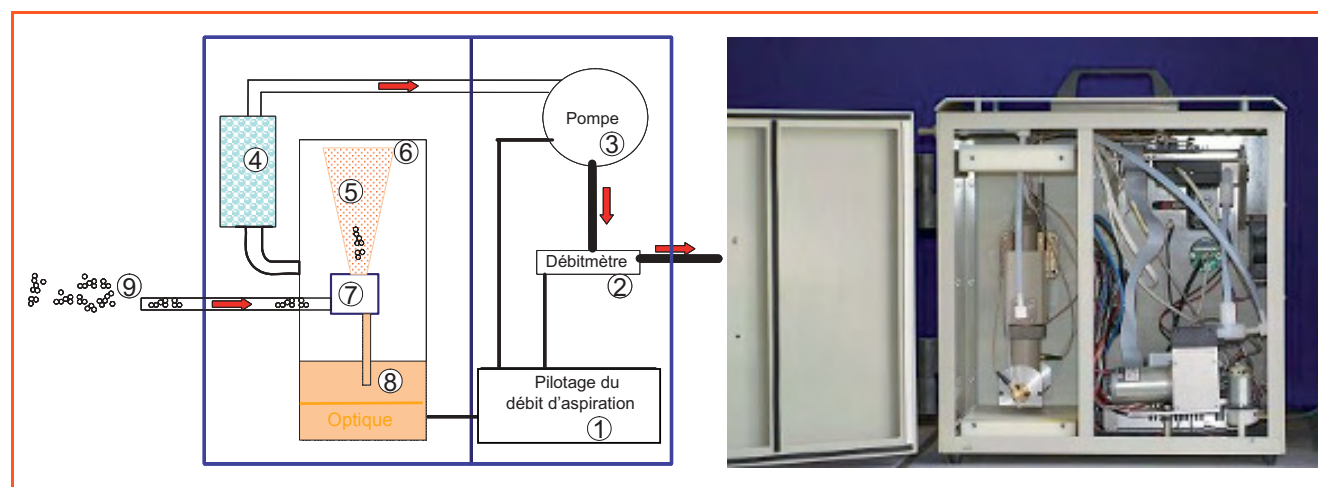


Figure 2 - Schéma de principe et photographie de l'appareil.

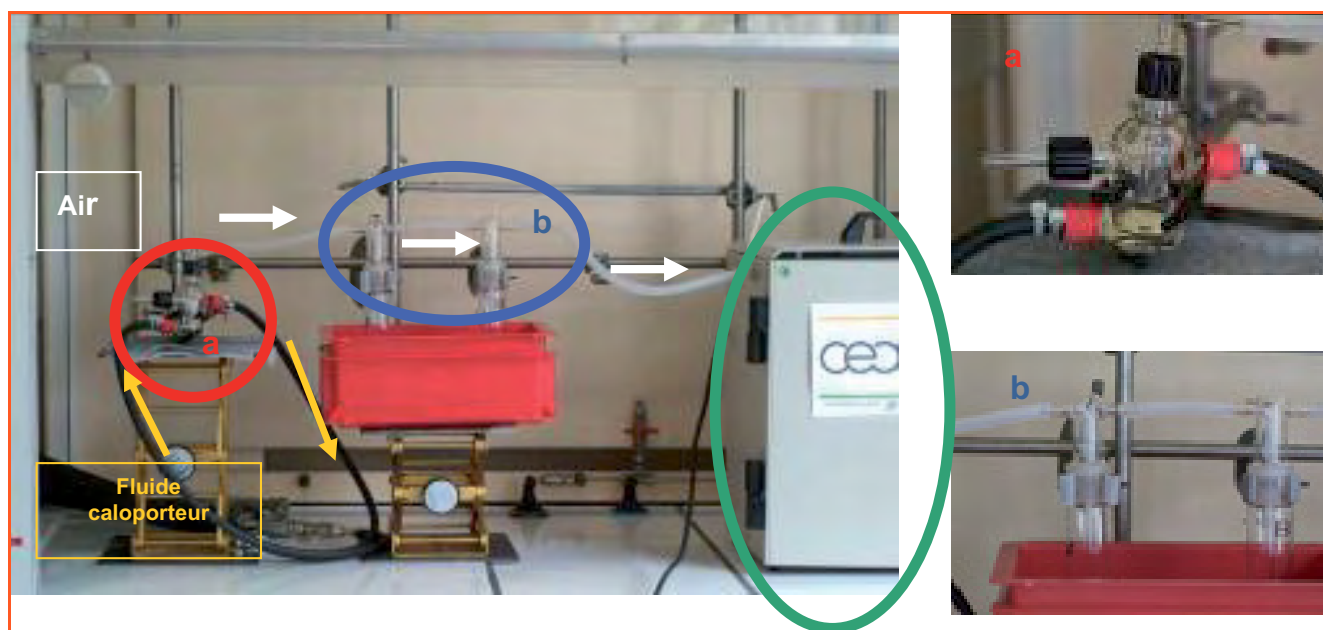


Figure 3 - Montage utilisé pour la quantification de vapeurs générées.

HS F5 (150 x 4,6) mm, 5 μ m ; éluant : MeOH/H₂O (65/35) à 1 mL/min ; détection UV à 235 nm.

Le nébuliseur est placé en fin de chaîne et est assimilé à une pompe. Un débitmètre en début de chaîne permet de suivre le débit appliqué.

En connaissant la quantité de vapeurs générées, il est possible de déterminer un rendement de solubilisation d'un explosif donné avec le nébuliseur. Le montage utilisé est similaire au premier (figure 4).

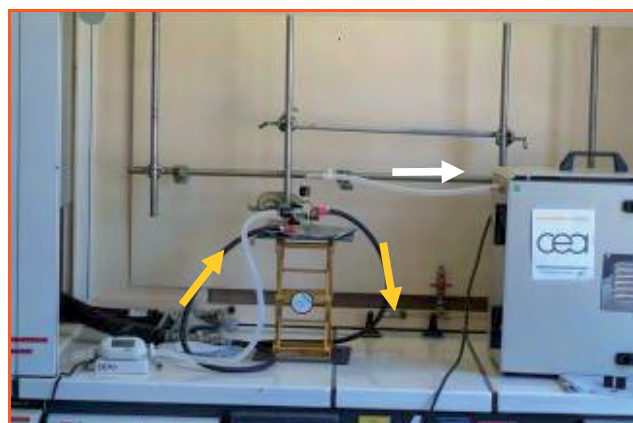


Figure 4 - Montage utilisé pour la détermination du rendement de solubilisation.

Dans cette configuration, le ballon est directement relié au nébuliseur. Ce dernier n'est plus assimilé à une pompe, mais joue son rôle dans la chaîne de mesure. Le contenu de la cuve du nébuliseur est analysé par chromatographie liquide. La figure 5 présente un exemple de chromatogramme obtenu après aspiration de vapeurs d'éthylène glycol dinitrate (EGDN) avec le nébuliseur.

Ces résultats de quantification permettent donc de déterminer les rendements de solubilisation obtenus, considérant la nature du solvant et le débit d'aspiration (voir tableau).

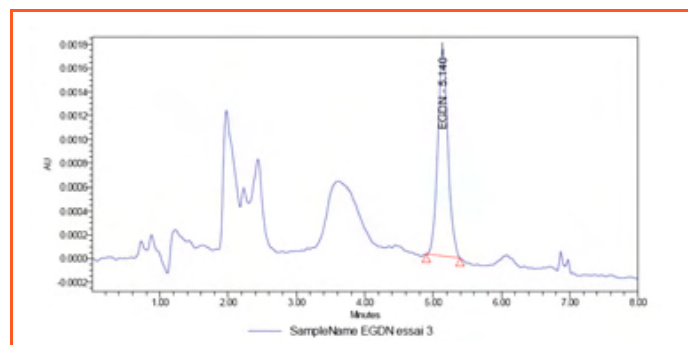


Figure 5 - Chromatogramme de la solution de nébulisation après aspiration de vapeurs d'EGDN (milieu collecteur : acétonitrile).

Tableau - Rendements de solubilisation de l'EGDN en fonction du solvant utilisé dans Nebulex (ppmv : partie par milliard volumique).

Cible	Pression de vapeur	Concentration générée	Solvant	Rendement de solubilisation
EGDN	95 ppmv	2 ppmv	DMSO	90 %
			ACN	72 %
			eau/ACN 95/5	59 %

Le fait d'être capable de solubiliser l'EGDN dans une matrice essentiellement aqueuse est intéressant pour certaines techniques d'analyse.

Considérant la limite de détection de l'EGDN par HPLC ainsi que les différents rendements de solubilisation obtenus, l'EGDN peut être détecté après 4 minutes de prélèvement de 2 ppmv en phase gazeuse.

Prélèvement et concentration des explosifs à l'aide de fibres SPME

Présentation des fibres SPME

Les molécules explosives telles que le TNT disposent d'une pression de vapeur saturante résiduelle très faible à

température ambiante. Dans le cas du TNT, elle est de l'ordre de 7 ppbv à 25 °C (7 parties par milliards volumiques ou 7 molécules sur un milliard de molécules constituant l'air [8]). Le TNT est un explosif appartenant à la famille des aromatiques nitrés. La densité élevée de ses vapeurs par rapport à l'air autour de 7,8 et la faible vitesse d'émission de ces vapeurs conduisent l'analyste à prendre des précautions pour les étapes d'étalonnage et d'échantillonnage.

L'analyse des vapeurs de 2,4,6-TNT dans l'atmosphère peut s'effectuer par un prélèvement à l'aide d'une fibre SPME. Ce mode de prélèvement permet d'extraire les composés de leur milieu sans traitement de l'échantillon, ni utilisation de solvants. La technique d'extraction s'effectue en deux phases : la première consiste à partitionner l'analyte entre son milieu environnant et le revêtement absorbant de la SPME ; et la seconde consiste à désorber l'analyte de la fibre vers un instrument d'analyse. Par exemple, dans le cas d'un chromatographe en phase gazeuse (GC), une désorption thermique de la fibre est réalisée en quelques secondes juste avant l'analyse.

Sept types de revêtements polymères sont actuellement commercialisés par la société Sigma-Aldrich présentant des épaisseurs ou des supports différents (silice ou Stableflex™). Pour cette étude sur le TNT, les types de fibres SPME utilisées sont : une fibre de 100 µm de revêtement polydiméthylsiloxane (PDMS), et une fibre de 75 mm de revêtement carboxen/polydiméthylsiloxane (CAR/PDMS).

Pour réaliser les comparaisons d'efficacité des fibres SPME, un montage a été spécialement conçu pour permettre l'extraction du TNT à sa pression de vapeur saturante (Pvap) (voir figure 6). Ce montage confine les vapeurs émises par le TNT et permet ainsi de se placer dans des conditions répétables après atteinte de l'équilibre thermodynamique.

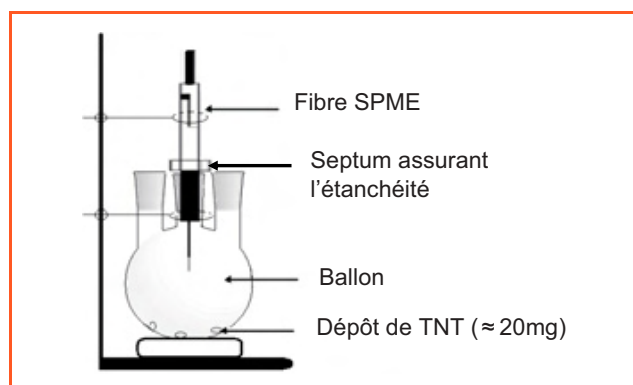


Figure 6 - Schéma du montage de prélèvement des vapeurs.

Pour un confinement optimum de l'atmosphère, le prélèvement s'effectue dans un ballon en verre afin de limiter les phénomènes d'adsorption de surface. La fibre est introduite à travers un septum, identique à ceux utilisés pour les injecteurs chromatographiques.

Pour réaliser des atmosphères diluées en TNT, un montage de dilution a été conçu, basé sur le principe de la dilution d'un volume connu d'une atmosphère saturée en vapeurs de TNT (voir figure 7).

Les analyses ont été réalisées sur un chromatographe en phase gazeuse CP 3800 (Varian France SA), équipé de deux détecteurs : un détecteur à ionisation de flamme (FID), utilisé

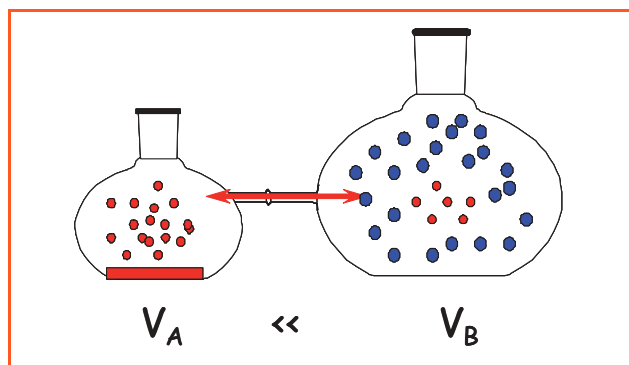


Figure 7 - Schéma de principe du montage de dilution.

pour les comparaisons de revêtements des SPME, et un détecteur à capture d'électrons (ECD) pour les analyses de prélèvement de traces.

Résultats

L'analyse du TNT contenu dans une fibre SPME s'effectue dans des conditions chromatographiques classiques à savoir : injecteur à 250 °C réglé avec un mode sans partage ; colonne apolaire de type DB-5 ; gaz vecteur : hélium ; balayage de température du four de 100 à 240 °C avec une rampe de 10 °C/min ; détecteur ECD à 300 °C, détecteur FID à 250 °C.

L'analyse des quantités relatives de TNT restituées par les différentes fibres SPME permettra d'optimiser la détection du TNT. Pour comparer les performances des deux fibres SPME à l'aide du GC/FID, il a été choisi une durée de prélèvement de 20 minutes pour les vapeurs de TNT contenues dans le montage de prélèvement. On constate ainsi des écarts importants de performances de restitution du TNT entre les deux fibres SPME (voir figure 8). Le revêtement PDMS délivre une aire de pic nettement plus élevée que le revêtement CAR/PDMS. D'autres tests nous ont permis d'écarter la contribution de l'épaisseur du revêtement.

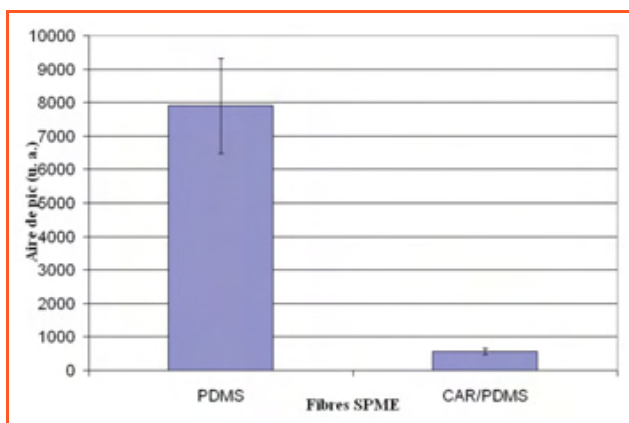


Figure 8 - Comparaison GC/FID de restitution des fibres SPME pour l'extraction du TNT.

La fibre SPME à base de PDMS sera donc retenue pour la suite des tests de détection du TNT, lequel dispose dans les conditions opératoires décrites pour le GC d'un temps d'élution de 11,9 min (voir figure 9).

Afin d'abaisser la limite de détection de cette molécule en GC, il convient de s'orienter sur le détecteur ECD. Pour ne

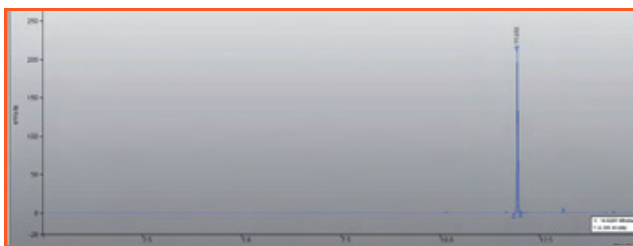


Figure 9 - Chromatogramme GC/ECD du TNT prélevé via une fibre SPME en PDMS.

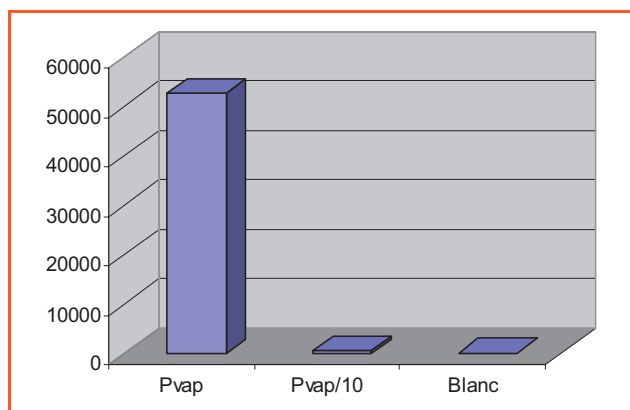


Figure 10 - Comparatif des signaux de détection obtenus pour le TNT à Pvap et Pvap/10 (SPME en PDMS, 10 s de prélèvement, GC/ECD).

pas risquer de saturer ce détecteur, très sensible, les essais précédents ont été reproduits à Pvap avec la fibre PDMS, mais pour des durées de prélèvement très courtes (de l'ordre de 10 s). La figure 10 montre que même pour des durées de prélèvements aussi faibles à Pvap, un pic de TNT significatif est obtenu en GC/ECD.

Cependant sur le terrain, il est rare que les vapeurs de TNT dispersées dans l'air soient à l'équilibre thermodynamique. C'est la raison pour laquelle des essais ont été réalisés à une concentration en TNT inférieure à la pression de vapeur saturante. Pour cela, le montage de dilution a été utilisé pour produire une pression de vapeur de l'ordre de Pvap/10, soit environ 0,7 ppbv (une partie par milliard). Les résultats des essais sont regroupés sur la figure 10.

Ils ont été réalisés sur 10 secondes de prélèvement avec une fibre de PDMS et complétés par un essai à blanc réalisé en l'absence de TNT. Le signal sur bruit obtenu pour le prélèvement de 10 s à Pvap/10 est suffisamment exploitable pour réaliser une détection positive (signal/bruit = 7).

Conclusion

La concentration en milieu liquide à l'aide de Nebulex ou sur support solide à l'aide de fibres SPME associée à des techniques d'analyses adaptées permet de détecter les explosifs. Des illustrations ont été données pour le TNT et l'EGDN. Il reste encore un certain nombre d'études à réaliser pour optimiser ces outils dans les années à venir ; la recherche de nouvelles phases SPME plus sensibles aux explosifs est notamment à l'étude.

Références

- [1] Pawliszyn J., *Solid Phase Microextraction-Theory and Practice*, Wiley-VCH, New York, **1997**.
- [2] *Solid Phase Microextraction: A practical Guide*, S.A. Scheepers-Wiercinski (ed.), Marcel Dekker, New York, **1999**.
- [3] *Applications of Solid Phase Microextraction*, J. Pawliszyn (ed.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1999**.
- [4] Clavaguera S., Parret F., Véron C., Montméat P., Lère-Porte J.-P., Hairault L., Détection d'explosifs : état de l'art et développement de capteurs fluorescents performants, *L'Act. Chim.*, **2009**, 330, p. 14.
- [5] Montméat P., Madonia S., Pasquinet E., Hairault L., Gros C.P., Barbe J.-M., Guillard R., *IEEE Sens. J.*, **2005**, 5(4), p. 610.
- [6] Théry-Merland F., Besnard S., Montméat P., Hairault L., *Techniques de l'Ingénieur*, **2005**, 6, IN 33, p. 1.
- [7] Charrue P., Thévenot G., Cavalin G., Delmas R., Apparatus and method for extracting gaseous, liquid and/or solid elements from a gaseous medium and concentrating same in a liquid medium, WO 2005025721, **2005**.
- [8] Dionne B.C., Rounbeheler D.P., Achter E.K., Hobbs J.R., Fine D.H., *J. Energetic Mater.*, **1986**, 4, p. 447.



Lionel Hairault (auteur correspondant) est chef du Laboratoire de physico-chimie, CEA Le Ripault*.

* CEA Le Ripault, BP 16, F-37260 Monts.
Courriel : lionel.hairault@cea.fr

Graine de Chimiste



Créée en 1991, l'association a pour objectifs d'exploiter le potentiel gestuel des enfants dès leur plus jeune âge, de les motiver à recevoir ultérieurement un enseignement scientifique, d'initier tout type de public à une démarche scientifique, de sensibiliser aux valeurs telles que le soin, la sécurité, l'organisation, l'autonomie... et de donner à chacun l'occasion de mieux comprendre le monde qui l'entoure.



La méthodologie est basée sur l'affectif, la mise en confiance et le jeu. Chacun manipule selon un protocole expérimental, il s'approprie la manipulation par les sens. Il est mis dans la peau du chimiste puisqu'il porte une blouse et se trouve responsable du matériel et des produits confiés. L'association s'adresse à tout public, particulièrement aux enfants et aux adolescents à partir de 4 ans.

Les activités se déroulent dans des établissements scolaires, de loisirs, culturels, de vacances... principalement en Île-de-France, mais aussi en province ou à l'étranger.

* Association Graine de Chimiste, Université Pierre et Marie Curie, Boîte 67, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél./Fax : 01 44 27 30 71 – grainedechimiste@upmc.fr – www.societechimiquedefrance.fr/education/graine-de-chimiste

Cette arme a-t-elle tiré ?

Bertrand Frère, Gilles Bernier, Thierry Ducellier et Olivier Rigal

Résumé Lorsqu'une arme est retrouvée sur une scène de crime, il n'est pas rare de voir les enquêteurs sentir le fût du canon afin de savoir si elle a servi récemment. Ce procédé empirique, bien que pouvant donner des indications utiles, ne repose pas sur une approche scientifique rigoureuse susceptible d'être validée. Afin de répondre à ce souci, l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale a développé et validé une méthode analytique basée sur une micro-extraction en phase solide (SPME), suivie d'une analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).

Mots-clés Applications criminalistiques, caractérisation d'un tir, SPME, GC, GC/MS.

Abstract Does this gun shoot?

When firearms are found on a crime scene, investigators frequently sniff the canon aperture in order to identify which of them could have been used recently. This technique gives useful information but is not based on a scientific and validated methodology. In order to solve this problem, the French Gendarmerie Forensic Research Institute has developed and validated an analytical method based on extraction of aromatic hydrocarbon residues by solid phase micro-extraction (SPME), followed by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS).

Keywords Forensic application, shot characterization, SPME, GC, GC/MS.

Lorsqu'un coup de feu est tiré, la poudre contenue dans la cartouche, principalement composée de nitrocellulose (figure 1), se consume. Cette combustion est rarement complète et des produits de dégradation sont générés ; ce sont en général des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), dont une partie reste un temps adsorbée sur les parois du canon (figure 2) avant de s'en échapper par les orifices (bouche, culasse...) [1-4].

La quantité d'HAP générée lors du tir dépend des conditions de combustion, elles-mêmes fonctions de la poudre, du type d'arme et de son état. La présence d'humidité dans la poudre, une arme non entretenue... sont autant de facteurs favorisant la génération d'HAP. La famille des HAP comprend de nombreuses molécules dont seulement quelques-unes ont été sélectionnées pour suivre un tir. Les quatre retenus pour l'analyse sont le naphthalène, le

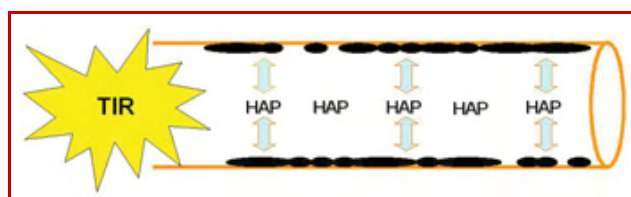


Figure 2 - Absorption des HAP à l'intérieur du canon après un tir.

1-méthyl-naphtalène, le 2-méthyl-naphtalène et l'acénaphthylène (figure 1). Ils sont analysés par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse, après extraction par micro-extraction sur phase solide (« solid phase micro extraction, SPME ») [5].

Protocole opératoire

Une fibre SPME de type 100 PDMS, constituée d'une gaine de silice fondue garnie sur la paroi interne d'une couche absorbante de polydiméthylsiloxane (figure 3), est introduite dans le canon de l'arme pendant 30 minutes et maintenue en place à l'aide d'un support en aluminium adapté au calibre de l'arme. Le support obture une partie de la bouche du canon, sans toutefois obtenir une étanchéité

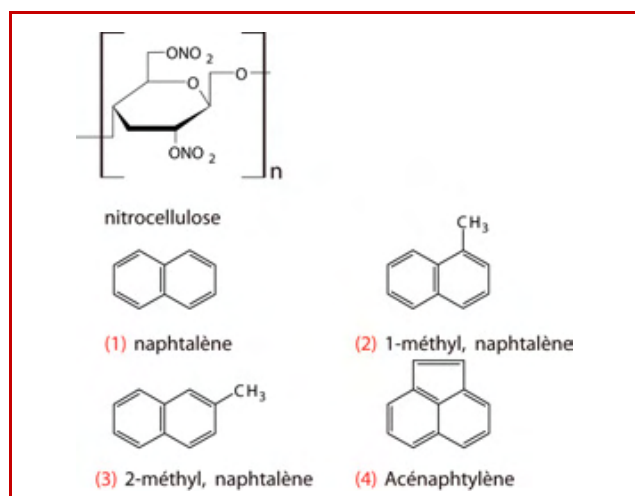


Figure 1 - La nitrocellulose et les quatre hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) suivis au cours de l'étude.

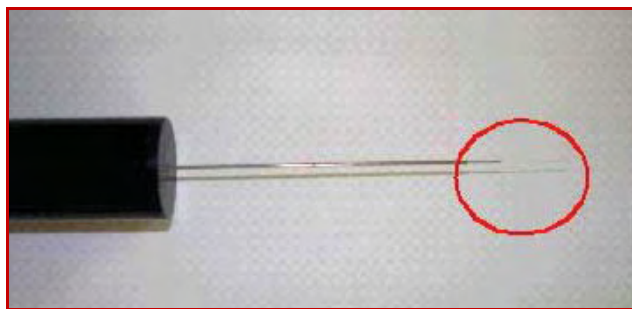


Figure 3 - Détail de la fibre SPME utilisée pour prélever les HAP.

totale. Au terme de ce laps de temps, les molécules piégées sont désorbées de la fibre à 280 °C après que celle-ci ait été introduite directement dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse. Les composés d'intérêt sont séparés sur une colonne capillaire et détectés soit par ionisation de flamme (GC/FID), soit par spectrométrie de masse (GC/MS) (voir figure 4).

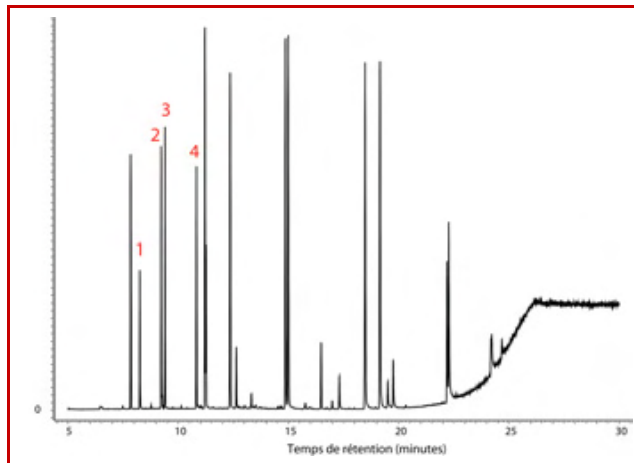


Figure 4 - Exemple d'analyse SPME-GC-MS après prélèvement à l'intérieur du canon après un tir. Les pics 1-4 correspondent aux quatre HAP de la figure 1.

Dans un premier temps, il avait été envisagé de pouvoir dater rétrospectivement le moment du tir. La méthode consistait à mesurer la teneur en HAP lors de la découverte de l'arme, puis d'effectuer un tir et de mesurer la décroissance de cette teneur dans l'arme en fonction du temps, pouvant aboutir à une courbe cinétique d'étalonnage. Après un suivi journalier pendant 30 jours, il était possible, en reportant la concentration mesurée lors de la découverte de l'arme, de dater le tir. Cette technique fonctionne très bien en laboratoire, mais lors de cas réels sur le terrain, il n'a pas été possible de la mettre en œuvre du fait de l'importance des conditions de conservation des munitions. Il a donc été décidé de se limiter à la seule caractérisation de la réalité ou non d'un tir. La manipulation consiste à rechercher la présence de molécules HAP au sein du canon. Des expériences menées en laboratoire à l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN) ont montré qu'il était possible de détecter leur présence jusqu'à 30 jours après le tir. Ce délai est parfois allongé si l'arme est bouchée dès sa découverte. Des expériences ont été menées au laboratoire avec des bouchons en plomb adaptés au calibre de l'arme (figure 5). Lors de la saisie d'une arme sur une scène de crime, l'obturation du canon peut être effectuée plus facilement à l'aide de papier d'aluminium et d'un élastique ; bien que cette technique se soit révélée être un peu moins efficace, elle est à la portée de tout enquêteur (figure 6).

Exemples d'application

La méthode actuellement utilisée ne nécessite qu'une seule mesure et permet de déterminer si l'arme a servi récemment ou non. Cette analyse peut être réalisée sur tout type d'arme, dans des délais très courts. Elle peut même être réalisée dans le temps d'une garde à vue, généralement de 24 h. Elle est utilisée par les enquêteurs pour infirmer ou confirmer les dires d'une personne suspectée.

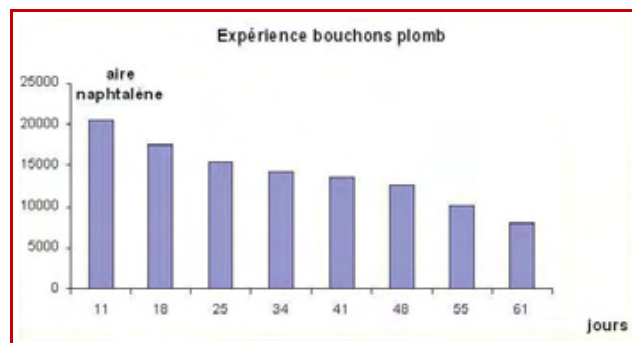


Figure 5 - Étude de l'influence du bouchage du canon.

Après un tir, des canons ayant tiré sont bouchés hermétiquement au plomb. Chaque semaine, l'aire du pic de naphtalène est suivie par la méthode précédemment décrite.

Boucher les extrémités d'un canon suspecté avec un matériau autre que du plastique ralentit indiscutablement la perte de HAP. Avant d'acheminer l'arme à l'IRCGN, chaque enquêteur peut être amené à effectuer cette manipulation.



Figure 6 - Arme de poing conditionnée pour la caractérisation de tir.

Elle a été mise en œuvre plusieurs fois à l'IRCGN avec des résultats concluants. Un premier dossier concerne la découverte d'une arme susceptible d'avoir été utilisée dans un homicide. À la réception de l'arme par le département balistique, l'état de cette arme semblait incompatible avec un tir. Toutefois, il fut décidé de procéder tout de même à une caractérisation de tir et cette dernière s'est révélée positive : malgré son état, l'arme avait été utilisée au cours du mois précédent. Le département balistique a donc décidé de poursuivre ses investigations et a démontré qu'il s'agissait bien de l'arme du crime.

Dans un autre dossier, lors d'une opération de police dans un camp de « gens du voyage », suite à des tirs sur des gendarmes, plusieurs armes sont saisies. Chacun des propriétaires nie être le tireur, la plupart déclarant que leur arme n'avait pas été utilisée depuis longtemps. Devant le nombre d'armes saisies, le département balistique n'était pas en mesure de procéder à l'ensemble des comparaisons durant la garde à vue. Une caractérisation de tir réalisée sur ces armes a permis de mettre en évidence que seulement deux d'entre elles avaient tiré dans le mois précédant la saisie. Le département balistique a donc pu se focaliser sur ces deux armes et rendre un résultat, qui se révéla être positif, dans l'intervalle de temps de la garde à vue.

Conclusion

La caractérisation de tir au moyen d'une fibre SPME et d'une analyse GC/MS est un outil intéressant, rapide et peu onéreux, permettant d'orienter l'enquête et de suggérer éventuellement des analyses complémentaires. Elle peut être réalisée sur tout type d'arme et dans des délais courts, compatibles avec ceux d'une garde à vue. Ce protocole pourrait être complété à l'avenir par la recherche, en plus des molécules HAP, des résidus de produits stabilisants présents dans les poudres (éthyle centralite, diphényle amine...) afin de conduire à des intervalles de probabilité de tir plus étroits.

Références

- [1] Wilson J., Tebow J.D., Moline K., Time since discharge of shotgun shells, *J. Forensic Sci.*, **2003**, 48(6), p. 1298.
- [2] Andrasco J., Norberg T., Stähling S., Time since discharge of shotguns, *J. Forensic Sci.*, **1998**, 43(5), p. 1005.
- [3] Andrasco J., Andersson C., A novel application of time since the latest discharge of a shotgun in suspect murder, *J. Forensic Sci.*, **1999**, 44(1), p. 205.
- [4] Andrasco J., Stähling S., Time since discharge of rifles, *J. Forensic Sci.*, **2000**, 45(6), p. 1250.
- [5] Persin B., Tournon P., Mille F., Bernier G., Subercazes T., Évaluation de la date d'un tir, *Can. Soc. Forensic Sci. J.*, **2007**, 40(2), p. 65.



B. Frère



G. Bernier



T. Ducellier



O. Rigal

Bertrand Frère est chef du département Environnement, Incendie et Explosifs*, **Gilles Bernier** et **Thierry Ducellier** y sont techniciens*, et **Olivier Rigal** est adjoint au chef du département Balistique**, à l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN), Rosny-sous-Bois.

* Département Environnement, Incendies et Explosifs (ECX), IRCGN, F-93111 Rosny-sous-Bois.

Courriels : bertrand.frere@gendarmerie.interieur.gouv.fr,
gilles.bernier@gendarmerie.interieur.gouv.fr,
thierry.ducellier@gendarmerie.interieur.gouv.fr

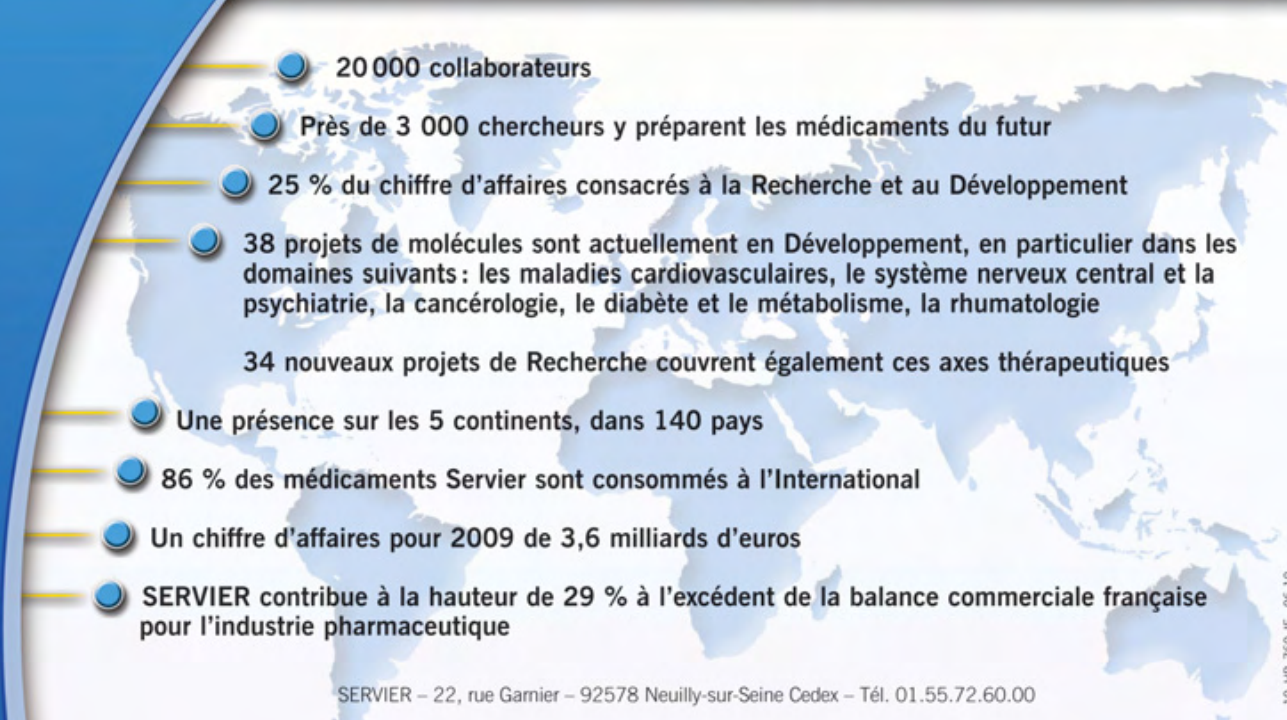
** Département Balistique (BAL), IRCGN, F-93111 Rosny-sous-Bois.
 Courriel : olivier.rigal@gendarmerie.interieur.gouv.fr



www.servier.fr

1^{er} laboratoire pharmaceutique français indépendant

- 20 000 collaborateurs
- Près de 3 000 chercheurs y préparent les médicaments du futur
- 25 % du chiffre d'affaires consacrés à la Recherche et au Développement
- 38 projets de molécules sont actuellement en Développement, en particulier dans les domaines suivants : les maladies cardiovasculaires, le système nerveux central et la psychiatrie, la cancérologie, le diabète et le métabolisme, la rhumatologie
- 34 nouveaux projets de Recherche couvrent également ces axes thérapeutiques
- Une présence sur les 5 continents, dans 140 pays
- 86 % des médicaments Servier sont consommés à l'International
- Un chiffre d'affaires pour 2009 de 3,6 milliards d'euros
- SERVIER contribue à la hauteur de 29 % à l'excédent de la balance commerciale française pour l'industrie pharmaceutique



SERVIER – 22, rue Garnier – 92578 Neuilly-sur-Seine Cedex – Tél. 01.55.72.60.00

10_HF_760_IF - 06-10

Les isotopes stables au service de la justice

Du mécanisme de fractionnement isotopique à la signature chimique d'un produit : applications en criminalistique

Georges Pierrini et Bertrand Frère

Résumé	L'abondance relative de certains isotopes stables constitutifs de la matière est une source d'informations considérable et se comporte comme une mémoire des origines (synthèse ou biosynthèse) et transformation de la matière. Cette « signature » peut alors être exploitée dans le processus d'inférence de l'origine d'une source commune en police scientifique. Dans certains cas, elle constitue une méthode légale d'identification.
Mots-clés	Applications criminalistiques, ratios isotopiques, isotopes stables, signature chimique.
Abstract	Stable isotopes for forensic science and justice The relative abundance of certain stable isotope constituents of the material is a considerable information source and behaves as a memory of the origins (synthesis or biosynthesis) and transformation of the material. This "signature" then can be run in the process of inference of the origin of a common source in scientific police. In certain cases, it constitutes a legal method of identification.
Keywords	Forensic applications, stable isotope ratios, chemical signature.

La police scientifique permet de nos jours de mettre en évidence, de collecter, d'observer et d'analyser une grande variété de traces physiques ou chimiques en relation avec une activité criminelle. Un problème fondamental se pose au cours de l'investigation dès lors que l'on s'intéresse à l'origine commune d'objets chimiques utilisés comme moyens de preuve.

Considérons le cas d'un incendie d'origine criminelle. L'analyse d'un produit accélérateur (la trace indiciaire) de la combustion prélevé sur la scène de crime révélera qu'il s'agit d'un composé de type supercarburant. Les investigations judiciaires conduisent à l'interpellation d'un individu qui possède à son domicile un jerrican d'essence. La cour de justice veut savoir si l'essence contenue dans le jerrican (la trace de comparaison) a été utilisée dans l'incendie.

Dans le cadre de cette affaire, l'expert est à même d'exprimer une caractéristique extrinsèque de classe (coupe pétrolière de type supercarburant). La cour de justice a ainsi connaissance de la nature du produit accélérateur de la combustion, permettant d'établir un lien de classe entre la trace indiciaire et celle de comparaison. Toutefois, ce lien analytique ne permet pas de faire une inférence sur une origine commune de source.

Considérons un autre exemple : imaginons qu'un engin explosif improvisé n'ait, par chance, pas explosé. En un autre lieu, les investigations judiciaires conduisent à l'interpellation d'un individu qui possède à son domicile une substance explosive de même nature que celle retrouvée dans l'engin improvisé. Comme l'exemple précédent, la question n'est pas tant de savoir de quelle substance explosive il s'agit, mais plutôt d'où proviennent ces substances explosives.

Considérons enfin le cas d'une affaire dans laquelle une soumission chimique au GHB (acide gamma-hydroxybutyrique, la « drogue du viol ») est suspectée. Cette substance étant à la fois exogène et endogène, avec des quantités

décelables minimales, la question n'est alors pas tant de savoir si la molécule est présente dans les urines de la personne en question, mais plutôt si la présence de cette molécule résulte d'un apport extérieur à l'organisme.

La spectrométrie de masse isotopique permet d'obtenir des caractéristiques individuelles intrinsèques qui peuvent, associées aux caractéristiques extrinsèques de classe, accroître la sélectivité dans le processus de comparaison. Une première approche de l'utilité des isotopes stables a été présentée dans deux numéros de *L'Actualité Chimique*, auxquels le lecteur pourra se référer [1].

Les isotopes stables en sciences forensiques

Définitions et notations des rapports isotopiques

Le terme « isotope » est dérivé des mots grecs *iso* et *topos* qui signifient « même place » dans la classification périodique des éléments chimiques. Ainsi, les isotopes sont des atomes dont les noyaux contiennent le même nombre de protons, mais un nombre différent de neutrons.

Les isotopes sont désignés par un nombre en exposant qui représente le nombre de nucléons (neutrons plus protons). Ce nombre est placé en haut à gauche du symbole chimique de l'élément (dans la littérature ancienne, ce nombre était à droite), par exemple ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C pour les trois isotopes du carbone.

Sur l'ensemble des éléments de la classification, seuls 21 sont monoisotopiques, tandis que l'élément 50, l'étain, possède le plus d'isotopes, soit 10. Sur près de 400 isotopes naturels rencontrés dans la nature, 271 sont stables, ou bien possèdent une demi-vie qui excède de plusieurs fois l'âge de la Terre (figure 1).

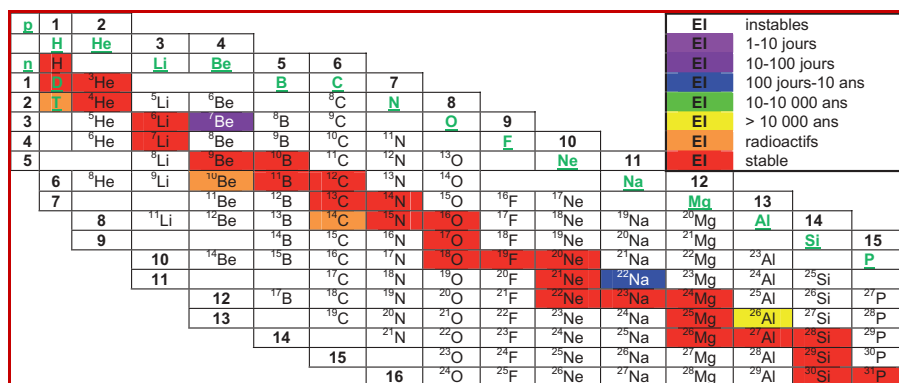


Figure 1 - Vue partielle de la classification des éléments montrant une variété d'isotopes pour chaque élément.

Une des caractéristiques essentielles est que les propriétés physiques fondamentales telles que la masse, la stabilité nucléaire et le spin diffèrent, tandis que tous les isotopes d'un élément participent de manière équivalente dans les réactions chimiques. Cependant, la cinétique chimique n'est pas la même pour chaque isotope, du fait des différences vibrationnelles et d'énergie des molécules. Bon nombre de procédés physico-chimiques dépendent de la masse, et pour cette raison sont sélectifs du point de vue isotopique.

La modification des abondances relatives des isotopes est appelée « fractionnement isotopique » ou « effet isotopique ». Il est important de distinguer les isotopes stables des isotopes instables (radioactifs, radio-isotopes). Si l'on considère le carbone, cet élément possède trois isotopes : un isotope instable, ^{14}C , et deux isotopes stables, ^{12}C et ^{13}C .

Dans les domaines forensiques, la spectrométrie de masse isotopique ne s'intéresse qu'aux isotopes stables, dont le nombre d'atomes au sein de la biosphère est constant et invariable (*figure 2*). Seuls les phénomènes de fractionnement sont à l'origine de l'enrichissement ou de l'appauvrissement isotopique intra- et intermoléculaire. Les principaux isotopes utilisés en sciences forensiques sont ceux du carbone, de l'azote, de l'oxygène, et plus récemment de l'hydrogène, du chlore et du soufre. Les applica-

tions forensiques liées notamment à l'élément chlore semblent promises à un bel avenir, en particulier en ce qui concerne les contaminations environnementales impliquant des produits chlorés.

Différentes notations sont utilisées en spectrométrie de masse isotopique, comme rappelé ci-après.

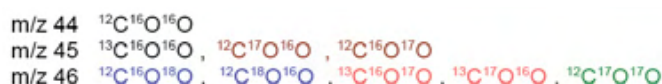
Le rapport isotopique d'un atome, nR , est une grandeur sans dimension mesurant le rapport du nombre d'atomes de l'isotope minoritaire à celui de l'isotope majoritaire – par exemple pour le carbone : ${}^{13}R = {}^{13}C/{}^{12}C$. Ses valeurs sont généralement très petites et peu commodes à manipuler, aussi deux notations internationales distinctes ont été définies, la plus courante étant :

$$\delta^n X_{\text{sa/std}} = \left[\frac{{}^n R_{\text{sa}}^* - {}^n R_{\text{std}}^*}{{}^n R_{\text{std}}^*} \right] \times 1000.$$

Les laboratoires de spectrométrie de masse isotopique ne mesurent pas les ratios absolus des échantillons (sa), mais les résultats sont exprimés par rapport à un standard de référence international (std) en utilisant une notation δ . L'astérisque $^{\text{R}}$ indique qu'il s'agit du véritable ratio, par opposition au $^{\text{R}}$ qui figure le ratio mesuré.

La référence internationale « std » n'est pas physiquement utilisée car les substances en question tendent à se raréfier, voire à disparaître. Cependant, les résultats analytiques sont toujours exprimés « versus std ». Aussi, les mesures isotopiques sont-elles effectuées par rapport à un standard de référence international secondaire « R » dont la valeur isotopique par rapport à « std » est connue. La valeur utile pour l'analyste est le $\delta^{13}\text{C}_{\text{sa/std}}$. Cette valeur standardisée peut être comparée entre différents laboratoires. Le spectromètre de masse isotopique ne mesure néanmoins pas directement ce rapport. Celui-ci est calculé de manière complexe par le logiciel d'interface à partir des détecteurs de Faraday qui mesurent des courants ioniques correspondant aux différents isotopomères (les différentes compositions isotopiques d'une molécule naturelle).

Par exemple, la mesure des isotopes stables du carbone est effectuée à partir du CO_2 obtenu par combustion de l'analyte. La molécule symétrique de CO_2 contient deux atomes d'oxygène dont chacun peut être l'un des trois isotopes stables de l'oxygène : ^{16}O , ^{17}O ou ^{18}O . La molécule de CO_2 présente ainsi trois isotopomères :



Ces différents isotopomères sont enregistrés dans un spectromètre de masse isotopique au moyen de trois détecteurs de Faraday (*figure 3*). La mesure isotopique est donc doublement relative, et pour le carbone 13 par exemple, on aboutit après intégration des différents isotopomères enregistrés à l'expression complexe :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{sa/std}} = \left\{ \frac{{}^{13}\text{R}_{\text{sa}}}{{}^{13}\text{R}_{\text{R}}} \times \left[\frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{R/std}}}{1000} + 1 \right] - 1 \right\} \times 1000.$$

Hydrogène

Masses	Percentage (%)
1	99,984
2	0,0156

Carbone

Masses	Percentage (%)
12	98,892
13	1,108

Azote

Masses	Percentage (%)
14	99,635
15	0,365

Oxygène

Masses	Percentage (%)
16	99,759
17	0,037
18	0,204

Figure 2 - Abondances relatives des principaux isotopes stables utilisés en sciences forensiques.

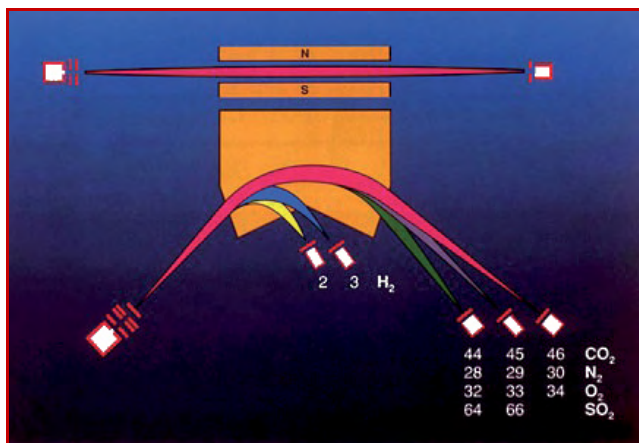
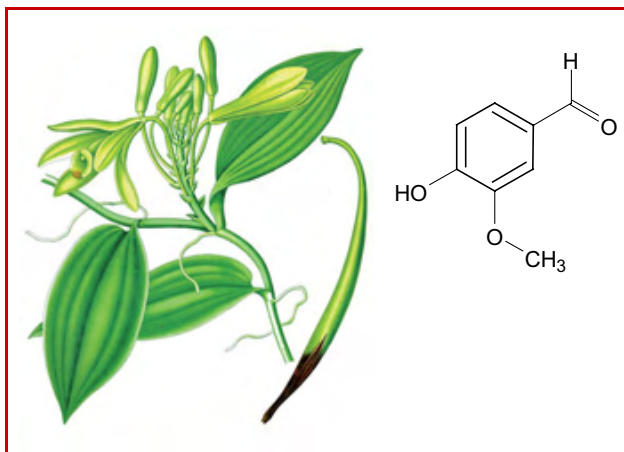


Figure 3 - Schéma de principe d'un IRMS multi-collecteur.

La mesure isotopique, véritable « marque de fabrique »

La mesure de l'abondance isotopique naturelle de certains éléments est un moyen de choix pour mettre en évidence l'adultération d'un produit. Un exemple célèbre est celui de la vanilline (figure 4).

Figure 4 - Vanilline extraite de *Vanillia planifolia*.

La vanilline d'origine naturelle présente des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{versus PDB}}$ qui diffèrent légèrement selon les origines géographiques, mais qui se différencient de celle de la vanilline de synthèse, obtenue à partir de la lignine :

$\delta^{13}\text{C}_{\text{versus PDB}}$ (1 SD = 0,1 ‰)	
Mexique : - 20,8 ‰	Comores : - 20,8 ‰
Madagascar : - 20,5 ‰	Réunion : - 19,9 ‰
Synthèse : - 27 ‰	

Cocaïne et analogues

Dans la lutte contre le trafic de stupéfiants, l'isotopie stable peut apporter des informations très utiles au processus de géolocalisation, notamment en ce qui concerne certains produits comme la cocaïne, les amphétamines et leurs dérivés.

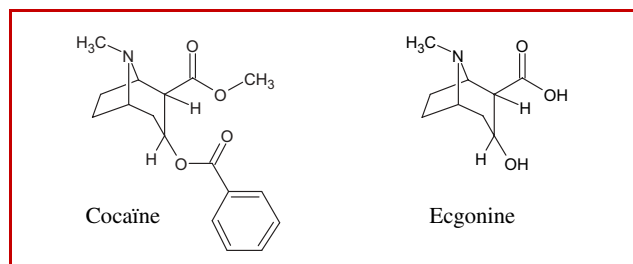


Figure 5 - La cocaïne, ou méthyl-benzoyl-ecgonine, est un alcaloïde dérivé de l'ecgonine.

La cocaïne et l'ecgonine (figure 5) sont deux alcaloïdes majeurs de la feuille de coca, notamment dans les deux espèces domestiquées *Erythroxylum coca* et *Erythroxylum novogranatense*. Il s'agit d'une plante de la filière de photosynthèse- C_3 [2-3], cultivée dans les régions d'Amérique du Sud, du centre au nord de la cordillère des Andes, principalement au Pérou (60 %) et en Bolivie (30 %). Le reste des cultures se répartit à peu près, dans l'ordre d'importance, entre Colombie, Équateur, Venezuela, Brésil, Argentine et Panama [4].

Ehleringer *et col.* ont montré que les échantillons de cocaïne provenant de ces différentes régions diffèrent de 0,6 ‰ et 7,1 ‰, respectivement, dans leurs ratios $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ [5]. Leurs analyses ont confirmé que les ratios isotopiques du carbone et de l'azote contenus dans l'héroïne, mais aussi dans la cocaïne, sont très fortement corrélés avec la situation géographique, conduisant aux conclusions suivantes :

- les plantations qui poussent dans un environnement particulièrement humide et/ou dans des sols riches en eau présentent des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ jusqu'à 4-6 ‰ plus négatives que les plantations soumises à une faible humidité ;
- les ratios isotopiques de l'hydrogène (δD) et de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}$) se comportent comme une « mémoire » des conditions d'humidité acquise au cours de la croissance de la plante, dont les variations s'étendent jusqu'à 15 ‰ selon les régions ;
- les ratios isotopiques de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) ont une plage de variation d'environ 10 ‰ et « mémorisent » également les conditions d'activité du N_2 dans les sols.

Amphétamines et dérivés

Pour les drogues synthétiques, telle la 3,4-méthylène-dioxy-méthylamphétamine (synonymes : MDMA, XTC, ecstasy), l'enrichissement isotopique de la molécule est lié aux réactifs utilisés lors de la synthèse [6]. La signature isotopique de la MDMA est en effet affectée par la nature des précurseurs, des réactifs utilisés dans la synthèse et les effets du fractionnement isotopique de nature cinétique intervenant au cours de la synthèse.

Toutefois, la spectrométrie de masse isotopique est toujours considérée comme une méthode complémentaire aux analyses effectuées par chromatographie en phase gazeuse des composés extraits des tablettes, lesquelles prennent en considération les impuretés minoritaires provenant de la purification incomplète des stupéfiants dans l'étape finale de la production.

L'association de la spectrométrie de masse isotopique au « profilage » de ces stupéfiants a été appliquée avec succès aux amphétamines synthétisées selon la réaction de Leuckart. La voie de synthèse selon « l'amination réductive » présente des difficultés liées aux impuretés générées par cette méthode qui reste à investiguer.

De nos jours, les « drug designers » utilisent communément des huiles essentielles comme précurseurs, en particulier l'isosafrole, le piperonal et le safrole. Leur fractionnement isotopique naturel est influencé par les facteurs biochimiques et environnementaux, comme ce fut le cas pour les stupéfiants d'origine naturelle (pavot, coca).

Les isotopes stables au cœur d'un large spectre de traces exploitées en criminalistique

De nombreuses traces susceptibles d'être retrouvées sur une scène de crime peuvent être analysées au moyen d'un spectromètre de masse isotopique : documents papiers, sols, adhésifs, produits alimentaires, résidus de tirs, poudres balistiques et substances explosives, stupéfiants, hydrocarbures, etc. (figure 6), mais aussi toute une variété d'applications médico-légales, dont l'aide à la détermination de l'origine géographique des restes d'un squelette (figure 7).

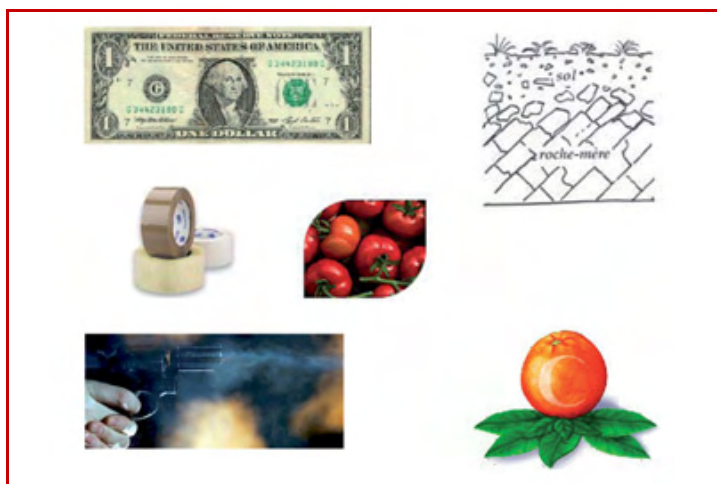


Figure 6 - Les traces utilisées en sciences criminelles sont très diverses.

Connaître les mécanismes du fractionnement isotopique pour interpréter les résultats

De même que pour la plupart des systèmes chimiques, une réaction d'équilibre des masses peut être calculée. La composition isotopique d'une substance formée par la combinaison de deux ou plusieurs composés possédant chacun un ratio isotopique différent suit une loi additive :

$$\delta_1 n_1 + \delta_2 n_2 + \dots + \delta_k n_k = \delta_f (n_1 + n_2 + \dots + n_k)$$

dans laquelle δ figure la composition isotopique et n le nombre de molécules du composé k .

Cette propriété additive est particulièrement importante puisque l'on peut ainsi prévoir de manière théorique la valeur



Figure 7 - L'isotopie stable, marqueur des lieux de vie.

isotopique d'un produit de réaction. Toutefois, cette loi, qui donne des résultats exacts pour des mélanges de composés de même nature ayant des valeurs isotopiques différentes, doit généralement tenir compte de facteurs correctifs pour des réactions impliquant des mélanges de composés différents car des phénomènes de fractionnement isotopique interviennent au cours des réactions physico-chimiques.

Le fractionnement isotopique

Les ratios isotopiques existant sur notre planète ont été globalement « déterminés » au cours de sa formation et distribués au travers des grandes classes de la biosphère. Le nombre d'atomes de chaque isotope est fixé pour chaque élément. Certains composés sont très stables, sur une échelle de 1 000 ans, comme par exemple les roches sédimentaires, utilisées notamment comme standard. Cependant, dans de nombreux composés, les ratios isotopiques sont en perpétuelle évolution au travers d'un flux continu, dû au phénomène de discrimination de masse des processus biologiques, biochimiques, chimiques et physiques.

Le terme de « facteur de fractionnement isotopique », α , est défini par l'équation :

$$\alpha_{A-B} = R_A/R_B$$

où R figure le ratio de l'abondance de l'isotope lourd à l'isotope léger dans les composés A et B, les espèces A et B pouvant être les différentes phases (partitions) d'une même molécule, telles que l'eau liquide et gazeuse.

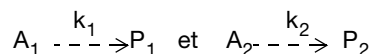
Les valeurs de α sont généralement proches de 1. Le fractionnement isotopique peut alors être exprimé sous la forme d'un facteur d'enrichissement, défini par l'équation :

$$\varepsilon = 1000 \times (\alpha - 1).$$

De manière générale, deux phénomènes ont été identifiés comme étant à l'origine du fractionnement isotopique : un phénomène cinétique et un phénomène thermodynamique.

Le fractionnement isotopique dû à un effet cinétique

Rieley décrit bien le phénomène de fractionnement isotopique dû aux effets cinétiques [7]. Ce phénomène est généralement causé par la différence des niveaux d'énergie de vibration des liaisons impliquant des isotopes lourds (e.g. ^{13}C) comparée aux liaisons impliquant des isotopes légers (e.g. ^{12}C). Il est identifié comme étant un processus unidirectionnel et s'exprime sous la forme de deux réactions compétitives :



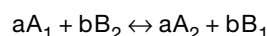
A et P correspondant respectivement aux réactants et aux produits.

L'effet cinétique est défini comme étant le ratio des constantes de réaction k_1/k_2 dans une réaction chimique simple.

Cette différence dans la force des liaisons peut conduire à des vitesses de réaction différentes lorsque différents isotopes d'un même élément sont impliqués dans une réaction mettant en jeu des liaisons.

Le fractionnement isotopique dû à un effet thermodynamique

Cet effet peut être représenté par des réactions d'échanges réversibles :



où A et B figurent les partitions précédemment définies, a et b sont les nombres de moles de A et de B, et les indices 1 et 2 figurent respectivement les espèces isotopiques légères et lourdes.

La constante d'équilibre pour cette réaction est donnée par l'équation :

$$K = \frac{(A_2/A_1)^a}{(B_2/B_1)^b}$$

Cette seconde cause de fractionnement isotopique est liée aux différences dans les propriétés physico-chimiques des composés chimiques telles que l'absorption infrarouge, le volume molaire, la pression de vapeur, le point d'ébullition et le point de fusion.

Bien évidemment, ces propriétés sont liées aux mêmes paramètres que ceux mentionnés précédemment pour l'effet cinétique. Cependant, ce second phénomène est considéré à part, car il se manifeste dans les réactions chimiques au cours desquelles les liaisons chimiques ne sont ni cassées ni formées.

L'exemple typique dans lequel un tel effet thermodynamique peut être observé est le partage entre deux phases, ou bien encore la distillation. Cet effet thermodynamique explique par exemple l'enrichissement en $H_2^{18}O$ de l'eau de surface des océans et le fractionnement isotopique observé durant les séparations chromatographiques. Van Hook a décrit ce dernier phénomène, caractérisé par le fait que les isotopomères lourds migrent à des vitesses différentes de leurs homologues légers dans une colonne chromatographique – l'écart est de l'ordre de 150 ms en moyenne [8].

Il est important de noter que le fait de mettre en présence les composés A et B ne garantit pas qu'un échange ou qu'un équilibre isotopique s'établisse. En effet, si l'équilibre entre CO_2 et H_2O est atteint en quelques heures à la température ambiante, l'échange de l'oxygène entre SO_4^{2-} et H_2O s'effectue selon une demi-période de 10^5 ans. En utilisant des méthodes de thermodynamique statistique, les partitions isotopiques peuvent être calculées et utilisées afin d'évaluer les constantes d'équilibre en fonction de la température notamment. Les réactions d'échange sont utilisées pour les besoins mêmes des analyses isotopiques. Par exemple, la composition isotopique (O, H) de l'eau peut être déterminée à partir des mesures de CO_2 et de H_2 après avoir été équilibrées avec des échantillons d' H_2O . Cette technique est notamment mise à profit dans la caractérisation de fraudes alimentaires : par exemple en analysant l'eau contenue dans des fruits vendus sur les marchés, dès lors que l'on s'intéresse à la réalité de leurs origines géographiques.

Une quelconque variation des ratios isotopiques, pouvant résulter de la contribution d'effets cinétiques et/ou thermodynamiques, peut être mise en évidence grâce à l'émergence de nouveaux spectromètres de masses isotopiques capable de mesurer ces ratios avec une grande précision.

Utilité en criminalistique des mécanismes réactionnels et des fractionnements reproductibles

Certains mécanismes de fractionnement sont reproductibles et peuvent apporter des informations très utiles sur la provenance d'un produit. Tel est le cas dans le domaine des stupéfiants et des explosifs.

Stupéfiants

L'héroïne est un produit semi-synthétique dérivé de la morphine qui est le principal alcaloïde présent dans le suc de *Papaver somniferum*. Cette plante, plus communément connue sous l'appellation « pavot à opium », est à fleur annuelle et pousse au mieux dans les régions sèches, à climat tempéré, habituellement à une altitude de 800 m au-dessus du niveau de la mer. Elle est essentiellement cultivée en Asie du sud-ouest, ou encore au Mexique.

Ce pavot est la matière première utilisée dans la production de morphine utilisée à des fins médicales. Toutes les espèces de pavot suivent une filière de photosynthèse- C_3 . Les valeurs isotopiques $\delta^{13}C$ se situent entre - 25 et - 31 ‰ selon l'environnement climatique.

Il n'existe pas de mode opératoire unique permettant de transformer l'opium en héroïne. Celle-ci varie selon la région où la transformation est opérée, selon le savoir-faire transmis de génération en génération. Cependant, dans les grandes lignes, la production d'héroïne sera toujours opérée en trois ou quatre étapes [4] :

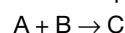
- 1- purification de l'opium ;
- 2- extraction et purification de la morphine ;
- 3- conversion de la morphine en héroïne ;
- 4- (purification de l'héroïne).

La spectrométrie de masse isotopique offre des possibilités très intéressantes en ce qui concerne la comparaison de saisis d'échantillons d'héroïne, et plus particulièrement dans le processus d'inférence d'une origine géographique possible en se basant sur le mécanisme réactionnel de l'étape 3.

Besacier *et col.* ont montré que l'enrichissement de la diacétylmorphine dépend à la fois de l'origine géographique de la culture de pavot duquel est extraite la morphine, et de l'anhydride acétique $(CH_3CO)_2O$ utilisé par les trafiquants de drogue pour élaborer l'héroïne [9].

Acétylation de la morphine

Considérons la réaction chimique suivante :



$$n_C \times \delta_C = n_A \times \delta_A + n_B \times \delta_B$$

où n_i est le nombre d'atomes de carbone de la molécule i, et $\delta_i = \delta^{13}C$ ‰ de la molécule i.

Si l'on considère la réaction de diacétylation de la morphine (A) avec l'anhydride acétique (B), dans l'hypothèse où aucun fractionnement isotopique n'intervient, il y a formation d'héroïne (C) (figure 8) et l'enrichissement de l'héroïne suit l'équation :

$$21 \times \delta_{\text{diacétylmorphine}} = 17 \times \delta_{\text{morphine}} + 4 \times \delta_{\text{anhydride acétique}}$$

Besacier *et col.* ont montré qu'il existe une différence significative et reproductible entre les valeurs théoriques et expérimentales [9-10]. Ce fait remarquable permet de conclure que le fractionnement isotopique induit par la réaction d'acétylation est reproductible et a pour valeur - 3,33 ‰. Par ailleurs, une caractéristique réactionnelle essentielle a été

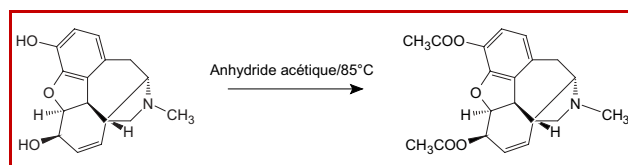


Figure 8 - Conversion de la morphine en héroïne.

démontrée : la réaction « pirouette ». L'acétylation complète de la morphine a été réalisée et le produit de réaction a été à son tour hydrolysé afin de retrouver la morphine de départ. Aucune différence significative (student-test, $< 0,025$) n'apparaît entre la morphine de départ et la morphine issue de la réaction inverse. Ainsi le fractionnement isotopique dû à l'hydrolyse de la diacétylmorphine apparaît reproductible et sa valeur est la même que celle correspondant à la réaction d'acétylation de la morphine précédemment évoquée (- 3,33 ‰).

Cette propriété essentielle peut être utilisée dans une démarche d'analyse criminelle stratégique, dès lors que l'on s'intéresse à l'origine géographique de la morphine et au travers de ce composé, à l'origine géographique des plantations de pavots. En effet, l'enrichissement isotopique de la morphine reflète les conditions environnementales dans lesquelles l'opium a été cultivé. Il est à noter que la différence d'enrichissement isotopique entre la diacétylmorphine et la morphine est liée à l'enrichissement isotopique de l'agent d'acétylation employé par les laboratoires clandestins.

La mise en place d'une base de données peut permettre de cataloguer et d'identifier les laboratoires frauduleux procédant à l'acétylation de la morphine. L'analyse isotopique de l'azote apporte une information supplémentaire et doit être associée à celle du carbone.

Explosifs

Le RDX, ou cyclonite, ou cyclo-triméthylènetrinitramine, est un explosif de la classe des nitramines hétérocycles particulièrement important. Il est également connu sous le nom d'hexogène, ou encore T4. Cet explosif a été préparé pour la première fois par Lenze : la méthode de fabrication par la nitration de l'hexaméthylènetétramine comme précurseur, plus communément appelée hexamine, avec de l'acide nitrique est la méthode de fabrication la plus simple. Ce procédé a été utilisé dans la manufacture britannique de Bridgewater au Royaume-Uni, selon le procédé Woolwich.

La chimie de la préparation du RDX est particulièrement complexe (figure 9). Lorsque l'hexaméthylènetétramine réagit avec l'acide nitrique, un di-nitrate d'hexaméthylènetétramine est formé, lequel est nitraté pour former un « composé I » intermédiaire. La poursuite de la nitration du composé intermédiaire I conduit à la formation du RDX au travers de deux autres composés.

Lock et Meir-Augenstein ont observé un fractionnement systématique et reproductible entre le précurseur hexamine et le produit RDX : $\Delta\delta^{13}\text{C}$ (RDX-hexamine) = + 8,69 ‰ et $\Delta\delta^{15}\text{N}$ (RDX-hexamine) = - 14,01 ‰ [11]. L'analyse de onze échantillons différents d'hexamine a donné une plage de $\delta^{13}\text{C}$ et de $\delta^{15}\text{N}$ de - 34,51 à - 46,18 ‰, et de + 0,41 à - 2,48 ‰, respectivement. La déplétion en azote 15 pourrait s'expliquer par le fait que l'ion nitronium est préférentiellement incorporé dans le RDX (figure 10).

La mise en évidence d'une relation linéaire très étroite entre les ratios isotopiques du carbone et de l'azote de l'hexamine et ceux du RDX permet d'envisager d'incriminer une source potentielle d'hexamine à partir des mesures effectuées sur le RDX en question.

Conclusions : l'interprétation des résultats d'analyses isotopiques

La comparaison d'objets chimiques au moyen des ratios isotopiques nécessite le

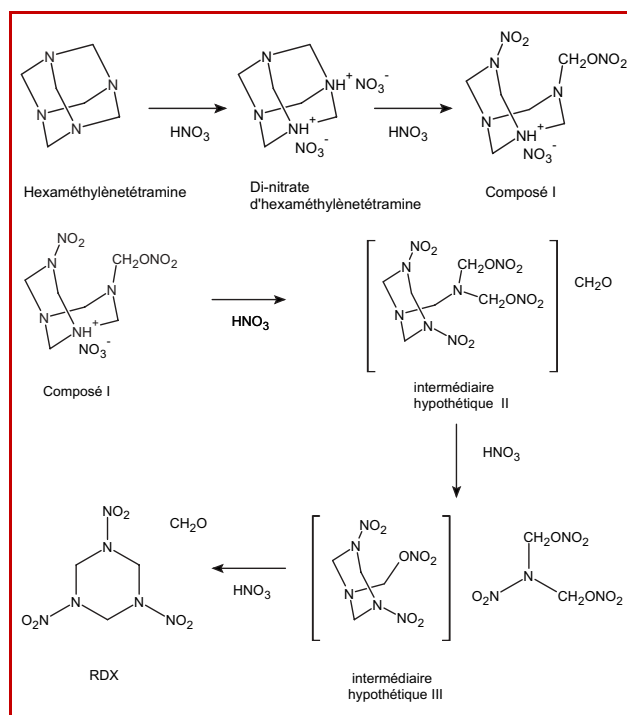


Figure 9 - Mécanisme réactionnel de formation du RDX.

recours à d'indispensables outils statistiques. Différentes approches sont possibles. Néanmoins du point de vue purement forensique, une étude préliminaire portant sur l'analyse des éléments carbone et azote d'échantillons de Semtex propose une approche originale par le calcul d'un rapport de vraisemblance basé sur un jeu d'hypothèses concurrentes quant à l'origine de ces échantillons [12]. Cette démarche s'inscrit dans le cas d'un traitement expertal des données isotopiques destinées à être produites en cours de justice. Cette même approche peut être envisagée pour l'analyse de n'importe quel objet chimique.

L'interprétation des ratios isotopiques est une étape cruciale qui appelle quelques remarques :

- si la partie purement analytique doit être confiée à un chimiste attitré et hautement qualifié dans ce domaine, l'interprétation doit être conduite par un criminaliste spécialiste de l'objet analysé, conjointement avec l'analyste chimique ;
- une attention toute particulière doit être portée aux calibrations de l'équipement analytique (gaz de référence, matériel de référence), afin que la normalisation des rapports isotopiques n'induisse pas des variations inter laboratoires, ce qui aurait pour effet de compromettre la crédibilité et l'efficacité de cette technique analytique ;
- le criminaliste doit avoir connaissance, pour chaque type d'objet chimique, des propriétés qui régissent les rapports isotopiques. Cette connaissance s'acquiert notamment par d'indispensables études de population et la constitution de bases de données standardisées.

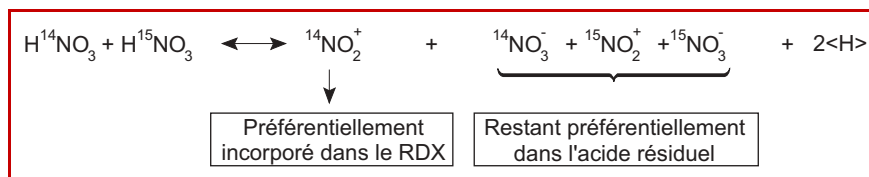


Figure 10 - Mécanisme possible de répartition de l'azote 14.

L'analyse isotopique appliquée à certains objets chimiques apparaît comme une méthode très utile dans le processus d'inférence de l'origine d'une substance.

La mise en œuvre de la spectrométrie de masse isotopique dans un laboratoire, qui ne semble être limitée que par l'imagination, véritable challenge en science forensique moderne, est une entreprise pluridisciplinaire promise à un bel avenir.

Références

- [1] Numéro thématique « Les isotopes stables », *L'Act. Chim.*, août-sept. 2003 ; Dossier « Les isotopes stables », *L'Act. Chim.*, 2007, 305, p. 5-24.
- [2] Calvin A.M., Bassham J.A., *The Photosynthesis of Carbon Compounds*, Benjamin, New York, 1962.
- [3] Hatch M.D., Slack C.R., Photosynthetic CO₂-fixation pathways, *C.R. An. Rev. Plant Physiol.*, 1962, p. 21.
- [4] Guéniat O., Le profilage de l'héroïne et de la cocaïne, *Thèse de doctorat IPSC*, 2002.
- [5] Ehrlinger J., Cooper D.A., Lott M.J., Cook C.S., Geo-location of heroin and cocaine by stable isotope ratios, *Forensic Science International*, 1999, 106, p. 27.
- [6] Mas F., Beemsterboer B., Veltkamp A.C., Verweij A.M.A., Determination of 'common-batch' members in a set of confiscated 3,4-(methylenedioxy)-methylamphetamine samples by measuring the natural isotope abundances: a preliminary study, *Forensic Science International*, 1995, 71, p. 225.
- [7] Rieley G., Derivatization of organic-compounds prior to gas-chromatographic combustion-isotope ratio mass-spectrometric analysis – identification of isotope fractionation process, *Analyst*, 1994, p. 119.
- [8] Van Hook W.A., *Isotope effect in chemical processes*, *Advances in Chemistry Series*, American Chemical Society, R.F. Gould (ed), Washington, DC, 1969, p. 99.
- [9] Besacier F., Guilluy R., Brazier J.L., Chaudron-Thozet H., Girard J., Lamotte A., Isotopic analysis of ¹³C as a tool for comparison and origin assignment of seized heroin samples, *J. Forensic Sciences*, 1997, 42, p. 429.
- [10] Besacier F., Chaudron-Thozet H., Rousseau-Tsangaris M., Girard J., Lamotte A., Comparative chemical analyses of drug samples: general approach and application to heroin, *Forensic Science International*, 1997, 85, p. 113.
- [11] Lock C., Meier-Augenstein W., Investigations of isotopic linkage between precursor and product in the synthesis of a high explosive, *Forensic Science International*, 2008, 179, p. 157.
- [12] Pierrini G., Doyle S., Champod C., Taroni F., Wakelin D., Lock C., Evaluation of preliminary isotopic analysis (¹³C and ¹⁵N) of explosives, a likelihood ratio approach to assess the links between Semtex samples, *Forensic Science International*, 2007, 167, p. 43.



G. Pierrini

Georges Pierrini (auteur correspondant) est ingénieur criminaliste et **Bertrand Frère** est ingénieur chimiste, chef du département Environnement-Incendie-Explosifs, à l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale*.



B. Frère

* IRCGN, 1 boulevard Théophile Sueur, F-93110 Rosny-sous-Bois.
Courriels : georges.pierrini@gendarmerie.interieur.gouv.fr,
bertrand.frere@gendarmerie.interieur.gouv.fr



102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

Un fichage chimique inattendu : l'analyse des peintures automobiles

Philippe Marion

Résumé

En France, d'après les statistiques officielles du Ministère de l'Intérieur, on dénombre annuellement plus de 100 000 délits de fuite après accident (135 147 en 2008), soit environ 25 % des délits routiers constatés, ce qui représente la deuxième source de délits après la conduite sous l'emprise de l'alcool. Afin d'identifier le véhicule en fuite, les sections Physique-Chimie des laboratoires de police scientifique de l'INPS (Institut National de Police Scientifique) utilisent différentes techniques d'analyse chimique, comme la spectrométrie infrarouge. Après analyses, les résultats sont comparés avec ceux obtenus pour des véhicules automobiles présents dans la base de données sur les peintures automobiles. Cette base de données est issue d'une collaboration fructueuse qui débuta au milieu des années 1990 entre différents laboratoires de police scientifiques européens. La mise en œuvre de ce « fichage chimique » des peintures automobiles se révèle être une aide précieuse dans la « manifestation de la vérité ».

Mots-clés

Base de données, spectrométrie infrarouge, peintures automobiles, fichage chimique.

Abstract

An unexpected chemical recording information: the analysis of the automotive paints

In France, according to the official statistics of the Home Office, we count in full year more than 100.000 hit-and-run car offences after accident (135.147 in 2008), that is approximately 25% of the noticed road offences, representing the second source of offences after the driving under the influence of alcohol. To identify the runaway vehicle, the Physics-Chemistry sections of the French laboratories of scientific police of the INPS (National Institute of Scientific Police) use various techniques of chemical analysis, as the infrared spectrometry. After analyses, the results are compared with those obtained for present motor vehicles in database of the automotive paints. This database arises from a fruitful collaboration which began in the middle of 1990s, between various European scientific laboratories of police. The implement of this "chemical recording information" on the automotive paints is proving to be of a precious help in the "demonstration of the truth".

Keywords

Databases, infrared spectrometry, automotives paints, chemical recording.

Les sections Physique-Chimie des laboratoires de police scientifique de l'I.N.P.S (Institut National de Police Scientifique) ont pour rôle de procéder, à la demande d'un gendarme, d'un policier ou d'un magistrat du parquet, à l'examen et l'analyse de diverses substances parmi lesquelles figurent les peintures. Ces peintures peuvent avoir différentes origines : éclats de peintures automobiles découverts après un délit de fuite, inscriptions réalisées à l'aide de bombes de peintures, traces d'outils relevées lors de cambriolages...

Cet article est consacré aux peintures automobiles. Nous verrons que par l'utilisation de la spectrométrie infrarouge et d'une base de données, un éclat de peinture retrouvé sur une scène d'accident de la circulation avec délit de fuite peut permettre l'identification de la (ou les) marque(s), modèle(s) et couleur(s) du véhicule susceptible d'être incriminé.

L'utilisation de techniques analytiques complémentaires (examen optique, spectrométrie Raman, microspectrophotométrie, pyrolyse/GC/MS, analyse élémentaire) pourra ensuite permettre une comparaison de l'éclat de peinture avec celui du véhicule automobile suspecté. En effet, la caractérisation d'une peinture, automobile ou non, ne peut être réalisée qu'à l'aide de plusieurs techniques analytiques, chacune d'elle apportant une discrimination supplémentaire.

Cependant, durant toutes ces opérations d'analyses, les personnels des sections Physique-Chimie doivent tenir



compte de la taille, souvent microscopique, des échantillons de peinture et garder à l'esprit l'obligation juridique de sauvegarder une partie de l'échantillon pour une analyse ultérieure en contre-expertise.

Les peintures

En préambule, il convient de décrire succinctement les principaux composants d'une peinture et d'introduire quelques définitions.

Définitions et composition

• **Les liants (ou résines)** sont des substances macromoléculaires qui permettent l'étalement de la peinture en films continus et qui servent de support aux pigments. Les films (ou feuil) résultant de l'étalement d'une peinture peuvent se former à partir du liant par plusieurs processus chimiques : évaporation des solvants, oxydation du liant, action de la chaleur ou d'un catalyseur sur le liant, réaction chimique entre deux constituants du liant. Il existe différents types de liants :

- **les résines naturelles** : le caoutchouc et ses dérivés fournissant des films ininflammables et résistant aux acides et aux bases ;
- **les résines époxydiques**, conférant des propriétés de forte adhérence et de grande souplesse. Les applications sont très diverses telles que les colles industrielles, les peintures pour la marine, l'anticorrosion industrielle... ;
- **les résines alkydes ou glycérophthaliques** ; suivant le pourcentage pondéral d'huile présent dans la résine, les applications varient : peintures à brillance élevée et de bonne tenue à l'eau pour le bâtiment (+ 55 % d'huile), à la corrosion (30 à 40 % d'huile). Ces résines peuvent être modifiées pour leur conférer des propriétés supplémentaires : les alkydes uréthanes pour améliorer le séchage et le durcissement, les alkydes modifiées styrène pour un séchage très rapide... ;
- **les silicones**, conférant aux peintures de la tenue au vieillissement, une bonne stabilité thermique et une capacité d'isolation excellente ;
- **les copolymères de styrène-butadiène – acrylique ou vinylique**, présentant une bonne résistance à l'abrasion, à la lumière et à la chaleur ;
- **les peintures à base de polyuréthane**, possédant d'excellentes propriétés mécaniques, d'adhérence sur tous supports, de résistivité aux intempéries naturelles.
- **Les pigments ou colorants** dont les caractéristiques sont :
 - **la couleur** : ils absorbent complètement ou sélectivement différentes longueurs d'onde du spectre visible ;
 - **le pouvoir opacifiant**, qui permet au revêtement de masquer la surface couverte ;
 - **la granulométrie**, pour une harmonieuse répartition des différentes dimensions, ce qui permet un meilleur tassement des particules pigmentaires et favorise certaines qualités du revêtement ;
 - **la facilité de dispersion** dans le liant.

• **Les solvants** sont des composés organiques volatils capables de dissoudre les liants pour faciliter le mélange liant/pigment et l'étalement. Le solvant est totalement éliminé par évaporation pendant le séchage.

• **Les plastifiants** sont des polymères non volatils utilisés en petites quantités dans la composition des peintures et vernis dans le but de conférer une certaine souplesse au film.

• **Les adjuvants** dont on compte trois types :

- **les siccatifs** (ou catalyseurs d'oxydation), qui comportent une double liaison conjuguée pour fixer l'oxygène de l'air ; ils transforment donc l'huile liquide en film solide par oxy-polymérisation ;
- **les surfactifs**, qui permettent de simplifier les phénomènes de mouillage, d'émulsion et d'adhérence par leur constitution ;
- **les additifs** : fongicides, agents anti-peaux (pour que la surface de la peinture ne sèche pas dans le récipient), agents épaississants (pour éviter les coulures).

• **Les charges** sont des substances de faible pouvoir colorant et de faible pouvoir opacifiant incorporées aux peintures pour des raisons techniques particulières ou économiques. Elles ont une influence sur la perméabilité, la souplesse, la brillance et la résistance à l'usure, au feu, aux intempéries... de la peinture.

Cas particulier : les peintures automobiles

Les peintures automobiles sont généralement composées de plusieurs couches successives :

- une couche primaire appelée « **first primer** », qui est appliquée directement sur le support métallique. Elle a un rôle important dans l'anti-corrosion en raison de sa pigmentation ;
- une couche d'apprêt appelée « **primer surfacer** », qui est appliquée pour renforcer l'action anti-corrosion du primer ;
- une couche de teinte appelée « **effect basecoat** » ou « **solid basecoat** », correspondant respectivement à une peinture à effet (métallisée par exemple) ou à une peinture mate. Cette couche donne la couleur et l'aspect du véhicule en raison de sa pigmentation ;
- une couche de vernis appelée « **clearcoat** », qui fournit une imperméabilité aux agents extérieurs. Dans le cas de certaines peintures mates, cette couche n'existe pas.

Dans le cas d'une peinture à effet ou d'une peinture mate sur support métallique, il y a généralement quatre couches de peinture sur un véhicule en sortie d'usine (la figure 1a précise les caractéristiques d'une telle peinture). Le nombre de couches de peinture peut être supérieur à quatre, c'est le cas des véhicules haut de gamme et ceux ayant été repeints en usine suite à des problèmes techniques. Ceux-ci peuvent alors comporter plusieurs vernis et plusieurs couches de couleurs et de compositions chimiques différentes.

Les véhicules automobiles présentent aujourd'hui de nombreuses parties plastiques peintes (rétroviseur, pare-chocs, ailes...). Le système de peinture appliqué sur ces zones est différent du précédent (voir figure 1b).

Pour des raisons de fabrication, la couche primaire appliquée sur les supports plastiques est très fine. De manière générale, cette couche n'est pas analysée et ne figure pas dans la base de données des peintures automobiles.

Identification d'un véhicule automobile après un délit de fuite

L'identification d'un échantillon de peinture automobile peut s'avérer très important dans le cadre d'un accident de la circulation avec délit de fuite, permettant de « cibler » un

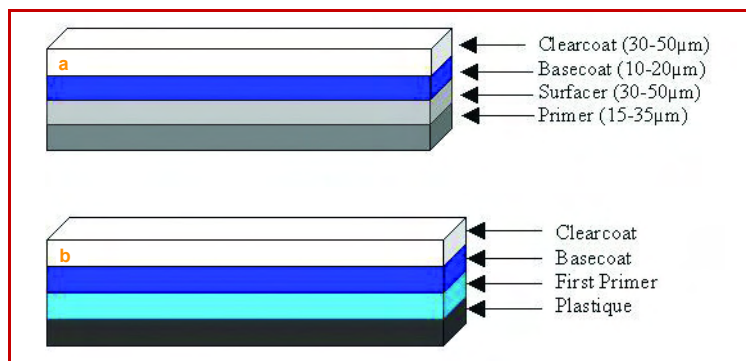


Figure 1 - Peinture (a) à quatre couches (effet ou mate) et (b) pour support plastique.

type de véhicule. Cette identification ne peut être effectuée sans avoir recours à une base de données exhaustive et comportant des échantillons de peinture automobiles provenant, non pas seulement de constructeurs automobiles français, mais d'une collection la plus complète possible des véhicules en circulation sur un continent.

Les laboratoires de police scientifique de l'INPS et de l'IRCGN (Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale) ont accès à cette base de données, permettant ainsi aux experts de ces instituts de pouvoir identifier la marque, le modèle et la couleur d'un véhicule automobile à partir d'un éclat de peinture, c'est-à-dire un échantillon comportant l'ensemble des couches de peintures présentes sur un véhicule automobile.

Pour utiliser cette base de données, les échantillons de peintures automobiles doivent d'abord être analysés par spectrométrie infrarouge, technique analytique commune à l'ensemble des laboratoires de police scientifique européens.

Analyse par microspectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

La microspectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est une technique couramment utilisée dans les laboratoires de police scientifique. En effet, cette analyse spectrale permet un résultat rapide et surtout sans destruction de l'échantillon, ce qui est extrêmement important dans le domaine de la police scientifique ou les échantillons analysés peuvent être petits (taille inférieure au mm^2).

Compte tenu de cette taille d'échantillon, le spectromètre infrarouge est généralement couplé à un microscope infrarouge pour permettre l'analyse des échantillons dans de bonnes conditions.

Principe

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'identification et de dosage basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques comprises entre 1 et 1 000 μm . On peut diviser cette bande spectrale en trois zones distinctes (figure 2) : le proche infrarouge de 1 à 2,5 μm , le moyen infrarouge de 2,5 à 25 μm , et le lointain infrarouge au-delà de 25 μm .

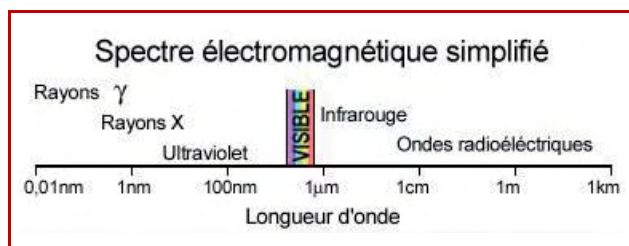


Figure 2 - Gamme spectrale.

Les absorptions dans le moyen infrarouge constituent une caractéristique permettant de déterminer des particularités de structure dans le cas d'un produit unique et d'identifier certains composants d'un mélange. En effet, les bandes d'absorption situées dans ce domaine spectral proviennent de l'interaction de la composante électrique des radiations incidentes avec les dipôles électriques des liaisons

chimiques non symétriques. Les liaisons non polaires sont transparentes à l'observation. Il existe donc une corrélation entre les positions des maxima d'absorption de certaines bandes et les fonctions organiques.

Dans un spectromètre dispersif à double faisceau, les radiations issues de la source viennent frapper une séparatrice (film de germanium sur une lame de KBr) dont la semi-transparence permet de générer deux faisceaux : l'un va sur un miroir fixe, l'autre sur un miroir mobile. Ces deux faisceaux sont ensuite recombinaés et traversent l'échantillon avant de frapper un détecteur qui fournit la mesure globale de l'intensité lumineuse reçue. Le dispositif séparatrice/miroirs (mobile et fixe) constitue l'interféromètre de Michelson (figure 3).

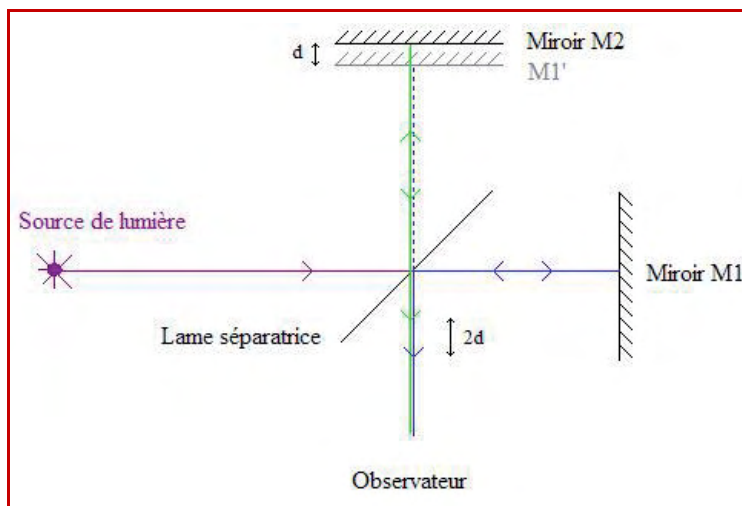


Figure 3 - Interféromètre de Michelson.

Le signal transmis au cours du temps par le détecteur est traduit sous forme d'interférogramme, $I = f(\delta)$, où δ représente la différence de marche entre les deux voies. Le traitement mathématique de ce signal (transformée de Fourier) permet d'obtenir la représentation classique du spectre infrarouge.

Manipulations

• Appareillage

- microscope infrarouge Continuum couplé à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Nexus, de marque Thermo Nicolet (ou équivalent) ;
- détecteur : MCT-A (mercure, cadmium, tellure) ; A indique le domaine spectral possible : 7 000 à 600 cm^{-1} ;
- objectif : « infinity corrected » x 15 ou x 32 ;
- condenseur x 15 ou x 32 ;
- logiciel de mesure et de traitement de données : OMNIC (ou équivalent).

• Préparation de l'échantillon

Suivant la nature de l'échantillon de peinture (éclat, trace de frottement...), deux techniques de préparation peuvent être réalisées pour l'analyse de cette peinture :

- le prélèvement d'une particule de peinture par simple grattage à l'aide d'un scalpel, d'une pointe et d'une pince sous loupe binoculaire ;
- ou la réalisation d'une coupe microtomique ; il s'agit d'une coupe transversale de l'échantillon, réalisée à l'aide



Figure 4 - Section d'une coupe de peinture automobile.

d'un microtome (figure 4). L'échantillon, placé dans un support entre deux morceaux de polyamide, est découpé par le mouvement vertical alternatif de ce support face à une lame fixe. L'épaisseur de la coupe est généralement comprise entre 3 et 10 μm .

Afin d'obtenir une surface plane et fine, la particule de peinture ou la section transversale est placée entre les deux faces d'une cellule diamant qui sont pressées l'une contre l'autre par un système à vis (figure 5). Après enlèvement de la face supérieure, la cellule diamant est placée sous l'objectif du microscope infrarouge pour analyse.

• **Conditions opératoires** (utilisées par l'ensemble des laboratoires européens)

- microscope en mode transmission ;
- domaine spectral : 4 000-650 cm^{-1} ;
- résolution : 4 cm^{-1} ;
- nombre de scans : 64 ;
- référence : KBr ;

Tableau I - Pics d'absorption caractéristiques des résines et des matières minérales utilisées en peinture (en cm^{-1}).

Résines							
Alkyde orthophtalique	1450	1380	1270	1130	1070	740	700
Acrylique polyméthacrylate	1450	1380	1250	1160			
Acrylique polyacrylate	1450	1380	1270	1240	1150	970	900
Nitrocellulose	1650	1280	840				
Époxy	1610	1510	1240	1180	830		
Mélamine	1550	815					
Styrène	1490	1450	760	700			
Pigments et additifs							
Silicate de magnésium (talc)			3670	1015	670	465	420
Silicate d'aluminium (kaolinite)			3690	3620	1035	1005	940
Sulfate de baryum			980	630	610		
Dioxyde de titane (rutile)			600	410			
Dioxyde de titane (anatase)			600	340			
Carbonate de calcium (calcite)			1445	870	712		



Figure 5 - Cellule diamant.

- fenêtre d'analyse : rectangulaire, de dimensions variables selon la taille de l'échantillon.

Une fois les dimensions de la fenêtre de mesure réglées à la taille de la particule, un spectre est acquis tout d'abord sur la face diamant (on obtient ainsi le « background » ou fond d'absorption), puis sur l'échantillon. Après soustraction automatique du fond d'absorption, on obtient le spectre infrarouge correspondant.

La taille de la fenêtre de mesure pouvant être faible ($10 \mu\text{m}^2$), chacune des couches de peinture présentes sur la section transversale de l'éclat peut être analysée.

Les principaux composés d'une peinture peuvent être identifiés grâce à leurs pics d'absorption. Deux principales familles de composés peuvent être identifiées : les résines organiques composant les peintures, et les matières minérales (additifs, pigments...).

Les caractéristiques spectrales de certains de ces composés sont rapportées dans le tableau I. Deux exemples de peintures automobiles sont décrits figure 6. Cette figure illustre la possibilité d'identifier certains des constituants d'une peinture automobile. Le spectre infrarouge de la première peinture (figure 6a) met en évidence les différents pics d'absorption d'une résine de type époxy (souvent utilisée pour la protection anti-corrosion) et de la kaolinite (employée comme matière de charge). Le spectre infrarouge de la seconde peinture (figure 6b) met en évidence les différents pics d'absorption d'une résine alkyde et du pigment ferrocyanure (appelé plus communément le bleu de Prusse).

La base de données de peintures automobiles

La police scientifique française est aujourd'hui dotée d'une base de données informatiques permettant l'identification de traces de peintures automobiles sur des scènes de délits ou de crimes.

La base de données EUCAP

En 1995, le Groupe Européen des Peintures (GEP) est créé dans le cadre de l'ENFSI (European

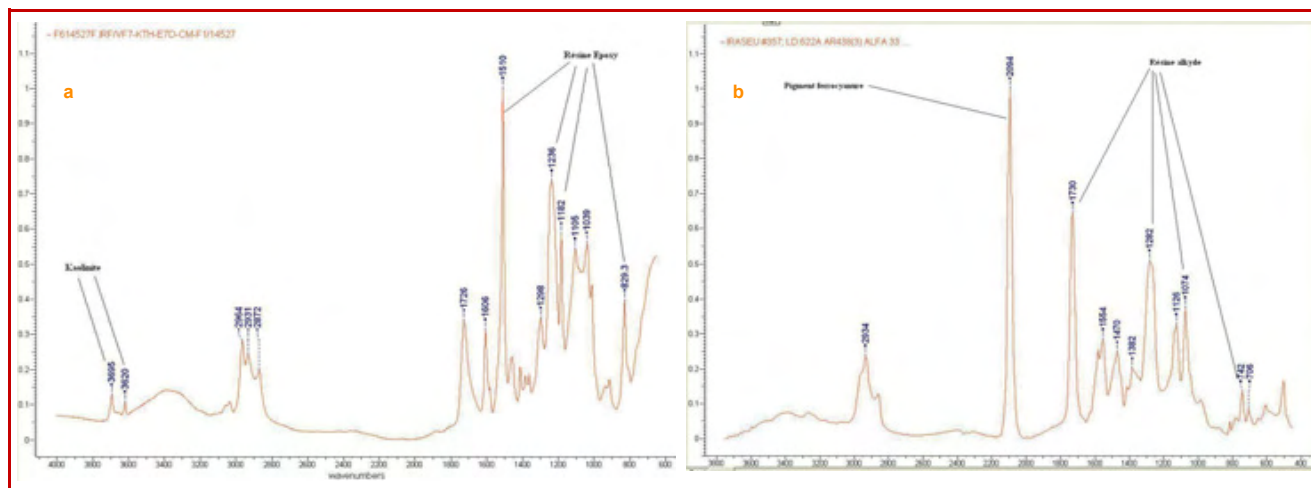


Figure 6 - (a) Citroën C5 couleur « gris thorium » année 2007, couche « first primer » ; (b) Alfa Romeo couleur « Blue Lord » année 87-99, couche « basecoat ».

Network of Forensic Science Institute). L'objectif de cet organisme est de mettre en place une base de données des peintures automobiles au niveau européen, constituant ainsi un véritable outil pour la résolution de dossiers impliquant des accidents de la circulation, notamment les accidents corporels avec délits de fuite.

La collection de spectres infrarouges obtenus à partir de plaques de peintures automobiles de tous les véhicules sortant d'usine depuis 1989, établie par le BundesKriminalamt (BKA), laboratoire de police scientifique allemand, sert alors de point de départ à la création de cette base européenne, dénommée EUCAP (European Collection of Automotive Paint).

Depuis 1995, chaque participant au GEP doit contribuer à l'alimentation annuelle de la base en fournissant des informations techniques, des spectres infrarouges et des échantillons de peintures recueillis auprès des constructeurs automobiles opérant à l'intérieur de leurs frontières. Sont également présentes dans cette base, des peintures automobiles prélevées sur des véhicules accidentés.

En 1999, celle-ci s'est mondialisée grâce à la participation de la Police montée canadienne (peintures automobiles nord-américaines et surtout nippones).

La participation active de la France à EUCAP (apport d'échantillons et de données analytiques) est réalisée par l'INPS et l'IRCGN. L'interlocuteur étatique français auprès des constructeurs automobiles est l'IRCGN qui réceptionne les lots de plaques de peintures automobiles avec leurs caractéristiques attachées (marque, modèle, fabricant...). Les six laboratoires de police scientifique français (l'IRCGN et les cinq laboratoires de l'INPS) se répartissent ensuite les plaques de peintures. Les mises à jour de cette base de données sont disponibles par téléchargement à partir d'un site internet uniquement accessible aux membres du GEP.

La base de données EUCAP regroupe trois entités :

- FRC@P : fichier qui regroupe les données techniques de 12 336 échantillons de peinture sur carrosserie ;
- FRPL@ST : fichier qui regroupe les données techniques de 3 010 échantillons de peinture sur parties plastiques (pare-chocs, rétroviseur...) ;
- les spectres infrarouges de chaque échantillon de peintures automobiles, regroupés par type de couche (« basecoat »....) et exploitables avec le logiciel KnowItAll.

Il est à noter qu'une partie de la conception des outils FRC@P et FRPL@ST a été réalisée en partenariat entre le BKA et le département criminalistique Véhicules de l'IRCGN qui en assure le développement et la maintenance informatique.

FRC@P et FRPL@ST

Ces fichiers comportent les informations techniques des différentes couches de peinture d'un véhicule automobile fournies par le constructeur, en même temps que l'échantillon de peinture.

Pour chaque véhicule, les principales informations sont : le nom du fabricant automobile (Renault, Peugeot...), le modèle du véhicule (Mégane, 306...), son année de production, son site de production, le nom commercial du coloris, la date de réception de l'échantillon, la référence de la peinture avec le nom du fabricant pour chaque couche, la couleur et l'intensité pour chaque couche (gris clair, rouge moyen...).

L'identification d'un échantillon de peinture automobile peut se faire en utilisant un ou plusieurs de ces critères.

Le logiciel KnowItAll

Le logiciel KnowItAll de la société Biorad est un logiciel permettant la recherche en base de données en utilisant une ou plusieurs techniques analytiques (spectrométrie infrarouge, spectrométrie Raman...) et l'utilisation de mots-clés présents dans des champs associés à chaque donnée analytique.

Chaque échantillon de peinture automobile est inscrit dans la base avec ses spectres infrarouges (un pour chaque couche de peinture) et les champs permettant l'identification de cet échantillon : couleur de la couche de peinture, couleur du véhicule, marque du véhicule, année de production, modèle de véhicule, usine de fabrication, type de couche de peinture, origine de l'échantillon, date de réception de l'échantillon.

Dans le cas de l'identification d'une peinture automobile, les recherches en base de données avec le logiciel KnowItAll sont effectuées en utilisant le spectre infrarouge de chacun des feuillets du système de peinture inconnu et une ou plusieurs des données associées (rendu couleur du système

de peintures, marque du véhicule...). Cette recherche multicritères permet ainsi d'affiner la sélection et, au final, dans les cas les plus propices, d'identifier la dénomination commerciale de la couleur du véhicule, sa marque, une partie de la gamme dans cette marque, voire un modèle.

Dans un proche avenir, l'identification d'un échantillon de peinture automobile pourra également être effectuée en utilisant la spectrométrie Raman. En effet, la création d'une base de données des peintures automobiles par spectrométrie Raman est actuellement en développement au sein du GEP. L'adjonction de cette seconde technique analytique permettra une identification plus précise et éventuellement plus rapide du véhicule.

Conclusion

La base de données EUCAP des peintures automobiles constitue un outil puissant qui peut apporter des renseignements importants dans le cadre d'enquêtes judiciaires. Du fait de la très grande diversité d'origine des échantillons de peintures automobiles, cette base ne peut être exhaustive que grâce à la collaboration, au niveau européen, des différents laboratoires de police scientifique.

Bibliographie

- [1] Rouessac F., Rouessac A., *Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes*, Dunod, **2000**.
- [2] Cady B., *Forensic examination of glass and paint: Analysis and interpretation*, Forensic Science Series, Taylor & Francis, Londres, **2001**.
- [3] Grandou P., Pastour P., *Peintures et vernis. Les constituants : liants, solvants, plastifiants, pigments, colorants, charges, adjuvants*, Hermann, **1966**.
- [4] ENFSI - EPG, *Manual of best practice for the forensic examination of paint. Appendix A. Infrared spectroscopy*, **2007**.
- [5] www.interieur.gouv.fr/sections/a_votre_service/statistiques/securite_routiere/bilans-comportement



Philippe Marion

est chef de la section Physique-Chimie du Laboratoire de Police Scientifique de Lille*.

* Institut National de Police Scientifique, Laboratoire de Police Scientifique de Lille, 7 bd Vauban, F-59000 Lille.
Courriel : philippe.marion@interieur.gouv.fr

**L'Union des professeurs de physique et de chimie
et la Société Chimique de France**
Un pont entre l'enseignement et la recherche

ADHÉREZ

**ABONNEZ-VOUS
AU BULLETIN**

**PARTICIPEZ
AU CONGRÈS**
Reims
23-26 octobre 2010

**ENVOYEZ
DES
ARTICLES**
lebup.secretaire@udppc.asso.fr

Siège social et courrier : 42, rue Saint-Jacques - CS 60504 - 75237 PARIS CEDEX 05
Le site de l'UdPPC (adhésion et abonnement à partir du site) : <http://www.udppc.asso.fr/>
Secrétariat administratif (adhésion et abonnement) :
Tél. / Fax : 01 40 46 83 80

Pour connaître nos activités,
le bulletin, le forum...
<http://www.udppc.asso.fr/>
secretariat.national@udppc.asso.fr

**CONSULTEZ
BUPDOC
SUR LA TOILE**
<http://udppc.asso.fr/bupdoc/index.php>

La spectrométrie à mobilité ionique pour détecter les stupéfiants et les explosifs

Christine Fuché et Julie Deseille

Résumé Aujourd'hui, dans le cadre de la lutte contre le trafic des stupéfiants, il est nécessaire d'établir aussi vite que possible si quelqu'un est impliqué sur la base des données fiables. Le coût peu onéreux de la technologie de la spectrométrie à mobilité ionique et la rapidité de l'analyse (moins d'une minute) permettent de multiplier les prélèvements et donc les preuves contre une personne suspectée de trafic de stupéfiants. Face aux résultats scientifiques, le suspect avoue plus rapidement son implication. De plus, la sécurité aéroportuaire nécessitant d'augmenter les moyens de contrôle et de protection des voyageurs, les appareils de spectrométrie à mobilité ionique viennent en complément dans l'inspection des bagages après le contrôle par rayons X pour la recherche d'explosifs.

Mots-clés Spectrométrie à mobilité ionique, détection, stupéfiants, explosifs.

Abstract **Ion mobility spectrometry: a tool to detect narcotics and explosives**
Today, in order to fight against the narcotics traffic networks, it is necessary to establish as fast as possible whether somebody is involved on the basis of reliable data. The inexpensive cost of the IMS technology and the quick results permit to multiply the number of proofs against the suspect. The person taken in for questioning confesses faster when faced to scientific results. More, the airport safety requiring to increase the means of control and protection of the travellers, the IMS devices come in complement for the inspection of luggage after control by X-rays for the research of explosives.

Keywords **Ion mobility spectrometry, detection, narcotics, explosives.**

La spectrométrie à mobilité ionique (ou « ion mobility spectrometry », IMS) connaît un essor depuis une dizaine d'années. Jusqu'alors, cette technique était très confidentielle et uniquement orientée pour la détection des toxiques chimiques. Elle permettait aux armées de contrôler les atmosphères dans les zones de combats. À ce jour, l'IMS reste encore un appareil privilégié dans ce domaine.

Dans les années 80, la technique est entrée dans le domaine public, ce qui a permis d'orienter la détection vers une nouvelle application : la détection des produits illicites, et en particulier celle des substances classées en stupéfiants.

L'utilisation de l'IMS au sein de la Police nationale

Les pratiques des individus s'adonnant au trafic de substances classées en stupéfiants ont changé. En effet, alors que des trafics notoires sont mis en évidence par les moyens habituels d'investigation, les quantités de produits saisis lors de perquisitions sont de plus en plus faibles. De ce fait, les services de police ont été amenés à utiliser de nouveaux moyens techniques en vue de mettre en évidence la manipulation de stupéfiants par les individus fortement soupçonnés et chez qui des produits stupéfiants ne sont pas trouvés.

Les prélèvements de surfaces diverses permettent par différentes techniques d'apporter la preuve analytique d'une manipulation, d'un stockage ou d'un transport de stupéfiants.

L'IMS est la technique la mieux adaptée à la recherche de traces de stupéfiants sur les surfaces. En effet, une analyse rapide, d'une durée de 20 secondes, permet l'identification immédiate sur site des traces en présence des personnes impliquées.



Le détecteur portable SABRE 4000 peut identifier plus de 40 explosifs, armes chimiques, produits toxiques et stupéfiants en moins de dix secondes. © Smith Detection.

Depuis 2000, le Centre technique de la sécurité intérieure (CTSI) s'est doté d'appareils portables d'analyse par IMS : le SABRE 2000, aujourd'hui remplacé par le MMTD, et le SABRE 4000 acquis en 2007. Ces deux appareils mis en mutualisation pour la Police nationale permettent non seulement de détecter les stupéfiants, mais aussi les explosifs.

Dans le cadre de la détection des explosifs, le CTSI travaille en étroite collaboration avec la Direction générale de l'aviation civile (DGAC) afin de sécuriser les sites aéroportuaires. À ce jour, et comme dans de nombreux aéroports internationaux, le contrôle des bagages est réalisé grâce au couplage des appareils à rayons X et des appareils d'IMS.

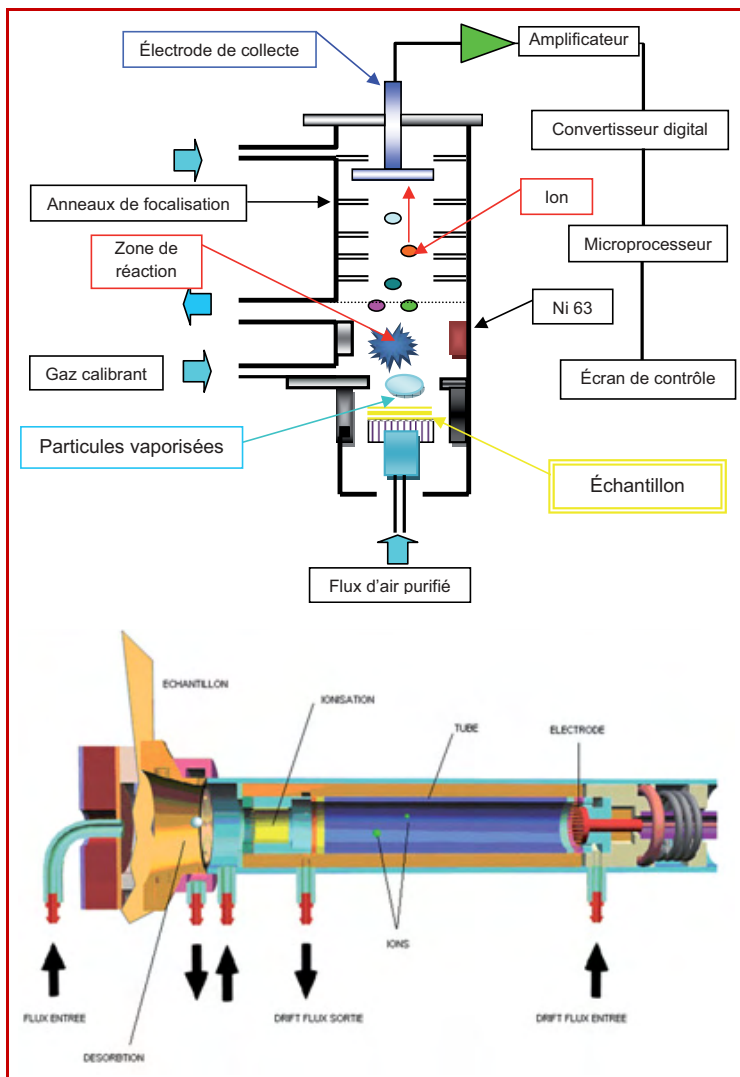


Figure 1 - Schéma et coupe d'un spectromètre à mobilité ionique portable.

La spectrométrie à mobilité ionique [1]

Définition

Le principe, la méthode ainsi que l'instrumentation sont fondés sur les caractéristiques d'une substance chimique ionisée à l'état gazeux placée dans un champ électrique (figure 1). Les ions atteignent une vitesse constante à travers le champ électrique appelée « vitesse de dérive » (v_d , en cm/sec) à la pression atmosphérique, sans gaz porteur particulier. La vitesse de propagation (v_d) des ions est proportionnelle à la puissance du champ électrique (E) selon l'équation $v_d = K E$, où K, le coefficient de proportionnalité, est défini comme étant le coefficient de mobilité des ions en $\text{cm}^2/\text{V.s}$.

Cependant, cette relation n'est valable que dans le cas d'un ensemble d'ions éjectés. Dans l'air à pression ambiante, l'éjection des ions de 14 à 500 uma atteint des vitesses de 1 à 10 m/sec dans un champ électrique de 150 à 300 V/cm, pour des températures comprises entre 25 et 250 °C.

Le coefficient réduit de mobilité ionique introduit les paramètres de température T, définie en Kelvin, et de pression P, définie en torr, selon l'équation :

$$K_o = K \cdot (273/T) \cdot (P/760)$$

Formation des ions

La zone de réaction comporte une source radioactive de Ni 63, émetteur β^- , dont les particules entrent en contact avec le gaz réactant générant ainsi des ions. La formation des ions est issue de la réaction chimique entre les molécules à l'état gazeux de l'analyte et des ions réactants sous forme de cluster, soit monomère, soit dimère.

À ce jour, le gaz réactant utilisé dans la technologie du SABRE 2000 et 4000 est la nicotinamide, ce qui permet de contrôler le transfert des protons pour la polarité positive et les réactions de cluster anionique.

Étude de la linéarité du signal

Dans le cadre de la recherche des produits stupéfiants, il est important de connaître la réponse de l'instrumentation en fonction de la quantité de poudre. Pour ce faire, des solutions de composés chimiques de concentration croissante sont analysées. L'expression des résultats est uniquement en nanogramme. Une quantité quantifiée d'une solution de concentration connue est déposée sur le papier collecteur. À la disparition du solvant, ce papier est introduit dans l'appareil. La droite de linéarité est particulièrement correcte pour les faibles quantités de produits analysés. En cas de saturation de l'appareil, le signal atteint une asymptote (figure 2).

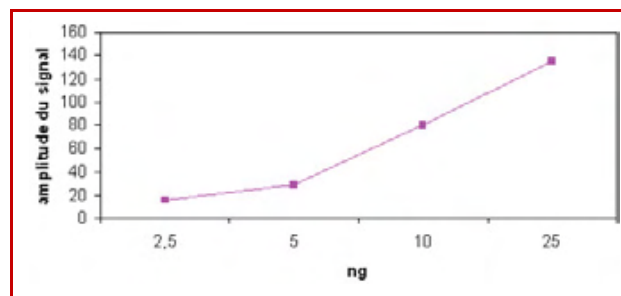


Figure 2 - Exemple de la réponse du tétrahydrocannabinol (THC).

Étude de la limite de détection

La limite de détection des produits illicites des appareils portables est régulièrement contrôlée. Des solutions de différents produits stupéfiants et d'explosifs sont préparées par dilutions successives à partir d'un standard certifié.

Une répétabilité sur cinq essais et une reproductibilité sur trois jours sont réalisées sur un ensemble de produits. Ainsi les limites de détections constructeurs sont a minima confirmées.

Nota : pour des raisons de confidentialité, il ne nous est pas permis de divulguer les résultats obtenus.

Cas des perquisitions sur sites

Les premières études de validation de la technique IMS ont été menées par des essais comparatifs de la technique de référence (GC/MS) et de l'IMS.

Lors de chaque perquisition, après découverte grâce à l'IMS d'un site ayant été en contact avec des stupéfiants, un double prélèvement de surface est réalisé avec un coton. Le coton est ensuite analysé après extraction par GC/MS. Durant toute une année, il nous a été permis de valider les

résultats ainsi obtenus par IMS et par GC/MS. L'ensemble de cette étude a été présenté lors d'une conférence à Interpol en 2001 [2].

Le prélèvement de surface par transfert de matière permet de récupérer les particules sur un support adapté en vue de leur détection par IMS. Les prélèvements sont réalisés en double. Cette technique présente plusieurs avantages : rapidité, nombre important de prélèvements, adaptée à tout type de surface.

Avant de procéder à une analyse, l'appareil est calibré avec une solution contenant du MDMA (3,4-méthylènedioxy-méthamphétamine, ecstasy), de la cocaïne et du THC (tétrahydrocannabinol) à des concentrations connues. Après la validation, l'analyse d'un blanc est toujours réalisée pour vérifier qu'il n'y a plus de particules en résidence dans l'analyseur. De même, la sensibilité et la linéarité de réponse sont régulièrement vérifiées.

Depuis plusieurs années, des procédures de calibration ainsi que des validations par la méthode de référence (GC/MS) nous permettent de rendre des résultats univoques dans les délais de garde à vue (*figure 3*).

Lorsqu'il y a plusieurs substances sur un prélèvement, deux cas peuvent se présenter :

- les substances sont en quantité équivalente : les deux vont être alors détectées ;
- une substance est en quantité très importante par rapport à l'autre : la première est détectée, l'autre pas.

Le second cas est actuellement fréquent du fait de la « pluridisciplinarité » des revendeurs de produits stupéfiants, en particulier pour la cocaïne et le cannabis.

Les rendements d'ionisation sont très diminués pour le THC qui est ainsi « masqué » par la cocaïne, seule celle-ci est en alarme. Lors d'une saturation du système par un stupéfiant, l'appareil bascule vers un cycle de nettoyage de l'appareil. À l'issue de ce cycle, le prélèvement est de nouveau analysé, la cocaïne plus thermosensible a été en partie évaporée, le signal du THC apparaît alors avec celui de la cocaïne (voir les deux plasmagrammes sur l'*annexe 1**).

Gestion de la base de données

Chaque constructeur fournit l'appareil avec une base de données de détection (Ko) des produits les plus classiquement rencontrés.

L'évolution de l'informatique et de l'électronique a permis non seulement de miniaturiser les appareils – en particulier de les rendre portables –, mais aussi de pouvoir détecter un plus grand nombre de composés chimiques à la condition

Tableau I - Composés chimiques pour le « mode stupéfiants » (classés par Ko décroissant).

Substance	Ko	Substance	Ko
éphédrine	2,4647	méthamphétamine	1,305
psilocybine	2,3922	OH méthylcellulose	1,3007
cathinone	2,1866	témazépam	1,2915
pipéridine PCP	2,0315	hydrocodone	1,2914
benzocaïne 2	1,9678	oxazépam	1,282
sucrose	1,8065	PCP	1,2682
aspirine	1,7337	morphine	1,2625
amphétamine	1,6725	morphine 2	1,2435
isosafrole	1,6725	bromazépam	1,236
THCCOOH	1,652	BRZ1	1,2315
méthamphétamine	1,6406	BRZ2	1,2207
benzoylecgonine 2	1,6252	lorazépam	1,2205
benzocaïne 1	1,5936	loraz2	1,2205
méthcathinone	1,5825	codéine	1,216
ecgonine	1,5504	chlorphéniramine	1,2135
antpyrine	1,5305	diazépam	1,2135
MDA	1,4985	benzoylecgonine 1	1,1836
Acide lysergique	1,4926	chlordiazépoxide	1,1815
EME	1,4825	oxycodone	1,1667
alprazolam 2	1,4751	cocaïne	1,16
hydromorphone	1,475	alprazolam 1	1,1484
MDMA	1,4699	alprazolam 2	1,1402
noscapine	1,4403	triazolam	1,1314
MDEA	1,4216	6 MAM	1,12
mescaline	1,4207	méthadone	1,1031
mescaline 2	1,4196	LSD	1,0865
MBDB	1,41	LSD 2	1,0655
manitol	1,41	THC	1,0454
kétamine	1,3728	héroïne	1,0433
HACHMAR 1	1,3612	opium	1,0393
HACHMAR 2	1,3177	opium 2	1,0285
HACHMAR 3	1,3088	opium 3	0,9832
prococaïne	1,3087	vitamine K1	0,8118

expresse que le produit possède une liaison NH pour le mode positif (stupéfiants) ou une liaison NO pour le mode négatif (explosifs). Un grand nombre de composés chimiques pour le « mode stupéfiants » sont présentés dans le *tableau I*.

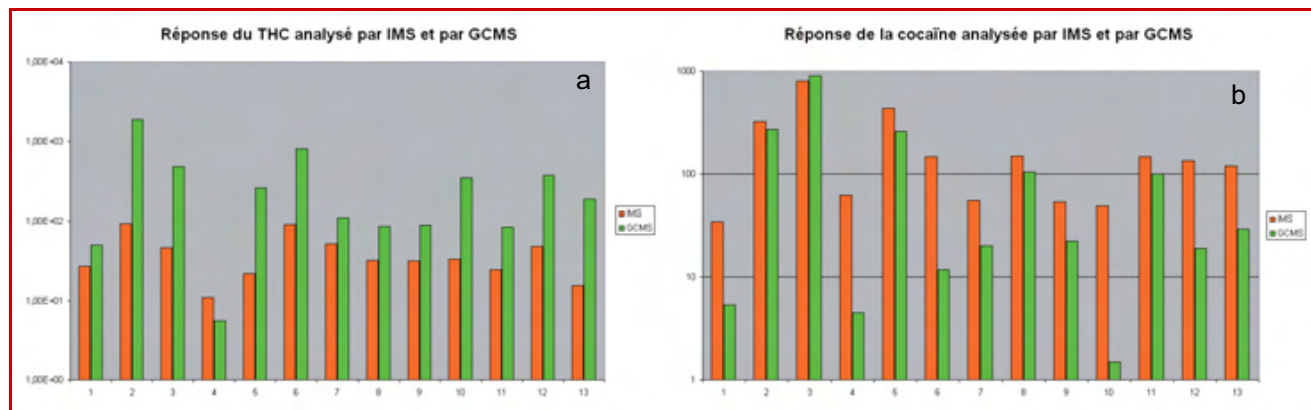


Figure 3 - Réponse du THC (a) et de la cocaïne (b) analysé par IMS et par GC/MS.

Intégration de nouvelles données dans la base

Rares sont les constructeurs qui ont intégré la détection du GHB (acide gamma hydroxy butyrique, communément appelé « drogue du viol ») parmi les composés identifiés. Il est donc indispensable de pouvoir modifier la base de données. Pour cela, un protocole de recherche et d'identification d'un produit est réalisé soit avec un produit standard certifié, soit à partir d'un échantillon provenant d'une saisie. Dans ce dernier cas, une analyse en GC/MS permet d'identifier le produit lorsque le chromatogramme ne présente qu'un seul pic. Une solution de GHB dans de l'éthanol est déposée sur un papier collecteur qui, après évaporation, est introduit dans l'IMS ; la présence d'un pic unique sur le plasmagramme permet de visualiser sa mobilité ionique, dont le coefficient est de 1,5575 (voir figure 4 et annexe 2°).

L'IMS va permettre aussi très rapidement de confirmer la présence d'une drogue. Le LSD est consommé sous forme de produit imprégné dans un papier de type buvard dont la forme est classiquement celle d'un timbre. Lors d'une perquisition, des timbres supposés contenir du LSD ont été saisis. Le plasmagramme obtenu présente un pic très important avec une mobilité réduite de 1,1085. Or le LSD a un K_o de 1,085. Une mobilité réduite de 1,1085 correspond à un composé chimique de masse comprise entre la méthadone (309 uma) dont le K_o est de 1,1031 et la 6-monoacéthylmorphine (327 uma) dont le K_o est de 1,1200 (annexe 3°).

L'analyse de confirmation par GC/MS permet la mise en évidence de chloroquine dont la masse atomique est de 319,87.

Analyses des explosifs

La recherche de produits explosifs n'implique pas les mêmes contraintes. Les appareils doivent être capables de détecter des traces de l'ordre du ppb, et même de l'ordre du ppt pour certains produits. Les tests de validations des IMS commercialisés sont axés non seulement sur les limites de détection sur différents types de surface (lisse ou rugueuse), mais aussi sur la sélectivité. En effet, si un appareil a un taux de fausses alarmes élevé, il n'est pas considéré comme fiable et ne sera donc pas validé, même si ses limites de détection sont très basses. En résumé, l'utilisation d'un appareil d'IMS pour la détection des explosifs est un compromis entre la sensibilité et sa sélectivité.

Avantages et inconvénients de l'utilisation des appareils d'IMS

Les avantages majeurs de l'utilisation de l'IMS au sein de la Police nationale est le faible coût d'analyse et la rapidité dans la délivrance des résultats. À ce jour, dans le cadre de la recherche de produits stupéfiants, il a été démontré que cette technologie est fiable. Preuve en est, l'utilisation d'IMS

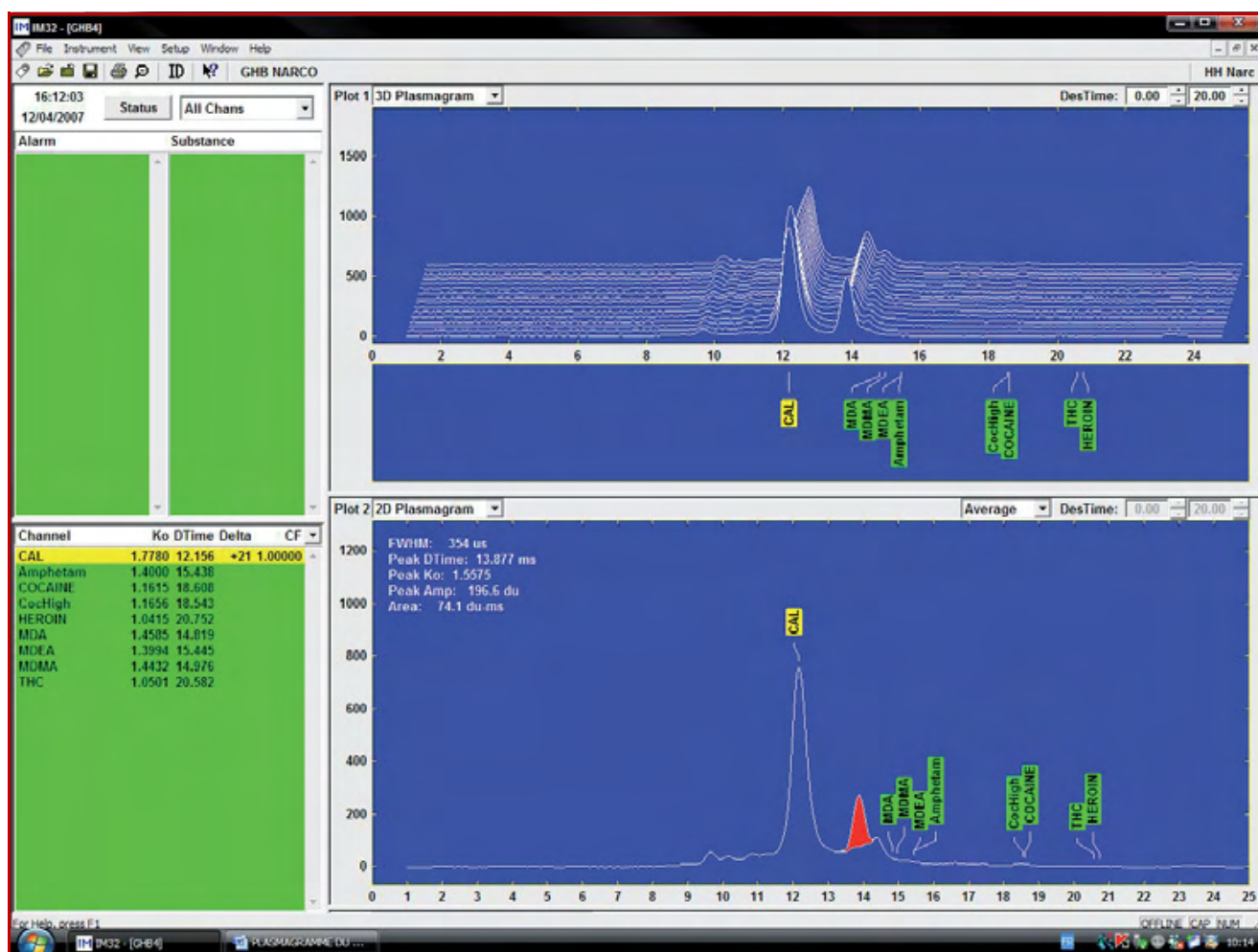


Figure 4 - Plasmagramme du GHB dans l'éthanol.

par l'IRCGN pour l'analyse toxicologique des poudres, comprimés, buvards, micropointes et liquides, a été accrédité COFRAC en octobre 2008. De plus, la portabilité des nouveaux appareils avec une autonomie de plus de 2 heures et leur robustesse en font de véritables outils d'investigation de terrain.

Cependant, l'un des inconvénients majeurs de cette technologie est la présence d'une source radioactive. Bien qu'elle soit de faible énergie (555 MBq) et de type scellée avec une émission β^- , une autorisation auprès de l'autorité de sûreté nucléaire est obligatoire. La gestion de l'appareil doit être sous la responsabilité d'une personne compétente en radioprotection. Les utilisateurs doivent donc être non seulement formés à la technique de l'IMS, mais aussi avoir des notions de radioprotection.

Conclusions

L'utilisation des deux SABRE 2000 et 4000 en vue de la recherche de traces de stupéfiants a nécessité une longue période de mise au point et de validation, du fait en particulier du faible nombre d'utilisateurs et de certaines particularités liées à cette technique.

La spectrométrie à mobilité ionique permet de confondre très efficacement des individus niant leur implication dans un trafic. En effet, les traces de stupéfiants mises en évidence sur les différents effets personnels sont autant de preuves à charge qui seront exploitées dans les meilleures conditions et délais par les enquêteurs.

Note et références

- * Les annexes sont téléchargeables librement en format pdf sur www.lactualitechimique.org via la page liée à l'article.
- [1] Eiceman G.A., Karpas Z., *Ion Mobility Spectrometry*, 2nd ed., CRC Press, 2005.
- [2] Fuche C., Gond A., Pèlerin L., Fichot C., 13th Interpol Forensic Science Symposium, Lyon, 16-19 oct. 2001.



C. Fuché

Christine Fuché est responsable du département Chimie et **Julie Deseille** stagiaire élève ingénieur au Centre technique de la sécurité intérieure (CTSI)*.

* Centre technique de la sécurité intérieure (CTSI), 168 rue de Versailles, F-78150 Le Chesnay.
Courriel : christine.fuche@interieur.gouv.fr

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Le site CultureSciences-Chimie est conçu pour assurer une formation scientifique de haut niveau, accessible à tout utilisateur, en particulier aux enseignants.

Ce site constitue un centre de ressources pour enseigner la chimie, en lien direct avec l'avancement des connaissances au sein des laboratoires de recherche.

Alors vite à vos souris !

Analyse de traces de gaz lacrymogènes provenant d'aérosols d'auto-défense

Bertrand Frère, Gilles Bernier, Frédéric Cottin, Aline Dalmas et Patrick Arpino

Résumé	Les enquêteurs sont parfois conduits à rechercher des traces de molécules lacrymogènes, telles que celles contenues dans les aérosols de défense personnelle communément disponibles dans le commerce. Leur présence, ou parfois leur absence, ont été des indices significatifs dans plusieurs enquêtes. Les récentes méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse, utilisant divers modes d'ionisation comme l'ionisation électronique (EI) ou l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) et des analyseurs de masses en tandem (MS/MS), apportent aujourd'hui les moyens pour déceler au laboratoire des traces de molécules lacrymogènes, notamment le 2-chlorobenzylidène malonitrile (CS) ou la capsaïcine et ses analogues issus d'extraits de piment de Cayenne ou d'un procédé de synthèse.
Mots-clés	Applications criminalistiques, agents anti-émeutes, gaz lacrymogènes, 2-chlorobenzylidène malonitrile (CS), capsaïcine, gaz poivrés, GC-EI/MS³, LC-APCI/MS/MS.
Abstract	Analysis of tear gases traces from self-defence devices In certain types of criminal investigation, it is sometimes necessary to search for traces of lachrymatory substances, such as those found in self-defence devices readily available in many retail outlets. The presence, or absence, of such substances may be important evidence and, as such, may have a significant impact on the progress of the investigation. Recently developed chromatographic methods combined with mass spectrometry using different modes of ionisation, including electron impact (EI), atmospheric pressure chemical ionisation (APCI) and tandem mass spectrometry analysers (MS/MS), are effective for detecting trace levels of lachrymatory molecules, including 2-chlorobenzylidene-malonitrile (CS), capsaicin and its analogues that have been synthesized or are present in oleoresin <i>Capsicum</i> extracts.
Keywords	Forensic applications, riot control agents, tear gases, 2-chlorobenzylidene-malonitrile (CS), oleoresin capsicum, pepper spray, GC-EI/MS³, LC-APCI/MS/MS.

Projeter un gaz visant à incommoder, éloigner ou détruire un agresseur est un réflexe vieux comme le monde ! Certaines plantes, lorsqu'elles sont froissées, émettent des aldéhydes ou des alcools en C₆ ; bien que les odeurs qu'ils engendrent soient agréables, ces composés volatils sont des bactéricides, des fongicides et des insecticides puissants. Ainsi, la bonne odeur des tomates mûres ou de l'herbe coupée provient de l'émission de ces composés volatils, qui sont toxiques vis-à-vis des prédateurs de ces plantes [1].

Dans le règne animal, les exemples sont innombrables : par exemple, certains mille-pattes peuvent dégager de l'acide cyanhydrique pour se défendre [2], le putois possède deux glandes de chaque côté de l'anus destinées à projeter jusqu'à une distance de 5 à 7 m un liquide malodorant composé d'un mélange de (E)-2-butène-1-thiol, de 3-méthyl-1-butanethiol, de 2-quinolinéméthanethiol [3] et de leurs thioacétates respectifs, une tactique efficace pour dissuader un prédateur de l'attaquer.

L'homme ne fit que suivre ces exemples lors de conflits armés, en mettant en œuvre divers agents chimiques pour produire des fumées irritantes, toxiques ou hypnotiques. Déjà en 431-404 av. J.-C., lors des guerres entre Athéniens et Spartiates, des composés chimiques constitués de bois imbibé de soufre et de poix étaient brûlés sous les murs des villes assiégées, afin de produire des fumées suffocantes. En 673, lors de la bataille de Constantine contre les Sarrasins, un produit chimique inflammable constitué de soufre, de

chaux vive, de poix, de résine et de pétrole, appelé « feu grec », est lancé vers l'ennemi ; ce même mélange est utilisé par les Sarrasins contre les Chrétiens pendant les Croisades. Aux États-Unis, lors du siège de Charleston au cours de la Guerre de Sécession, du bois saturé de soufre est brûlé sous les parapets entourant la cité, dans l'espoir que des vents favorables y entraînent d'immenses volutes de fumée suffocante afin d'en chasser les défenseurs.

Vers 1870 apparaît en Allemagne le premier gaz spécifiquement préparé à des fins lacrymogènes : la chloroacétophénone (CN) (tableau I). La Première Guerre mondiale pousse chacun des belligérants à rechercher de nouvelles molécules : dès le début, l'armée française possède un stock de grenades à main et à fusil, remplies d'éthylbromacétate au fort pouvoir lacrymogène. De leur côté, les Allemands synthétisent la diphenylchlorarsine dès 1913, puis pendant le conflit, le chimiste américain Roger Adams en propose un analogue plus puissant, la diphenylaminochlorarsine ou 10-dihydrophénarsazine (DM).

L'imagination des chimistes étant fertile, bien d'autres molécules susceptibles d'être dirigées vers un adversaire ont été développées par la suite et sont désormais regroupées en deux catégories : les *armes chimiques* et les *anti-émeutes*.

Les armes chimiques sont des agents chimiques de très grande toxicité (par exemple l'ypérite, le tabun, le sarin, le VX, etc.), régis par la Convention sur les armes chimiques signée à Paris en 1993 et entrée en vigueur en avril 1997. Ce

traité a donné une définition précise de la notion d'arme chimique, en a interdit la mise au point, la fabrication, le stockage et l'emploi, et demandé d'en détruire les stocks existants. C'est un sujet grave, qui n'est pas abordé dans cet article.

Les agents anti-émeutes visent à incommoder pour une courte période de temps des individus, les empêchant de poursuivre une action jugée répréhensible. On inclut dans cette catégorie les produits lacrymogènes, qui irritent les yeux ou provoquent des larmoiements, et les irritants respiratoires, qui agissent au niveau des poumons et peuvent provoquer des vomissements [4].

Ces molécules créent une douleur variable selon la concentration du produit, provoquant certaines incapacités, mais elles ne sont pas mortelles à faible dose. Des troubles plus graves peuvent se manifester dans des espaces clos où la durée d'exposition est plus grande et où les concentrations atteintes peuvent les rendre suffocants. Par ailleurs, certains sont formulés dans des solvants ou des excipients inflammables, ou bien se trouvent à proximité de locaux incendiés en raison des circonstances : des produits de dégradation plus toxiques que les précurseurs peuvent alors se former [5].

Principaux agents anti-émeutes

Les molécules de synthèse traditionnelles

Description

Vers la fin des années 1920, les Français sont les premiers à utiliser le CN pour disperser des troubles civils dans leurs colonies, et vers 1930, ce gaz est adopté par la presque totalité des organismes de maintien de l'ordre dans le monde. Cependant, sa toxicité amène le gouvernement des États-Unis à encourager dès 1923 la recherche d'agents chimiques au pouvoir irritant mais non létal, que la police pourrait utiliser avec succès. Cela conduit à la synthèse en 1928 de l'ortho-chlorobenzylidène malononitrile par Ben Corson et Roger Stoughton, qui le désignent par leurs initiales : CS.

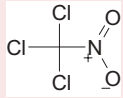
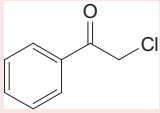
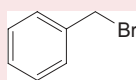
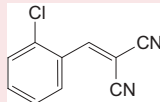
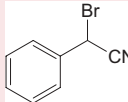
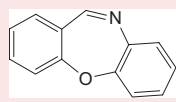
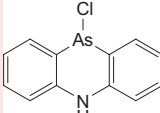
Bien que l'efficacité et la stabilité chimique du CN ne soient pas jugées totalement satisfaisantes, il continue néanmoins d'être utilisé jusqu'à la fin des années 1990, puis il est progressivement abandonné pour être remplacé par le CS, jugé moins toxique, mais aux propriétés incapacitantes et irritantes oculaires bien supérieures. Le CS est actuellement utilisé en tant qu'agent anti-émeute par les forces de l'ordre et les forces militaires et par des civils à des fins de protection personnelle.

Une dizaine d'autres molécules chimiques ont également été employées dans le passé comme substances lacrymogènes ou irritantes (tableau I), mais elles sont pour la plupart abandonnées en raison de leur trop grande toxicité – cas par exemple de la dibenzoxazépine (gaz CR).

Méthodes d'analyse et de caractérisation

Plusieurs méthodes, dont certaines très anciennes, ont été décrites pour séparer et caractériser cette catégorie de molécules. Toutes sont vaporisables dans les conditions classiques de la chromatographie en phase gazeuse, sauf la dibenzo-1-chloro-1,4-arsénine, dont il faut préalablement préparer un dérivé volatil. Leurs spectres de masse sous

Tableau I - Les principales molécules anti-émeutes de synthèse.

Nom	Structure	Formule élémentaire Masse monoisotopique (Da)
Trichloronitrométhane chloropicrine Gaz PS CAS 76-06-2		CCl ₃ NO ₂ 162,899
α-Chloroacétophénone Gaz CN CAS 532-27-4		C ₈ H ₇ ClO 154,019
Bromométhylbenzène Gaz CB CAS 100-39-0		C ₇ H ₇ Br 169,973
2-Chlorobenzal-malononitrile Gaz CS CAS 2698-41-1		C ₁₀ H ₅ ClN ₂ 188,014
α-bromobenzèneacétonitrile Gaz CA CAS 5798-79-8		C ₈ H ₆ BrN 194,968
Dibenz[b,f][1,4]oxazépine Gaz CR CAS 257-07-8		C ₁₃ H ₉ NO 195,068
Dibenzo-1-chloro-1,4-arsénine Adamsite Gaz DM CAS 578-94-9		C ₁₂ H ₉ AsClN 276,964

ionisation électronique sont caractéristiques et permettent de les identifier facilement. L'ensemble des données spectrales des CS et CN se trouve dans la littérature [6-7]. Leurs paramètres de rétention GC sur colonnes remplies [8] ou sur colonnes capillaires [9] ont été répertoriés, et leurs spectres EI se trouvent dans les bibliothèques classiques de spectres de masse. Des limites de détection autour de 100 pg ont été obtenues en couplage GC-MS/MS [10]. Les produits de dégradation thermiques du CS sont également détectables par couplage GC-MS [5].

Les dérivés poivrés

Description

Les gaz poivrés à base d'oléorésine de *Capsicum* (OC) constituent l'autre grande catégorie d'agents incapacitants temporaires, et leur usage a progressé au cours des dernières années. Les forces de l'ordre utilisent le CS ou le CN sur des groupes, et l'OC contre des individus.

L'oléorésine de *Capsicum* est un mélange naturel huileux obtenu par l'extraction de fruits mûrs et séchés de piments forts issus des plantes du genre *Capsicum*, tel le poivre de Cayenne. Parmi la centaine de capsaïcinoïdes présents dans l'huile extraite, les substances majoritaires sont habituellement la capsaïcine (70 %), la dihydrocapsaïcine (20 %), la norhydrocapsaïcine (7 %), l'homocapsaïcine et la monodihydrocapsaïcine (2 %) (tableau II).

Contrairement au CN et au CS qui sont principalement lacrymogènes, l'OC est un agent inflammatoire qui provoque un gonflement des muqueuses, faisant immédiatement tousser de façon incontrôlable et également fermer les yeux.



Les gaz poivrés sont fabriqués à partir de l'extraction de piments forts du genre *Capsicum*.

Pour cette dernière raison, l'OC et ses analogues sont souvent assimilés dans un même raccourci d'écriture comme « gaz lacrymogènes », même si leurs propriétés toxicologiques tendraient à les classer séparément.

Les propriétés irritantes des mélanges naturels extraits des piments dépendent de nombreux paramètres, notamment des variétés, de leur méthode de séchage, etc. Ceci peut influencer la qualité et l'efficacité de certains aérosols trouvés dans le commerce, dont certains ont pu ne pas rendre les services attendus !

Une formulation synthétique, dénommée PAVA ou capsaïcine synthétique, est également utilisée pour les activités de maintien de l'ordre, par exemple par la police suisse ou la police des transports britanniques, car elle est plus puissante et plus stable à la chaleur que le mélange naturel. Elle contient de la nonivamide, qui est l'amide vanilique de l'acide pélargonique (acide nonanoïque). Les civils peuvent se procurer des pistolets projetant des munitions à base de PAVA via des sites Internet spécialisés dans les équipements pour amateurs de « paint-ball ».

En plus d'études à des fins criminalistiques, en raison de leur usage comme agent anti-émeutes, les capsaïcinoïdes naturels ont fait l'objet de très nombreuses investigations analytiques dans d'autres domaines, par exemple dans les sciences agroalimentaires, en raison de leurs propriétés organoleptiques. Dans le domaine médical, les sensations d'échauffement cutané qu'ils induisent sont à l'origine de crèmes pour soulager des douleurs nerveuses périphériques, et même certains prurits (démangeaisons) violents. De manière détournée, cette propriété a été utilisée dans des cas de dopages de chevaux de compétition, le fort échauffement provoqué par ces substances incitant le cheval à sauter plus haut.

Méthodes d'analyse et de caractérisation

Bien que l'analyse des capsaïcinoïdes soit réalisable en chromatographie en

phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, ils peuvent être préalablement dérivés pour être séparés par chromatographie en phase gazeuse (GC), sous forme de dérivés méthyls [11], triméthylsilyls [12] ou pentafluorobenzoïls, afin de les détecter à bas niveau au moyen d'un détecteur à capture d'électrons [13].

La chromatographie liquide (HPLC) en phase inverse sur support de silice greffée C₈ ou C₁₈ appliquée aux mélanges de capsaïcinoïdes sépare les constituants majeurs avec suffisamment de sélectivité pour les identifier ensuite sans ambiguïtés [14], même dans le cas d'isomères, telles la nonivamide et la nordihydrocapsaïcine. Les dizaines de composés mineurs présents dans les mélanges naturels n'ont pas fait l'objet d'études criminalistiques approfondies, mais une étude agroalimentaire a montré l'intérêt d'ajouter des ions argent à la phase mobile pour mieux les séparer et les identifier [15]. Le couplage de la chromatographie liquide à la spectrométrie de masse est décrit soit sous ionisation electrospray en mode positif (LC-ESI⁺/MS) [16-18], soit sous ionisation chimique à pression atmosphérique en mode positif [19]. La détection sélective de transitions caractéristiques, entre les ions MH⁺ des différents capsaïcinoïdes pour former le même fragment à m/z = 137 conduit à des méthodes de détection et de dosages particulièrement sensibles [16].

Doit-on parler de « bombes de gaz lacrymogènes » ?

On ne devrait pas le faire, d'une part parce qu'elles n'explosent pas. D'autre part, à l'exception de la chloropirine et du gaz CB qui sont des huiles à température

Tableau II - Composés majeurs des mélanges naturels d'oléorésine de <i>Capsicum</i> . Des isomères mineurs sont également présents, se différenciant par les positions de la double liaison et/ou du groupement méthyl en ramification sur la chaîne principale. Seule la nonivamide est spécifiquement synthétisée pour le marché des aérosols anti-agression.		
Nom	Structure	Formule élémentaire Masse monoisotopique (Da)
Nonivamide PAVA Capsaïcine synthétique CAS 2444-46-4		C ₁₇ H ₂₇ NO ₃ 293,199
Nordihydrocapsaïcine CAS 28789-35-7		C ₁₇ H ₂₇ NO ₃ 293,199
Capsaïcine CAS 404-86-4		C ₁₈ H ₂₇ NO ₃ 305,199
Dihydrocapsaïcine Capsaïcine 2 CAS 19408-84-5		C ₁₈ H ₂₉ NO ₃ 307,215
Homocapsaïcine CAS 58493-48-4		C ₁₉ H ₂₉ NO ₃ 319,215
Homodihydrocapsaïcine CAS 279-06-5		C ₁₉ H ₃₁ NO ₃ 321,230

ambiante, tous les autres principes actifs entrant dans la composition du « gaz lacrymogène » sont en réalité solides à la température ambiante à laquelle ils doivent être utilisés. Ils sont projetés sous forme d'aérosol dans un gaz propulseur – souvent un mélange d'azote et de 2-butanone – ou de gel de particules d'un diamètre de l'ordre du micron [20]. Leur formulation inclut parfois des polyéthylènes glycols qui confèrent à l'aérosol une meilleure adhérence sur le destinataire du jet. En tout état de cause, on devrait parler de « générateurs d'aérosols lacrymogènes », mais les habitudes de langage seront difficiles à changer.

Pourquoi rechercher des traces de gaz lacrymogènes lors d'études forensiques ?

Depuis les années 1920, les agents anti-émeutes ont été utilisés régulièrement par les forces de l'ordre pour contenir des foules de manifestants, protéger des biens ou agir contre un forcené barricadé. Des systèmes explosifs relâchant des agents lacrymogènes sont également utilisés dans des dispositifs anti-intrusion dans des locaux protégés. Associés à la dispersion d'encres de maculage, ils sont utilisés aux États-Unis pour dissuader les agressions lors du transport de billets de banque [21]. Plus récemment, des civils se procurent des aérosols ou des pistolets tirant des projectiles lacrymogènes à des fins de protection personnelle ou comme répulsif contre les animaux (figure 1).



Figure 1 - Exemple d'aérosol anti-agression.

Des actes antisociaux agressifs à l'aide d'aérosols dans des transports urbains, des lieux publics, lors de vols de véhicules avec violence (en anglais « car jacking ») ont été signalés. Pour cette raison, les aérosols qui les contiennent sont classés parmi les armes de 6^e catégorie, au même titre que les armes blanches, dont l'acquisition et la détention par des personnes âgées de plus de 18 ans sont libres, mais dont le transport et l'emploi sont strictement réglementés. Leur usage au cours d'une agression constitue une circonstance pénale aggravante.

Il devient parfois important de mettre rapidement en évidence au cours d'une enquête des traces de substances initialement contenues dans des dispositifs lacrymogènes.

Le but est d'apporter la preuve de leur présence sur la peau ou les vêtements de victimes ou de suspects appréhendés, ou sur des lieux d'enquête (sol, vitre, mobilier, carrosserie...).

Ces molécules peuvent persister très longtemps après avoir été projetées sur une victime ; des auteurs américains ont ainsi pu retrouver dans des prélèvements la présence de capsaïcines ou de CS, respectivement jusqu'à 72 h ou une semaine après une agression, même dans le cas d'objets exposés ensuite au vent et à la pluie [22].

Parfois, c'est le résultat négatif qui constitue un élément d'enquête intéressant. Bien que l'absence de mise en évidence de molécules lacrymogènes sur les scellés ne permette pas d'affirmer qu'une telle substance n'ait pas été employée, une recherche négative peut amener une victime à revoir sa version des faits – par exemple lorsqu'une prétendue victime d'un « car jacking » par un agresseur ayant utilisé une batte de base-ball préalablement enduite de substance lacrymogène se révèle être l'auteur d'une tentative d'escroquerie à l'assurance, le véhicule ayant entre-temps été retrouvé, sans que des traces de molécules lacrymogènes puissent y être décelées. Telle autre prétendue victime d'une agression avec usage d'un aérosol d'auto-défense, suivie d'un viol, doit revoir par la suite sa version des faits lorsqu'aucune trace de molécules lacrymogènes ne peut être mise en évidence.

Protocole analytique mis au point à l'IRCGN

Ce protocole a pour objet de pouvoir fournir aux enquêteurs une réponse dans le temps de la garde à vue d'un suspect, qui est de 48 ou 72 heures. Il cible principalement la mise en évidence du CS et d'analogues de la capsaïcine qui sont les constituants habituellement présents dans les aérosols anti-agressions. Seule une formulation commerciale est connue pour contenir à la fois du CS et des capsaïcinoïdes, les autres contenant soit l'un, soit l'autre. Cependant, ni la GC/MS, ni la LC/MS prises séparément ne peuvent déceler l'ensemble des molécules lacrymogènes de ces dispositifs avec suffisamment de sensibilité. En conséquence, le protocole procède selon une méthode unique et rapide de prélèvement et d'extraction des échantillons conduisant à une solution éthanolique, qui est ensuite analysée en parallèle en GC/MS³ pour rechercher les traces de CS, et en LC/MS/MS pour celle de traces de capsaïcinoïdes.

Échantillonnage

Les supports « froids » et non absorbants, comme des vitres, un tableau de bord ou du mobilier, ou sur la peau de la victime ou du suspect sont échantillonnés à sec, par essuyage, au moyen d'écouvillons ou de compresses en coton. Dans le cas de vêtements ou d'accessoires (sacs à dos, sièges de voiture), on procède plutôt au moyen d'un aspirateur spécial destiné aux micro-prélèvements sur scène de crime (sa fente en amont du système d'aspiration est munie d'un filtre permettant de récupérer des fibres, poils et poussières). Les écouvillons, les compresses et les filtres sont extraits à l'éthanol, selon des protocoles sensiblement différents mais qui conduisent tous à une solution éthanolique, divisée ensuite de manière égale dans deux micro-fioles, l'une destinée à l'analyse GC/MS³, l'autre à l'analyse LC/MS/MS.

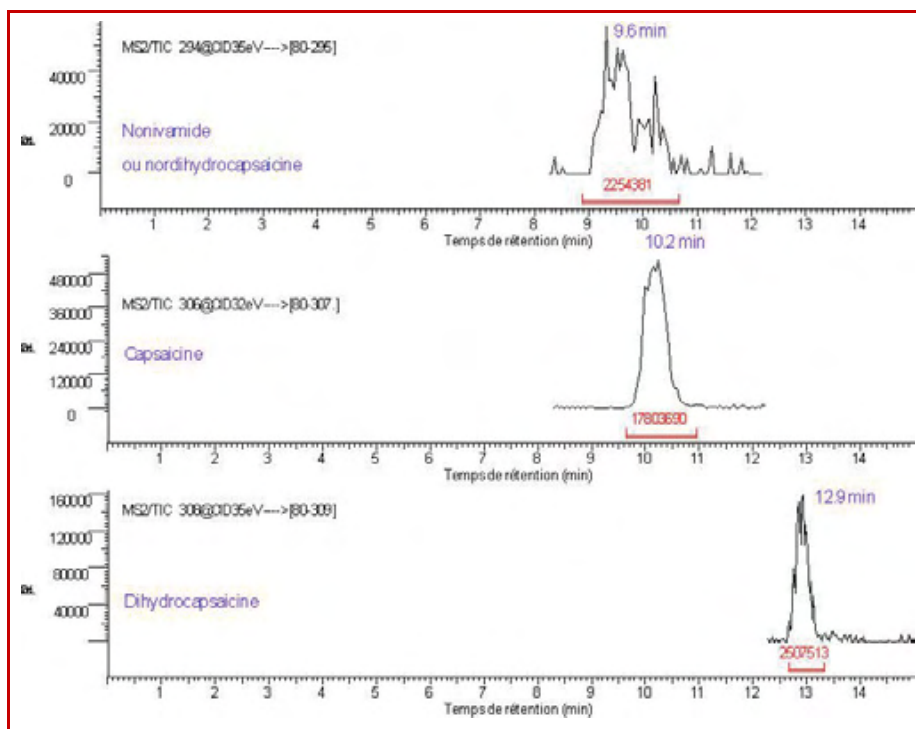


Figure 2 - Analyse LC/MS/MS d'un prélèvement sur le blouson de l'un des deux vigiles, révélant la présence de résidus d'un aérosol anti-agression à base d'extraits de piment de Cayenne.

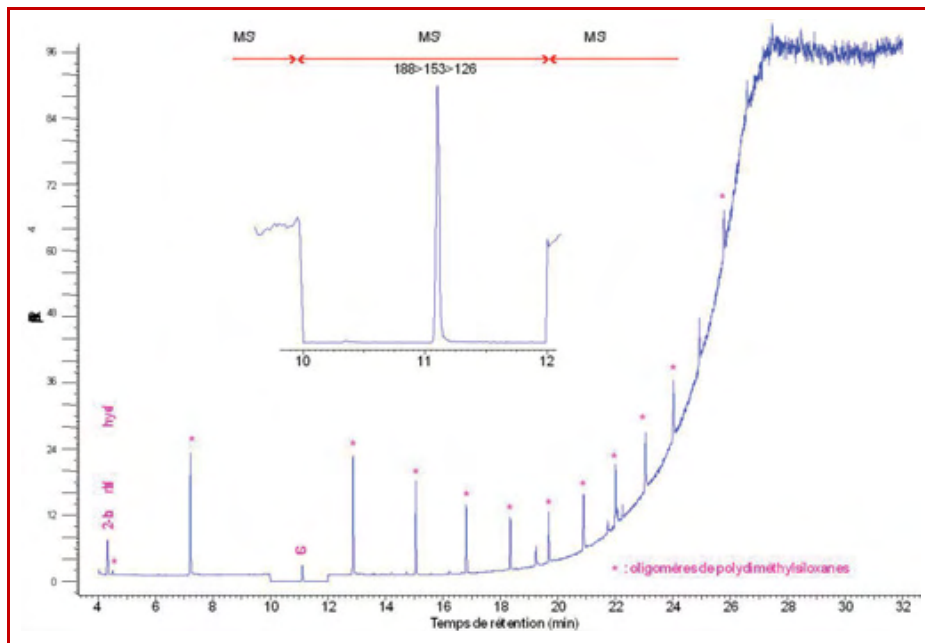


Figure 3 - Analyse GC/MS³ d'un prélèvement sur un sweat-shirt révélant la présence de CS.

Exemples de dossiers traités à l'IRCGN

À la suite d'une rixe sur la voie publique, un individu est victime d'un accident mortel. L'enquête établit qu'au cours d'une bagarre, deux vigiles d'une discothèque firent usage d'aérosols lacrymogènes à l'encontre de la victime qui, aveuglée et désorientée, tituba sur la route et fut happée par une voiture. Les deux auteurs potentiels se rejetèrent la responsabilité de l'usage de leurs aérosols lacrymogènes respectifs. Les enquêteurs saisirent les blousons de chacun des agents de sécurité pour les envoyer au laboratoire de l'IRCGN.

En prenant toutes les précautions pour qu'aucune pollution des échantillons ne puisse survenir, le premier blouson – constitué d'un tissu en fibres naturelles, qui génère toujours plus de particules que ceux en fibres synthétiques ou en cuir – est placé à plat sur une paillasse préalablement recouverte d'un drap d'examen et traité au moyen d'un aspirateur, notamment les parties hautes du vêtement, ainsi que les poches (préalablement retournées à l'extérieur). Le deuxième blouson, constitué d'un cuir lisse, est traité de la même façon. La victime fait également l'objet d'un prélèvement au cours de l'autopsie par le médecin légiste, au moyen d'écouvillons pour des frottis sur les yeux et la cornée. Les résultats de l'analyse LC/MS/MS montre sans ambiguïté la présence de capsaïcinoïdes sur l'un des blousons (figure 2) et sur la cornée de la victime.

Dans une autre affaire, une personne déclare avoir été agressée et aspergée d'un jet de gaz lacrymogène. Un prélèvement est effectué sur son sweat-shirt, selon le même protocole que décrit ci-dessus. L'analyse LC/MS/MS ne montre aucune présence de capsaïcine ou de l'un de ses analogues ; en revanche, l'analyse GC/MS³ montre d'infimes traces de gaz CS (figure 3). La molécule de CS, de masse $M = 188$ Da, se dissocie sous ionisation électronique selon plusieurs voies de dissociation, l'une d'entre elles étant l'élimination à partir de l'ion moléculaire M^+ d'un radical chlore pour donner un fragment de masse 153 Da qui, à son tour, se dissocie en éliminant une molécule d'acide cyanhydrique conduisant à un fragment de masse 126 Da. Dans les conditions mises en œuvre sur l'appareil GC/MS³ de l'IRCGN, le temps de rétention du CS est autour de 11 min. Le chromatogramme de la figure 3 est le tracé du courant ionique total en mode GC/MS¹ classique, sauf dans l'intervalle 10-12 min où n'est enregistré que la transition MS³ : m/z 188 > 153 > 126. Ce mode de détection extrêmement spécifique permet de révéler la présence de trace de CS. Les autres pics de la figure sont dus à des contaminants provenant de l'appareillage (pastille du vial injecté), à l'exception d'un pic de faible rétention, identifié au 2-chlorobenzaldéhyde par comparaison de son spectre EI avec celui d'un standard dans une bibliothèque de spectres de masse (bibliothèque Nist), une molécule connue pour résulter de la dégradation par hydrolyse du CS. L'analyse confirme ainsi la présence de CS sur le sweat-shirt examiné.

Conclusion

Dans les cas qui se présentent à l'IRCGN, c'est la présence ou l'absence des molécules ciblées qui constitue

l'élément d'enquête demandé par les enquêteurs, et non pas la quantité absolue, puisque ces molécules ne sont pas naturellement présentes dans l'environnement. Le protocole opératoire mis au point au laboratoire présente l'inconvénient de requérir l'usage de deux techniques d'analyse en spectrométrie de masse, et donc de deux appareils devant être mis en œuvre en parallèle, dans le même intervalle de temps, par exemple au cours d'une garde à vue. Il offre cependant l'avantage, au terme d'un processus d'extraction à la fois simple et rapide, de pouvoir cibler simultanément et avec des seuils de détection très bas, les constituants majeurs entrant dans la composition des aérosols lacrymogènes d'auto-défense.

Références

- [1] Douce R., Les plantes supérieures : divines et/ou diaboliques, *Les défis scientifiques du XXI^e siècle (17 mai 2005)*, Académie des sciences, Paris, 2005.
- [2] Cyanure d'hydrogène, *Wikipédia*, 2009.
- [3] Wood W.F., Sollers B.G., Dragoo G.A., Dragoo J.W., Volatile components in defensive spray of the hooked skunk, *Mephitis macroura*, *J. Chemical Ecology*, 2002, 28(9), p. 1865.
- [4] Olajos E.J., Salem H., Riot control agents: pharmacology, toxicology, biochemistry and chemistry, *J. Applied Toxicology*, 2001, 21(5), p. 355.
- [5] Kluchinsky T.A., Sheely M.V., Savage P.B., Smith P.A., Formation of 2-chlorobenzylidenemalononitrile (CS riot control agent) thermal degradation products at elevated temperatures, *J. Chromatogr. A*, 2002, 952, p. 205.
- [6] Ferslew K.E., Orcutt R.H., Hagardorn A.N., Spectral differentiation and gas chromatographic/mass spectrometric analysis of the lacrimators 2-chloroacetophenone and o-chlorobenzylidene malononitrile, *J. Forensic Sci.*, 1986, 31(2), p. 658.
- [7] Hassan S.S., Characterization of some gem-dinitrilo sneeze and tear gases by electron-impact induced fragmentation, *Mikrochim Acta*, 1975, p. 165.
- [8] Jane I., Wheals B.B., Chromatographic characterization of lachrymatory agents in tear gas aerosols, *J. Chromatogr.*, 1972, 70(1), p. 151.
- [9] Gandhe B.R., Malhotra R.C., Gutch P.K., Gas chromatographic retention indices of tear gases on capillary columns, *J. Chromatogr.*, 1989, 479(1), p. 165.
- [10] D'Agostino P.A., Provost L.R., Analysis of irritants by capillary column gas chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1995, 695(1), p. 65.
- [11] Krajewska A.M., Powers J.J., Gas chromatography of methyl derivatives of naturally occurring capsaicinoids, *J. Chromatogr. A*, 1987, 409, p. 223.
- [12] Iwai K., Suzuki T., Fujiwake H., Oka S., Simultaneous microdetermination of capsaicin and its four analogues by using high-performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr.*, 1979, 172, p. 303.
- [13] Krajewska A.M., Powers J.J., Pentafluorobenzoylation of capsaicinoids for gas chromatography with electron-capture detection, *J. Chromatogr. A*, 1988, 457, p. 279.
- [14] Krajewska A.M., Powers J.J., Isolation of naturally occurring capsaicinoids by reversed-phase low-pressure liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*, 1986, 367, p. 267.
- [15] Thompson R.Q., Phinney K.W., Sander L.C., Welch M.J., Reversed-phase liquid chromatography and argentation chromatography of the minor capsaicinoids, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, 381, p. 1432.
- [16] Reilly C.A., Crouch D.J., Yost G.S., Fatah A.A., Determination of capsaicin, dihydrocapsaicin, and nonivamide in self-defense weapons by liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2001, 912(2), p. 259.
- [17] Reilly C.A., Crouch D.J., Yost G.S., Fatah A.A., Determination of capsaicin, nonivamide, and dihydrocapsaicin in blood and tissue by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Anal. Toxicol.*, 2002, 26(6), p. 313.
- [18] Garcés-Claver A., Arnedo-Andrés M.S., Abadía J., Gil-Ortega R., Álvarez-Fernández A., Determination of capsaicin and dihydrocapsaicin in *Capsicum* fruits by liquid chromatography-electrospray/time-of-flight mass spectrometry, *J. Agric. Food Chem.*, 2006, 54(25), p. 9303.
- [19] Schweiggert U., Carle R., Schieber A., Characterization of major and minor capsaicinoids and related compounds in chili pods (*Capsicum frutescens* L.) by high-performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 2006, 557(1-2), p. 236.
- [20] Frère B., Bernier G., Les principes actifs lacrymogènes, *Rapport interne IRCGN*, département ECX, 2007.
- [21] Jagerdeo E., Leibowitz J.N., Schumacher L., Henningsen D.A., Lebeau M., Analysis of trace amount of bank dye and lachrymators from exploding bank devices by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. Sci.*, 2006, 44(2), p. 86.
- [22] Lewis K., Lewis R.J., An assessment of four solvents for the recovery of 2-chlorobenzylidenemalononitrile and capsaicins from "CS" and "Pepper" type lachrymator sprays, and an examination of their persistence on cotton fabric, *J. Forensic Sci.*, 2001, 46(2), p. 352.



B. Frère



G. Bernier



F. Cottin



A. Dalmas



P. Arpino

Bertrand Frère est chef du département Environnement-Incendies-Explosifs (ECX) de l'IRCGN*. **Gilles Bernier, Frédéric Cottin et Aline Dalmas** travaillent dans ce même département.

Patrick Arpino est ingénieur ENSCS (Strasbourg), ancien président de la division Chimie analytique de la SCF et membre du comité éditorial de *L'Actualité Chimique***.

* Département Environnement, Incendies et Explosifs (ECX), Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN), F-93111, Rosny-sous-Bois.

Courriels : bertrand.frere@gendarmerie.interieur.gouv.fr, gilles.bernier@gendarmerie.interieur.gouv.fr, frederic.cottin@gendarmerie.interieur.gouv.fr, aline.dalmas@gendarmerie.interieur.gouv.fr

** Laboratoire d'Électrochimie, chimie des interfaces et modélisation pour l'énergie, ENSCP, Chimie-ParisTech, UMR 7575 du CNRS, F-75231 Paris Cedex 05.

Courriel : patrick-arpino@chimie-paristech.fr

Les produits chimiques : comment passer de l'anxiété à la raison ?

Bernard Meunier

Depuis 1945, l'Europe est en paix et à l'abri des grandes épidémies. Seule la dislocation de la Yougoslavie entre 1990 et 1995 est venue rappeler que des hommes sont toujours prêts à reprendre les armes pour agrandir leur espace vital. Plus de soixante années sans guerre entre les grandes puissances européennes, c'est une période de paix inhabituellement longue dans l'histoire de l'Europe. Nous pourrions penser que les populations des vieilles nations se sentent heureuses et puissent vivre de manière sereine, à un moment où l'espérance de vie n'a jamais été aussi forte. Il n'en est rien, les sociétés modernes vivent dans l'anxiété et la consommation d'anxiolytiques dans un pays comme la France n'a jamais été aussi forte. De plus, selon la classification internationale des affections psychiatriques DSM-IV (« Diagnostic and statistical manual of mental disorders » de l'association psychiatrique américaine), plus de 30 % de la population des États-Unis seraient concernés par des troubles de l'anxiété [1] !

Il semble que le sentiment d'anxiété dans les pays développés n'ait jamais été aussi fort, et pourtant la vie y est bien meilleure actuellement qu'au cours de la première partie du XX^e siècle. Ceci nous met face à la définition de Freud décrivant l'anxiété de l'existence comme étant le traumatisme du non-être, c'est-à-dire la peur de mourir.

Les sociétés modernes sont devenues des sociétés de l'angoisse gérées sous la pression des minorités agissantes, les « *marchands de peurs* ». La science est maintenant au cœur des peurs modernes, contrairement au XIX^e siècle, époque de la confiance dans l'amélioration des conditions de vie avec l'essor des sciences. Le monde se mobilise autour de Pasteur pour créer un Institut dédié à la biologie et à la santé. En 1840 en Allemagne Liebig, publie un traité de chimie agricole qui devient l'ouvrage de référence en Europe pour l'amélioration des pratiques agricoles, conduisant à une augmentation des rendements des cultures vivrières. La synthèse de l'ammoniac avant la Première Guerre mondiale va permettre la production d'engrais chimiques et garantir l'Europe d'une autosuffisance alimentaire inconnue pendant les siècles précédents. L'illustration tirée du livre d'Abraham C. Morrison *Man in a Chemical World: The Service of Chemical Industry* publié en 1937 [2], montre combien le souvenir d'une agriculture sans engrais chimiques, peu productive, était présent à l'esprit moins de vingt ans après l'arrivée des premiers engrais de synthèse (figure 1).

Toutes les sciences sont devenues anxiogènes depuis 1945. La physique a été en première ligne avec l'utilisation militaire de l'énergie atomique. Il est certain que la course à l'armement atomique lors de la Guerre froide a été terrifiante pour tous les habitants de la planète. La puissance électrique fournie par les centrales nucléaires civiles est remise en cause par une partie importante des populations des pays développés. La catastrophe de Tchernobyl en avril 1986 a été un rappel dramatique de la nécessité d'intégrer les normes de sécurité les plus strictes dans la construction et l'utilisation des centrales nucléaires civiles, ce qui n'est pas le cas dans les pays où les débats publics sont interdits.



Figure 1 - Le chimiste relie l'agriculture et l'industrie dans une illustration parue dans le chapitre « Feeding Millions » du livre d'Abraham C. Morrison sur les apports de la chimie [2].

Dans le domaine de la physique, des peurs sont maintenant liées aux nanotechnologies. La très faible taille des objets, invisibles à l'œil, est source d'inquiétude. Les nanotubes de carbone seront-ils à l'origine de cancers du poumon comme cela a été le cas avec l'amiante ? Il est important de réfléchir à la sécurité des nanotechnologies, mais il n'est pas raisonnable de faire systématiquement un amalgame entre nanoparticules et amiante. L'oxyde de zinc contenu dans certaines nanoparticules n'est pas plus toxique que celui qui est présent dans les pâtes de dentifrices !

En moins de vingt ans, les réseaux de téléphonie mobile se sont mis en place dans plus de 150 pays. Nous sommes passés du fil téléphonique en cuivre à un réseau d'antennes relayant les ondes électromagnétiques de fréquences comprises entre 800 et 1 800 MHz d'un point à un autre. Le nombre d'utilisateurs dans le monde a dépassé le milliard et une faible incidence sur la santé humaine aurait été mise en évidence par le facteur d'échelle important d'utilisateurs. Qu'en est-il des populations vivant à proximité des antennes ? Un débat est maintenant lancé avec parfois une séparation entre les comités d'experts scientifiques et de représentants de la « société civile » pour assurer la sérénité des débats. Des charlatans, très actifs sur Internet, vendent maintenant des pendentifs « *comprenant un circuit de*

résonance (or 24 carats) et un anneau de cuivre afin d'amplifier le champ biomagnétique humain [...] le pendentif agit comme un diapason qui résonne avec la fréquence idéale à laquelle le champ d'énergie du corps devrait vibrer. »

Le nombre de décès sur les routes est en hausse, en rapport avec la multiplication des automobiles dans le monde, et le million de tués est maintenant dépassé ; pourtant, le débat sur les antennes des réseaux de téléphonie mobile semble prendre le dessus. La hiérarchisation des risques devient impossible : tout est dangereux ! Comment appréhender la notion de danger en évitant de se laisser envahir par l'émotionnel ? La frontière entre le rationnel et l'irrationnel semble s'estomper. Les médias sont largement responsables de la montée de l'anxiété dans les sociétés modernes. L'accent est mis sur le côté risque sans prendre en compte le rapport bénéfice/risque lié à toute activité humaine. Le dimanche 11 janvier 2009, un journal français titrait « 10 000 morts par an dans les hôpitaux du fait d'erreurs médicales ». Avec un tel titre, on se demande pourquoi les autorités de l'État ne ferment pas immédiatement les hôpitaux ! À aucun moment, l'article ne donne une analyse de ces décès et de ces erreurs. Les décès sont-ils dus à des prises de risques inconsidérées par le corps médical, ou bien à des pertes de compétence, ou à une mauvaise organisation des soins et des services ? Une fois de plus, la balance entre les risques et les bénéfices n'est pas prise en compte dans cet article. Heureusement, l'opinion publique a fait la part des choses et aucune baisse de fréquentation des hôpitaux n'a été observée après la parution de ce texte à sensation !

Les quelques points évoqués ci-dessus indiquent que la formation des journalistes est un point essentiel. L'approche factuelle de l'information, avec une documentation sérieuse, semble faire défaut dans la formation des élèves des écoles de journalisme en France. Tôt ou tard, il faudra bien poser la question de l'évaluation de ces écoles. Il ne serait pas raisonnable de laisser ce secteur de formation professionnelle hors de tout regard extérieur. La relecture des articles publiés, dans une langue de haut niveau, par Jean Jaurès avant 1914 dans un quotidien régional toulousain montre que ce journal est actuellement loin du niveau intellectuel de cette époque où le nombre de bacheliers était très faible (2 500 en 1913). La diminution constante du lectorat des quotidiens nationaux et régionaux n'est-elle pas en partie liée à une baisse de la qualité des articles ? La prolifération de nouveaux médias ne devrait pas être la seule réponse à cette question.

Les excès de la chimie

Au-delà de l'amplification actuelle des difficultés liées à chaque domaine industriel, il faut analyser les origines des excès de l'utilisation des produits chimiques qui est en grande partie à l'origine de la peur de la chimie. Ces excès sont dus à plusieurs facteurs :

- Une très forte demande de produits chimiques efficaces (engrais, insecticides, pesticides, détergents...) dans les pays à fort développement au cours des soixante dernières années. Cette forte augmentation de la production chimique a accompagné une amélioration sans précédent des conditions de vie dans les pays riches.
- La consommation massive de produits chimiques nous a mis face aux limites de la nature à éliminer les résidus chimiques. Depuis le début du développement des activités humaines, la gestion des déchets s'est en fait limitée au « laissez-faire », en s'en remettant à la capacité des milieux naturels (terres et mers) à éliminer les déchets grâce à l'action des micro-organismes et des végétaux (la production de CO₂ avec les feux de cheminées au XVIII^e siècle était largement

inférieure à la capacité des végétaux à transformer ce composé via la photosynthèse !).

- Dès lors que la production de produits chimiques devient massive et dépasse les limites de recyclage des milieux naturels, nous sommes dans une situation hors équilibre. La cinétique d'introduction de produits chimiques dans la nature dépasse largement la cinétique de transformation des micro-organismes (bactéries...). La pollution chimique est due à ce fort différentiel entre deux équations de cinétiques chimiques.
- Seule une approche scientifique permettra de contrôler la pollution chimique en continuant à assurer un accès au plus grand nombre (plus des 3/4 de la population mondiale ne consomme pas ou très peu de produits chimiques) à des produits chimiques biodégradables et ayant un impact minimal sur les milieux naturels. Il s'agit de mettre le curseur de la production chimique à une position adaptée aux besoins réels, position différente de 0 ou 100. Un exemple de l'utilisation nuancée d'un produit chimique, considéré comme l'archétype de l'insecticide peu biodégradable à bannir, est celui du DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophényl)éthane) ; ce composé chimique très faiblement soluble dans l'eau, peu biodégradable et s'accumulant dans les graisses des poissons et des mammifères, a été au cœur du livre de Rachel Carson, *Silent Spring*, publié en 1963. Cet insecticide puissant a largement été utilisé depuis la Seconde Guerre mondiale et sa production a atteint 80 000 tonnes dans les années 1960. Cible de nombreuses actions de groupes écologistes, il a été progressivement interdit dans de nombreux pays pour être définitivement banni lors d'une convention à Stockholm en 2001. Son interdiction en Afrique a conduit à une recrudescence rapide du paludisme dont le contrôle passe en grande partie par l'élimination des moustiques de type anophèles, vecteurs de la maladie. L'Organisation Mondiale de la Santé a obtenu dès 2002-2003 la réhabilitation de l'usage contrôlé et modéré de cet insecticide efficace dans le traitement des murs des habitations. Cette utilisation a été ensuite approuvée par l'ONU en février 2004. Une étude précise effectuée dans trois provinces d'Afrique du Sud proches de la frontière du Mozambique a clairement montré la multiplication par six en moins de quatre ans des cas de paludisme après l'interdiction du DDT dans ces régions en 1996 [3].

Comment gérer les excès de la chimie ?

Il est essentiel de consolider une approche scientifique dans la régulation de la consommation des produits chimiques. L'industrie chimique européenne est à la pointe de la « chimie verte ». Dès la conception de nouveaux produits, leur biodégradabilité, leur impact sur les écosystèmes et leur recyclage ou leur élimination sont pris en compte. La directive REACH de l'Union européenne a contribué à faire avancer les choses. Mais là aussi, il faut savoir garder raison et éviter la surenchère permanente sur la réglementation et les analyses de toxicologie, en allant systématiquement au-delà des éléments nécessaires à garantir la mise sur le marché de produits fiables à tout point de vue.

Les projets de réglementation doivent s'appuyer sur des bases scientifiques et non pas s'aligner sur des groupes très minoritaires refusant souvent une approche rationnelle des enjeux. Pour souligner ce point et à titre d'exemple, il est nécessaire de rappeler que l'excès de précaution dans l'utilisation d'insecticides peut conduire à des conséquences dramatiques pour le plus grand nombre. L'épidémie de chikungunya dans l'île de la Réunion en 2005-2006 a touché plus de 230 000 personnes, entraînant plus de 180 décès. Faute de médicaments efficaces, la lutte contre ce virus passe par la démoustication. Cette opération a été effectuée entre 1950 et 1980 avec du DDT, puis avec un organophosphoré,

le téméphos, ou un pyréthroïde, la deltaméthrine [4]. De nombreuses et longues discussions, avec le principe de précaution au cœur du débat, ont eu lieu sur le choix des insecticides pendant plusieurs mois, en laissant progresser la maladie. Devant l'augmentation très importante du nombre de décès et dix mois d'atermoiements, il a finalement été décidé de démoustiquer de manière efficace en utilisant plusieurs insecticides, ce qui a permis de mettre un terme à l'épidémie. Dans ces conditions, ne faut-il pas considérer que la référence abusive au principe de précaution, avec l'absence de décision des autorités ligotées par ce même principe, a contribué au décès de plus de 180 personnes, comme le soulignait Bernard Sillion dans un encadré du même article [4] ? Cet exemple doit être gardé en mémoire. L'Académie des sciences avait émis un avis défavorable sur l'inscription du principe de précaution dans la Constitution française pour éviter, entre autre, de paralyser les prises de décisions.

L'expansion économique s'est faite à marche forcée tout au long du XX^e siècle, sans prendre suffisamment en compte les impacts négatifs de cette croissance sur l'environnement. Il est maintenant nécessaire de mettre en place des productions industrielles respectueuses de l'environnement, y compris en chimie, en veillant à mettre les contraintes au niveau mondial, comme cela a été fait pour le bannissement des fréons (CFC : chlorofluorocarbones) impliqués dans la dégradation de la couche d'ozone stratosphérique (Protocole de Montréal en 1987), et non en limitant la production chimique sur une zone restreinte de la planète (l'Europe par exemple), et en poursuivant l'importation massive de produits manufacturés à partir de substances chimiques hors de tout contrôle anti-pollution. Une telle attitude ne permettrait pas une amélioration pour l'ensemble de la planète, mais conduirait seulement à une dégradation importante de l'emploi industriel dans une zone géographique déterminée. La lutte contre la pollution doit être globale. L'exportation des déchets chimiques ou des matériels électroniques déclassés vers les pays en cours de développement ou très peu développés n'est pas acceptable, ni moralement, ni écologiquement. Le traitement des déchets doit se faire sur les zones de consommation : chaque pays ou zone géographique traite ses déchets !

Ceci étant énoncé, il n'est pas inutile de rappeler que la peur des produits chimiques est souvent basée sur une description de certaines substances très éloignée des faits scientifiques et de la réalité. Trois produits chimiques bien connus vont servir d'illustrations : l'eau de Javel, la dioxine et le mercure.

L'eau de Javel

Les recherches de Claude Louis Berthollet pour découvrir un agent de blanchiment efficace des toiles de lin avant la fixation des teintures (autrement que par la méthode du blanchiment sur pré) vont conduire à la synthèse de l'hypochlorite de sodium (NaOCl) en 1777-1789 (pour un court commentaire sur l'histoire de l'eau de Javel, voir [5]). Ce composé, initialement fabriqué dans le village de Javelle au bord de la Seine en aval de Paris (le quai de Javel maintenant), s'est avéré être un agent de désinfection puissant, capable de détruire rapidement tous les micro-organismes pathogènes (bactéries et virus). Bien avant l'arrivée des sulfamides et des antibiotiques, ce produit chimique est devenu l'un des bras armés de l'hygiène pasteurienne vers la fin du XIX^e siècle. Son utilisation pour la désinfection des eaux, des locaux hospitaliers, des plaies, des instruments... est devenue universelle.

Puis peu à peu, le dégoût de l'odeur forte de l'eau de Javel dans un monde protégé des infections bactériennes

par les antibiotiques est devenu l'un des éléments qui a conduit à réduire son utilisation, puis à la bannir entre les années 1960 et 1990. Les sols des hôpitaux ne sont plus traités à l'eau de Javel, produit classé comme étant dangereux, pouvant être à l'origine de brûlures, de vapeurs toxiques, de la chloration des méthylcétones résiduelles des eaux potables, etc. En moins de trente ans, ce composé est devenu l'archétype du produit chimique dangereux. Pour les jeunes générations, très dépendantes des moteurs de recherche d'Internet pour s'informer, sa dangerosité est une évidence. Le moteur de recherche Google donne plus de 720 entrées pour « dangers de l'eau de Javel » et seulement deux pour « bienfaits de l'eau de Javel », dont une indication pour améliorer la conservation des fleurs coupées en ajoutant de quelques gouttes d'eau de Javel dans les vases !

L'eau de Javel reste cependant le meilleur moyen de conserver l'eau potable dans les canalisations de distribution en faisant que dès l'ouverture du robinet, l'eau soit effectivement potable. Dire que les propriétés désinfectantes de l'eau de Javel ont sauvé des millions de vies humaines depuis plus de cent cinquante ans devient simplement inaudible au début du XXI^e siècle !

La dioxine

Il s'agit en fait des dioxines : nous utiliserons le mot dioxine au sens générique pour couvrir l'ensemble des organochlorés de la famille des polychlorobiphényles. Les organochlorés aromatiques ont été utilisés comme insecticide (DDT, voir précédemment), et malheureusement de manière massive comme défoliants par les forces militaires américaines lors de la Guerre du Vietnam (« agent orange »). Les dioxines sont des sous-produits de la fabrication de ces composés et elles se forment également lors de la combustion de ces mêmes composés. Leur très faible biodégradabilité est un élément qui doit conduire à une stricte limitation de leur production.

Toutefois, il n'est pas raisonnable de classer les dioxines parmi les produits chimiques les plus dangereux pour l'espèce humaine alors que les faits expérimentaux ne soutiennent pas ces affirmations. Un rapport de l'Académie des sciences publié en 1994 (Éditions Lavoisier) indiquait en effet qu'aucun décès ne pouvait être attribué à la dioxine en France sur une période de cinquante ans. Récemment, la tentative d'empoisonnement d'un homme politique ukrainien n'a conduit qu'à des effets cutanés très visibles sur le visage (« chloracné »). Les effets toxiques de la dioxine sont attribués à un comportement de type promoteur hormonal, ce qui conduirait à des effets sur la reproduction et le développement, sans que ces effets différés puissent être parfaitement documentés car difficiles à démontrer. Il est raisonnable de mettre en avant des effets toxiques différés en indiquant que la documentation de ces effets est difficile, voir impossible.

Il est dommage que nombreuses de ces affirmations soient faites en dehors de toute validation par la communauté internationale et sortent du champ de la validation scientifique. L'explosion de Seveso en juillet 1976 a produit une dispersion de 4-5 kg de dioxine autour de cette usine appartenant à Icmesa-Givaudan. Le bilan de cette catastrophe sera fait lors du procès en 1983 : 193 personnes, soit 0,6 % de la population concernée, ont été victimes de chloracné et aucun décès n'a été déploré. La seule victime a été le dirigeant d'Icmesa-Givaudan, Paolo Paoletti, assassiné le 5 février 1980 à Monza, près de Milan, par un commando des Brigades rouges. Ce bilan est faible en proportion des traces laissées dans la population par les propos alarmistes immédiatement tenus après l'explosion qualifiée de « *plus grande*

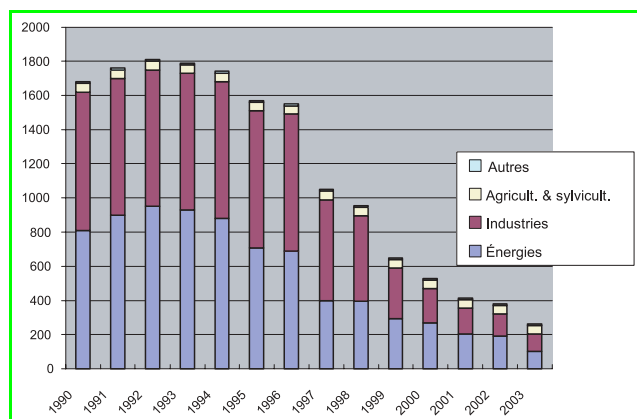


Figure 2 - Évolution des rejets de dioxines en France entre 1990 et 2003 (en g/an).

Source : Ministère de l'Environnement et du Développement durable.

catastrophe depuis Hiroshima ». Cela conduira à la mise en place de la réglementation dite « Seveso » pour les installations chimiques industrielles en Europe.

Cette explosion a été à l'origine d'une campagne très dure contre l'incinération des déchets urbains après leur triage. Cette attitude a conduit à favoriser leur enfouissement et à la mise en œuvre, par exemple, de travaux de recherche sur le recyclage des déchets hospitaliers contaminés (l'incinération de ces déchets n'est-elle pas la seule solution raisonnable ?). Qu'en est-il actuellement des rejets de dioxines ? Peut-on passer de l'anxiété à la raison à leur propos ? Des chiffres sont disponibles auprès du Ministère de l'Environnement et du Développement durable sur la période 1990-2003 (voir figure 2). Ils montrent que la totalité des rejets en France est passée de 1 680 à moins de 250 g/an en moins de quatorze ans. La plus forte réduction a été obtenue sur les méthodes de recyclage des aciers (de 205 à 0,1 g/an) ou de traitements des minerais de fer (de 298 à 36 g/an), puis sur les incinérations (de 15 à 0,5 g/an pour les déchets hospitaliers et de 1 090 à 255 g/an pour les incinérateurs d'ordures). Seule la production de dioxine liée aux feux de cheminées domestiques reste stable à près de 90 g/an. La combustion de la lignine avec les chlorures, deux composants du bois, produit de la dioxine d'origine « naturelle ». Il en est de même lors des incendies de forêts.

Dans le cas des dioxines, nous n'allons pas vers le pire : au contraire, la situation s'améliore et il est parfaitement raisonnable d'utiliser des incinérateurs (avec combustion des fumées) pour éliminer les ordures ménagères après avoir trié métaux, papiers et matières plastiques.

Le mercure

Le petit village de pêcheurs de Minamata au Japon est là pour nous rappeler que les sels de mercure rejetés dans la mer conduisent, après biotransformation, à des dérivés méthylés extrêmement toxiques (malformations dites « de Minamata »). Ce drame des années 1950-1960 a permis de mettre fin à la pratique du « rejets tout à la mer, le recyclage des déchets chimiques se fera naturellement » ! Ceci était en partie vrai lorsque les quantités de déchets rejetés étaient faibles, c'est-à-dire jusqu'au milieu du XIX^e siècle, mais irresponsable dès lors que les quantités de composés toxiques devenaient importantes.

Le bannissement des dérivés du mercure depuis une vingtaine d'années est une très bonne chose. Il est surprenant de constater que les nouvelles ampoules à basse consommation contiennent en moyenne 5 mg de mercure

par lampe, ce qui correspond à la remise en circulation à terme de plus de 500 kg de mercure à l'échelle de la France, sur la base de 500 millions d'ampoules. Le mercure serait-il moins toxique dès lors qu'il s'agit de réduire la consommation d'électricité des ampoules d'éclairage ? Le bilan écologique doit prendre en considération tous les éléments de fabrication d'un objet sans préjugé d'aucune sorte.

L'opinion publique perd confiance dans l'expertise scientifique

Le monde scientifique a beaucoup promis depuis qu'il fréquente les médias : la fin du cancer, le vaccin contre le sida, la civilisation de l'hydrogène pour rassurer sur les sources d'énergie après la fin du pétrole facile, etc. ! Ceci a contribué à la perte de confiance de l'opinion publique dans l'expertise scientifique depuis une vingtaine d'années. Les experts scientifiques doivent éviter deux écueils :

- « *L'expertise molle* », de type « langue de bois » qui ne gêne personne mais ne fait toutefois pas avancer le débat scientifique. C'est malheureusement une tendance forte ces derniers temps à une époque où les diverses autorités ou organismes de direction souhaitent s'abriter derrière le maximum de rapports avant de prendre, ou non, des décisions. Ne pas prendre de décisions devient pratique courante et permet aussi de se retrancher, en dernier ressort, derrière le principe de précaution, si cela s'avère nécessaire.
- « *La certitude absolue* ». Une opinion scientifique tient compte des connaissances établies à un moment donné et dans un contexte donné. Il est toujours possible d'être désavoué par une évolution rapide des connaissances dans un domaine très proche de celui de l'expert. Il est particulièrement difficile de prendre en compte tous les éléments, en particulier ceux qui ne sont pas disponibles au moment de la prise de décision. En 1943-1944, la faible biodégradabilité du DDT n'était pas un élément connu lors de sa mise en production massive, lorsque la lutte contre les moustiques, vecteurs du paludisme, était la seule manière efficace de faire reculer la maladie. La notion de *bénéfice* versus *risque* est très difficile à appréhender. Donner un avis négatif est la position la plus confortable à court terme.

De la relativité de l'expertise : cas de la toxicité comparée de deux produits chimiques !

Les expertises se font également dans un contexte social et dans un flux d'opinions qui influencent de manière très forte, à la fois l'expertise et la prise de décision.

À titre d'exercice, prenons deux composés chimiques A et B et quelques données expérimentales :

- les deux produits sont des liquides avec des solubilités différentes : A est peu soluble dans l'eau, par contre B est très soluble dans ce même milieu ;
- A et B sont tous les deux explosifs dans l'air, entre 1 et 7 volumes en % pour le premier et entre 3 et 15 volumes pour le second ;
- ces deux produits circulent par millions de litres chaque année en France ;
- la dose létale (DL₅₀) chez l'homme par voie orale est de 32 g/kg pour A et 2 g/kg pour B. Ce dernier est donc plus toxique ;
- A et B sont tous les deux classés comme produits cancérigènes.

Combien de morts sont liés chaque année à l'usage de ces deux composés ? Très peu ou pas de décès pour A dont l'usage est très réglementé. Entre 25 000 et 50 000 morts par

an pour le composé B en France (très forte consommation par voie orale, ce qui entraîne des maladies et des troubles du comportement). B est incontestablement beaucoup plus dangereux que A.

Que font les autorités ! Sur la base de ces faits expérimentaux, toute expertise raisonnable devrait conduire à l'interdiction immédiate de l'usage du produit chimique B sur le territoire national, en maintenant un usage contrôlé de A. Il n'en est rien ! Ces faits scientifiques se heurtent à la perception de l'opinion publique sur les risques de la vie quotidienne.

- **A est un solvant, l'hexane**, composant minoritaire de l'essence pour automobile, dont l'usage est contrôlé dans l'industrie chimique. Le volume d'utilisation en France est 3 400 t/an, soit environ 4,8 millions de litres par an.

- **B est l'éthanol !** C'est le composant essentiel des boissons alcoolisées. Bien que la consommation d'alcool en France soit en diminution, nous sommes encore à 9 litres d'alcool pur par an et par habitant ; soit environ 540 millions de litres/an, c'est-à-dire 100 fois plus que les volumes d'hexane mis en circulation chaque année sur le territoire national.

Tout le monde est pourtant d'accord pour considérer que l'hexane est un produit chimique, donc bien plus dangereux que l'alcool, un produit essentiellement d'origine naturel ! Personne n'oublie que l'homme maîtrise depuis plus de 6 000 ans les procédés de fermentation, à une échelle qui est maintenant très industrielle.

Pour conclure...

Un très bel exemple de décalage entre la réalité et la perception de la nocivité des produits par l'opinion publique est illustré par l'ampleur et les échos favorables donnés à « l'Appel de Paris » lancé en 2004 par Dominique Belpomme, cancérologue à l'hôpital G. Pompidou à Paris. Cette déclaration mettait en garde l'opinion publique sur les méfaits de la pollution chimique en argumentant sur l'augmentation des décès liés aux cancers, sans tenir compte de l'augmentation de la durée de vie et des causes réelles des différents cancers. Cette déclaration a été fortement médiatisée (journaux télévisés, radios, quotidiens, etc.) et avec l'appui de personnalités (dont quelques membres de l'Académie des sciences).

Le message « La situation sanitaire empire partout dans le monde » est celui entendu et attendu par beaucoup de personnes angoissées dans les pays développés. Il est heureusement faux et en décalage complet avec la réalité. Le nombre de personnes sur notre planète augmente de manière quasi exponentielle : 1,5 milliard d'habitants en 1900, 6 milliards en 2000 et bientôt 9 milliards en 2050. Cette augmentation est due à une natalité qui reste forte et à une espérance de vie qui augmente partout, et pas seulement dans les pays riches. C'est le cas du Swaziland, de l'Algérie, du Maroc, de l'Égypte, de la Libye, de la Jordanie, de l'Arabie Saoudite, du Yémen, de l'Iran, du Pakistan, du Bangladesh, du Cambodge, du Laos, du Vietnam, de l'Indonésie, de la Bolivie, du Salvador, du Honduras ou du Nicaragua, pour n'en citer que quelques-uns. Dans ces pays, l'espérance de vie a augmenté de six mois par année entre 1960 et 2000. Par contre, l'espérance de vie a diminué depuis vingt ans en Biélorussie, en Bulgarie, en Russie, en Roumanie, au Burundi, au Libéria, en Ouganda ou en Zambie. Ces différences ne sont pas liées à la pollution chimique, mais à des différences socio-économiques très dépendantes de la gouvernance de ces pays. Avec peu de moyens, mais avec une politique sanitaire stricte mettant en valeur les règles d'hygiène publique et des modes de vie respectueux de l'homme, il est possible d'augmenter l'espérance de vie dans de très nombreux pays.

Pour rappel, voici l'évolution de l'espérance de vie en France entre 1950 et 2005 (figure 3). L'âge légal de la retraite

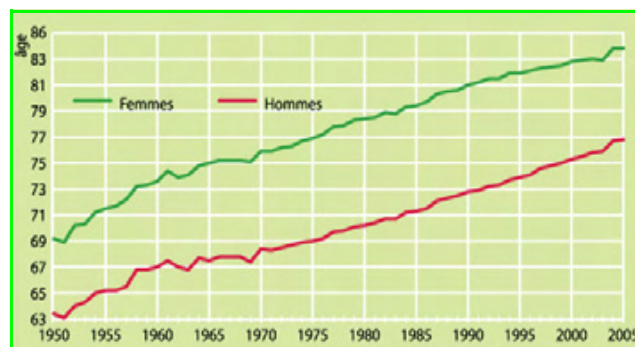


Figure 3 - Évolution de l'espérance de vie à la naissance en France entre 1950 et 2005.

pour les hommes en 1950 était de 65 ans, c'est-à-dire au-dessus de l'espérance de vie ! L'espérance de vie pour un homme est actuellement de 17 ans au-delà de l'âge de la retraite, ce qui change complètement les conditions pour la gestion des caisses de retraite.

Un travail important a été fait entre 2005 et 2007 par l'Académie des sciences, l'Académie de médecine et l'Agence internationale pour la recherche sur le cancer basée à Lyon sur les différentes causes de cancers. Ce rapport, établi sous la présidence de P. Boyle et M. Tubiana (directeur de l'Institut Gustave Roussy pendant de nombreuses années) a été édité par l'OMS en 2007 et est disponible sur le site de l'Académie des sciences [6]. Il ressort que la pollution chimique est impliquée dans 3 à 4 % des décès dus aux cancers, loin derrière le tabac, l'alcool, les infections, l'obésité, etc. Il est très regrettable que ce rapport n'est fait l'objet d'aucune couverture médiatique sérieuse. Il met en évidence que l'homme se met en danger lui-même avec une grande facilité et que l'activité de l'industrie chimique est pour très peu dans les causes de cancers dans les pays industrialisés. Mais cette information n'est pas « médiatiquement acceptable ».

Une autre étude, celle de l'AMA (American Medical Association), indique que les principales causes de décès aux États-Unis en 2000 étaient les suivantes : tabac (18,1 %), mauvaise alimentation et inactivité physique conduisant au surpoids (16,6 %), alcool (3,5 %), suivies des agents microbiens (nourriture avariée), des accidents d'automobiles, des armes à feu, des imprudences sexuelles et des drogues.

Il serait dommage que la peur de la chimie reste au niveau actuel, bien trop élevé par rapport à la réalité des faits, empêchant les habitants des pays développés de profiter avec sérénité des avantages, en termes de confort et de niveau de vie, procurés par une industrie chimique de plus en plus respectueuse de l'environnement et de l'avenir.

Références

- [1] Kessler R.C. et al., *Arch. Gen. Psychiatry*, **2005**, 62, p. 593.
- [2] Morrison A.C., *Man in a Chemical World: The Service of Chemical Industry*, Scribner's Sons, New York, **1937**.
- [3] Source : South African National Department of Health, **2007**.
- [4] Marcoux E., *L'Act. Chim.*, **2006**, 297, p. 9.
- [5] Pasdeloup M., Meunier B., *New J. Chem.*, **1989**, 13, p. 797.
- [6] www.academie-sciences.fr/publications/rapports/pdf/cancer_13_09_07.pdf



Bernard Meunier

est membre de l'Institut et président-directeur général de Palumed*.

* Palumed S.A., 3 rue de l'Industrie, F-31320 Castanet-Tolosan.
Courriel : b.meunier@palumed.fr
www.palumed.com

Quelle sera l'édition scientifique de demain ?

Point de vue de la maison d'édition EDP Sciences

Séverine Bléneau-Serdel

Dans les laboratoires de recherche publics, la vie quotidienne de tout chercheur est ponctuée par la publication des résultats de ses travaux. C'est en grande partie sur la qualité et la quantité de ces publications et sur le nombre de fois où elles sont citées que son travail est évalué.

Or en vingt ans, face au développement de nouvelles technologies et de nouveaux modèles économiques, le visage de l'édition scientifique a beaucoup changé. Et nous sommes loin d'avoir fini cette (r)évolution ! Face à ce constat, la maison d'édition EDP Sciences a réuni récemment un panel de scientifiques pour réfléchir ensemble à ce que pourrait être l'édition scientifique de 2015, confronter les visions, exposer des idées et des projets pour l'édition.

EDP Sciences : 90 ans d'édition

Sous l'impulsion de la Société Française de Physique, EDP Sciences voit le jour en 1920 pour reprendre la publication du *Journal de Physique*, créé en 1872, à l'occasion de sa fusion avec *Le Radium*, lui-même créé en 1904. Parmi ses fondateurs, on trouve d'illustres physiciens dont Marie Curie, Paul Langevin, Louis Lumière, ou encore Jean Perrin.

En 1980, la société s'ouvre à d'autres domaines de la physique, notamment l'astrophysique, et à la publication de livres. Puis une nouvelle étape est franchie en 1997 : elle dépasse les frontières de son domaine d'origine pour s'ouvrir à d'autres communautés scientifiques (chimie, mathématiques...). Ceci se traduit par un changement de nom : *Les Éditions de Physique* deviennent EDP Sciences pour *Édition Diffusion Presse Sciences*. C'est à ce moment que la Société Française de Chimie en devient actionnaire.

Actuellement, EDP Sciences est le premier éditeur scientifique international indépendant basé en France. Elle produit quelques 60 journaux scientifiques, soit environ 60 000 pages par an, une cinquantaine d'ouvrages (dont, rappelons-le, ceux de la collection *L'Actualité Chimique-Livres* !) et des sites Internet à dominante scientifique ou technique grâce au travail d'une soixantaine de personnes (dont de nombreux docteurs es sciences).

En 1995, elle a accéléré ses investissements dans l'informatique (environ 400 000 €/an) et a été l'un des premiers éditeurs à mettre une revue en ligne. Depuis, elle s'efforce d'élargir son offre de services, notamment avec la plate-forme « Web of Conferences » pour la mise en ligne et le référencement des manuscrits issus de congrès. Actuellement, elle tente de tracer les contours de ce que seront les publications scientifiques de demain pour pouvoir préparer l'avenir avec ses partenaires.

Les règles d'or pour rédiger...

- Lichtfouse E., *Rédiger pour être publié ! Conseils pratiques pour les scientifiques*, Springer, 2010.

- Pochet B., *La rédaction d'un article scientifique. Petit guide pratique adapté aux sciences appliquées et sciences de la vie à l'heure du libre accès*, Presses agronomiques de Gembloux, 2009 (www.pressesagro.be/catalogue/reference/91.html).

- Lebrun J.-L., *Guide pratique de rédaction scientifique. Comment écrire pour le lecteur scientifique international*, EDP Sciences, 2007.

Voir aussi : Hourcade J.-C., Laloë F., Spitz E., *Longévité de l'information numérique. Les données que nous voulons garder vont-elles s'effacer ?*, EDP Sciences, 2010.

De l'émergence à l'explosion de la publication électronique

Vingt ans après les débuts d'Internet dans le monde des laboratoires et de l'édition, il semble aujourd'hui acquis que la grande majorité de l'information scientifique sera publiée électroniquement. En effet, depuis 1995, l'usage des revues électroniques est devenu particulièrement intensif. Chez EDP Sciences par exemple, tous les journaux sont en version électronique et certains n'ont plus de version papier.

L'édition électronique a pour premier avantage de réduire les coûts de distribution et de fabrication : ils sont en effet très faibles par rapport à ceux d'une diffusion traditionnelle (impression, gestion de stocks, expédition, transport...). Mais surtout, les articles sont bien mieux diffusés et visibles, accessibles à un très grand nombre de chercheurs partout dans le monde, via une « bibliothèque virtuelle » et une recherche facilitée. On assiste à une véritable réorganisation de la diffusion et de l'accès à l'information scientifique poussée par l'évolution technologique et l'émergence de nouveaux modèles économiques, de pratiques de lecture diversifiées, ainsi que par l'importance accrue des citations et de l'évaluation des chercheurs.

Depuis le début de cette « révolution », le nombre d'abonnements a beaucoup baissé, en partie car ils sont devenus de plus en plus chers. Ceci met en danger l'économie de nombreuses revues techniquement dépassées. Les grands éditeurs ont profité de l'électronique pour renforcer la concentration du marché. Dans le même temps, se sont constituées les premières revues « open access » – accessibles gratuitement sur Internet – basées sur un nouveau modèle économique : ce sont les chercheurs, ou les laboratoires auxquels ils appartiennent, qui payent pour être publiés.

Grâce à tous les progrès technologiques, la rapidité de publication des résultats de recherche est sans commune mesure par rapport à il y a dix ans. D'autre part, Internet offre d'autres souplesses aux chercheurs, comme de pouvoir présenter un article à la communauté et d'enrichir cet article suite aux commentaires reçus avant de le soumettre à une revue ; cette pratique est courante en physique notamment. Et certains chercheurs alimentent même une page personnelle sur Facebook ou un blog présentant leurs travaux.

Chez EDP, différents modèles coexistent suivant les revues : « classique », « open access » (tous les articles en libre accès), « open access option » (dépend du choix de l'auteur qui paye s'il veut que son article soit en accès libre), archives payantes ou libres d'accès... 25 % des articles sont en accès libre aujourd'hui.

Repenser l'édition scientifique : le rôle de l'éditeur

La science ne progresse que par la mise en commun et l'échange des connaissances, principalement sous forme d'articles pour le moment. À l'heure actuelle, il est particulièrement facile de diffuser un article via un site web, un blog, un forum... ce qui peut évidemment entraîner certaines dérives. La généralisation de l'information électronique et le développement d'Internet ont permis un échange de données sans précédent réduisant parfois presque à néant les intermédiaires. Mais l'éditeur est là avant tout pour garantir à son lecteur qu'il lit un texte référencé, de qualité, bref pour « certifier » l'information disponible, gérer le flux. Son rôle est également de diffuser l'information au mieux, de bien la référencer dans les bases de données. Cependant, l'édition de demain semble s'orienter vers

autre chose que la stricte publication d'un pdf en ligne. Les contenus académiques pourraient être « enrichis », par la vidéo notamment ; on peut envisager par exemple de petits films de 3 min présentant les travaux, dans lesquels on pourrait s'arrêter pour avoir des informations écrites plus détaillées sur certains points.

Dans un environnement technique en évolution constante, où l'on tend vers de plus en plus de connectivité et de portabilité, est-il possible d'imaginer ce que sera l'édition scientifique en 2015, voire en 2020 ? Comment évoluent les habitudes des communautés scientifiques en matière de production et de consultation des documents électroniques ? Quels seront les supports de publication ? Quels modèles économiques vont se développer ? Quelle sera la place de l'éditeur au milieu du nouveau paysage qui se dessine ? Parmi le panel réuni par EDP, les avis divergent beaucoup et les voies ne semblent donc pas encore clairement tracées. Au final, le débat sur l'accès gratuit/payant semble masquer l'appréhension des éditeurs et des auteurs face à des enjeux

qu'ils maîtrisent mal, et cet accès libre devient un véritable enjeu politique [1].

Vu le développement actuel de l'édition scientifique et de la diffusion des savoirs, participer à la « nouvelle » organisation de l'accès à l'information scientifique est un véritable enjeu. EDP Sciences semble prendre ses marques pour rester bien placée dans la course. Dans les mois qui viennent, des postes d'éditeur spécifiques à chaque discipline seront créés. Leur mission : aller dans les laboratoires, dans les congrès, rencontrer les auteurs..., afin de communiquer au mieux avec le monde scientifique, évaluer ses attentes, et proposer de nouveaux projets pour s'adapter, voir anticiper les évolutions.

Séverine Bléneau-Serdel, rédactrice en chef adjointe

[1] Voir également l'éditorial de Paul Rigny paru dans le numéro de mai : « L'irrésistible ascension de la publication numérique ! ».

En bref – Recherche et développement

Connaître les peintures rupestres pour les préserver au mieux

Les peintures rupestres constituent à la fois une des premières manifestations de la création artistique et un témoignage des croyances et mythologies de l'humanité. Comme en témoignent les problèmes rencontrés en France à Lascaux, la conservation de ces peintures est délicate.

L'expérience acquise par le Laboratoire de Dynamique Interactions et Réactivité (LADIR) (CNRS/Université Paris 6) dans l'analyse d'œuvres « hors laboratoire », comme par exemple des vitraux de la Sainte-Chapelle, l'a conduit à s'associer avec l'Université de Pretoria et le Rock Art Research Institut de Johannesburg pour réaliser une campagne de mesures *in situ* de peintures rupestres San⁽¹⁾ (les plus récentes datent du siècle dernier, les plus anciennes de 30 000 à 77 000 ans). L'objectif était de montrer que l'on pouvait obtenir, par spectrométrie Raman, des informations non seulement sur les pigments utilisés mais aussi sur l'état de conservation des œuvres, malgré les difficultés d'accès (abris sous roche en haute montagne ou en pleine savane) et de mesure (surface rugueuse recouverte de dépôts, sol accidenté). Pour mener à bien ce travail, les chercheurs ont également travaillé avec Stephen Townley Bassett, artiste expérimentant les techniques de peinture des peuples San à partir d'informations recueillies auprès des derniers détenteurs de ce savoir (utilisation de coquilles d'œufs d'autruche, divers ocres, sang, graisses animales, venins de serpents, etc.).

Sur les deux sites de mesure sélectionnés⁽²⁾, une excitation laser verte (532 nm) des peintures a permis d'obtenir un nombre significatif de signaux Raman des pigments rouges de type ocre (hématite colorant en rouge, traces de rutile en accord avec l'usage d'ocre), et blancs (calcite résultant probablement du

traitement thermique de coquilles), mais aussi des dépôts recouvrant les peintures du fait des infiltrations d'eau au travers de la porosité du substrat gréseux ou de la présence d'activité biologique [1].

L'étude Raman, actuellement en cours au laboratoire, des peintures fabriquées par Stephen Bassett doit permettre, par comparaison avec les études menées sur le terrain, de tester l'efficacité de cette analyse non invasive par rapport à celles qui nécessitent des micro-prélèvements (absorption IR, spectroscopie de masse...). Plus précisément, un des objectifs est de voir si la technique d'analyse permet de détecter les adjuvants (graisse, salive, sang, extraits de plantes, blanc et jaune d'œuf, venins, résines naturelles, etc.) susceptibles d'avoir été utilisés, soit pour des raisons techniques (application, mouillabilité, accrochage...), soit pour des raisons culturelles (appropriation des animaux chassés, liens avec le sujet, animal, personnage ou créature mythologique, etc.). Les résultats permettront ainsi d'optimiser la technique pour de nouvelles campagnes de mesures non invasive *in situ*, en Afrique du Sud ou dans d'autres sites de peintures rupestres. Une équipe de CNRS Images accompagnait la mission et le film « **Peintures San en lumière** » réalisé par Luc Ronat est disponible en DVD*.

* <http://videotheque.cnrs.fr>

(1) Le peuple San ou Khoisan était autrefois appelé Bochimane (Bushman en anglais).

(2) Montagnes bordant le Lesotho (Giant's Castle, site du Patrimoine mondial de l'UNESCO en uKhahlamba-Drakensberg, KwaZulu-Natal) et Bush RSA BUF1 entre Jamestown et Queenstown, Province est du Cap.

[1] Tournié A., Prinsloo L.C., Paris C., Colomban P., Smith B., The first *in situ* Raman study of San rock art in South Africa: procedures and preliminary results, *J. Raman Spectroscopy*, publié en ligne le 6 mai 2010. doi : 10.1002/jrs.2682.

• Source : CNRS, 31 mai 2010.



Analyse sur site des pigments d'une peinture rupestre san. La lumière laser est injectée par une fibre optique dans la tête de mesure puis focalisée par un objectif de microscope sur la zone à analyser. Le même objectif de microscope recueille la lumière diffusée qui est filtrée dans la tête puis véhiculée par une seconde fibre vers le spectromètre Raman. Cette campagne d'analyses *in situ* de ces peintures réalisées par spectroscopie Raman est une première scientifique. Cette méthode d'analyse, non destructive, permet l'identification des composants des pigments. © CNRS Photothèque/RONAT Luc.



Le transport du matériel sur le terrain. Photo : Aurélie Tournié.

Pour en savoir plus et découvrir les autres actualités de l'Institut de chimie du CNRS, rendez-vous sur www.cnrs.fr/inc et voir page 118.

Modélisons au premier ordre, avant d'aller voir les détails...

Hervé This

Les sciences de l'aliment sont diverses, puisque les phénomènes qui s'observent entre le champ et l'assiette attirent tout aussi bien des analyses chimiques, physiques, biologiques... qu'historiques, anthropologiques, sociologiques... Pour cette chimie, qui est objet de passion pour tous les lecteurs de *L'Actualité Chimique*, seuls comptent toutefois les réarrangements atomiques qui ont lieu lors des transformations des aliments, que ces transformations – que nous devons nommer « culinaires » – soient mises en œuvre dans les foyers ou dans les usines (puisque, en réalité, ce sont les mêmes).

Nous sommes bien d'accord que la chimie est une science des transformations, plutôt qu'une collection de papillons morts, que seraient les molécules ou les autres assemblages atomiques sans leur réactivité. De même pour la gastronomie moléculaire : ce sont bien les transformations qui comptent, plutôt que les « aliments » eux-mêmes, sans compter que la carotte dans le champ n'est chimiquement pas composée comme la julienne de carotte, en raison précisément des modifications moléculaires qui ont eu lieu lors du passage de la carotte dans le champ à la julienne de carottes dans sa sauce vinaigrette.

Toutefois, qui veut explorer les transformations culinaires doit aussi suivre une série d'états, caractérisés chacun par une composition chimique. La « modélisation » des aliments aux divers stades de leur préparation n'est donc pas indue, et, mieux encore, elle est indispensable pour comprendre les transformations. Ne nous étonnons donc pas si l'analyse chimique est une composante notable de la gastronomie moléculaire, mais, surtout, essayons d'examiner ici comment modéliser les principaux « aliments » lorsqu'ils sont « traités thermiquement » (c'est-à-dire cuits !).

Composition et ordres de grandeur

Classiquement, la chimie des aliments s'est préoccupée de leur composition, puisque c'est une forme de modélisation. Il existe d'ailleurs des tables, bien colligées, qui entrent dans les détails de cette composition, mais en réalité, les détails nous égarent. Le monde vivant, d'où proviennent les ingrédients que sont les viandes, poissons, fruits, légumes... c'est-à-dire essentiellement des tissus végétaux ou animaux, a bénéficié de tant de temps d'évolution qu'il a eu la possibilité de s'embellir d'une foule de composés présents en quantités très variées dans les tissus. La seule issue, pour une telle description, est donc d'examiner les choses aux quelques premiers ordres.

Toutefois, ce ne serait pas faire œuvre de science très moderne que de constater que les aliments sont faits majoritairement d'eau, puis de protéines/peptides/acides aminés, « lipides » (triglycérides, phospholipides...), de saccharides (divers degrés de polymérisation, de ramification...), avant de contenir également des classes moléculaires variées, telles que composés phénoliques, sels minéraux... D'autant que ce



Vive la chimie !

« premier ordre » de description chimique n'a rien à voir avec le « premier ordre gustatif » : l'eau est insipide, tout comme les protéines ou les polysaccharides à longue chaîne (pensons à la cellulose, à l'amidon...), et de ce point de vue gustatif, ce sont parfois des molécules en petites concentrations qui sont importantes, et qui doivent donc être énumérées par ordre d'importance gustative. Plus généralement, on a intérêt à bien identifier que les aliments sont des systèmes « bioactifs », en ce sens qu'ils peuvent libérer des molécules susceptibles d'agir sur nos sens et notre physiologie en se liant à des récepteurs... de sorte qu'il existe autant d'ordres successifs de bioactivité que de type de récepteurs.

Par exemple, si l'eau est le composé majoritaire d'un jus de citron (premier ordre en termes de composition), c'est l'acide citrique (acide 3-carboxy-3-hydroxypentanedioïque) qui devient le composé principal du point de vue sapictif (les saveurs, perçues par les cellules réceptrices des papilles fautivement nommées gustatives, et qu'il vaudrait mieux qualifier de sapictives). Au premier ordre olfactif maintenant, l'eau et l'acide citrique sont détrônés par le limonène (1-méthyl-4-prop-1-èn-2-yl-cyclohexène) par exemple.

Le chimiste ne se satisfait pas de cette amélioration, car pourquoi la consistance échapperait-elle à l'analyse ? Pour cette caractéristique, hélas trop souvent confondue avec la texture, l'analyse en termes de clés et de serrures de l'olfaction ou de la sapiction est sans objet, car les capteurs sont d'une autre nature.

Examinons d'abord pourquoi la consistance n'est pas la texture... en plongeant dans une piscine : quand le saut est bien fait, l'eau s'écarte raisonnablement devant le plongeur, qui s'enfonce dans l'onde sans bruit ; en revanche, quand il y a un « plat », l'eau n'a pas la possibilité de migrer assez vite devant le corps, et un gros bruit se fait entendre, tandis que l'eau, pourtant liquide, semble dure comme du béton. Dans le premier cas, la texture de l'eau est liquide, pourrait-on dire, et dans le second, elle est quasi solide. De même, un carré de chocolat a une consistance... de carré de chocolat,

laquelle dépend de la microstructure ; en revanche, la texture est fondante quand on suce le carré, et croquante quand on le croque. Généralisons : la consistance, c'est en gros la microstructure, alors que la texture, c'est son appréciation, laquelle dépend de la façon dont on appréhende l'objet.

Reste que les aliments ont une microstructure, et que, en tant que physico-chimiste, je ne vois pas de raison pour laquelle cette caractéristique reviendrait dans l'escarcelle de la physique : le comportement des matériaux que sont les aliments résulte d'arrangements moléculaires et atomiques, et, mieux encore, c'est sans doute un parti pris de la physico-chimie que de penser que les phénomènes s'interprètent d'abord en termes moléculaires. Là encore, une modélisation s'impose.

Tissus végétaux

Nous avons maintenant les trois idées clés qui nous permettent d'appréhender les aliments, de les modéliser : la microstructure, les ordres de grandeur, les types de bioactivité. Examinons ici les modélisations des systèmes les plus courants de notre alimentation : les tissus végétaux (fruits, légumes) et les tissus animaux ; promis, dans un texte suivant, nous considérerons la grande question des sauces.

Commençons par les tissus végétaux et les modifications de consistance. Que la plante concernée soit la carotte (*Daucus carotta* L.), l'oignon (*Allium cepa* L.), le haricot vert (*Phaseolus vulgaris* L.), etc., le tissu est le plus souvent composé de cellules rendues jointives par les parois cellulaires. En termes chimiques, il s'agit donc d'un gel, formellement, puisque le cytosol est essentiellement composé d'eau, et il n'est pas inutile pour notre propos (comprendre les phénomènes qui ont lieu lors des « cuissons ») de savoir que les cellules sont peu modifiées structurellement quand on chauffe des tissus végétaux à des températures qui ne dépassent pas la température d'ébullition de l'eau. Dit différemment, les cellules de carotte (plus exactement de racines de carotte) sont intactes quand on prépare une purée de carotte.

Pourquoi la purée de carotte n'a-t-elle alors plus la consistance de la carotte ? Parce que les cellules qui étaient maintenues jointives ont été séparées mécaniquement. Comment ont-elles pu l'être ? C'est le ciment intercellulaire qui a été modifié par le traitement thermique. Rappelons en effet que dans les tissus végétaux, les cellules, limitées par une membrane (double couche phospholipidique, avec une foule de protéines insérées, notamment, dans la double couche), sont jointoyées par le béton qu'est la paroi cellulaire. Dans ce béton, il y a une charge, inerte, à savoir les molécules de cellulose et d'hémicelluloses, très stables au point qu'un chauffage de coton hydrophile dans l'huile ne produit pas de « bisque », contrairement au chauffage de la chitine d'une carapace de crustacé. En revanche, le ciment que sont les pectines, polysaccharides évoqués dans un texte ancien consacré à la confiture [1], est dégradé : les molécules de pectines subissent une hydrolyse nommée élimination bêta, qui libère de l'acide galacturonique et divers constituants oligosaccharidiques.

Bien sûr, cette réaction n'est pas la seule à se produire, et l'on suppose à juste titre que bien d'autres phénomènes ont lieu. Par exemple, les enzymes sont dénaturées, tout comme les autres protéines ; ou encore, les autres polysaccharides sont hydrolysés, comme l'amidon, qui libère des molécules de glucose... D'ailleurs, cette évocation doit nous conduire à prendre en compte le temps de traitement thermique : avant que l'amidon ne soit hydrolysé, il est

« empesé », ses constituants amylosiques se dissolvant dans le milieu aqueux environnant tandis que des molécules d'eau s'introduisent entre les molécules d'amylopectine (les deux types de composés, amylopectine et amylose, sont respectivement des polymères ramifiés et linéaires du glucose, avec des liaisons alpha 1-4 pour la chaîne principale, et des branchements 1-6).

Et la température compte également : quand l'environnement du tissu végétal est à plus de 100 °C, l'eau de la surface du tissu est rapidement éliminée, formant une « croûte » composée des molécules non évaporables du tissu. À ce sujet, il n'est pas inutile de rappeler que la forte chaleur latente de l'eau (2 257 kJ/kg) « protège » l'intérieur du tissu végétal contre l'échauffement. Pour un soufflé cuit dans un four à 180 °C, l'épaisseur de croûte n'est que de quelques millimètres après plusieurs dizaines de minutes de cuisson. De même, le pain a une croûte de quelques millimètres d'épaisseur seulement, alors que la durée de cuisson, à des températures qui atteignent 250 °C, avoisine une heure.

Voilà pour le premier ordre des consistances. Pour l'aspect visuel, il en va très différemment. Les tissus végétaux verts, tout d'abord, prennent une teinte qui évolue, en raison des modifications des divers pigments. N'oublions pas que dans un légume vert, la couleur est due à la fois aux chlorophylles (a, a', b, b'), lesquelles ne sont pas « vertes » mais de teintes comprises entre le jaune et le bleu, et aux caroténoïdes que sont les carotènes, les xanthophylles... sans oublier les composés phénoliques parfois présents (on connaît des haricots verts violets !). Lors du traitement thermique, les chlorophylles peuvent perdre leur ion magnésium central pour se transformer en phéophytines de couleur vert olive tirant sur le brun, mais selon les conditions, les caroténoïdes peuvent aussi se transformer (n'oublions pas leurs merveilleuses liaisons doubles conjuguées). Les polyphénols, exposés à des milieux d'acidités variées, ou encore en présence d'ions métalliques, peuvent changer de couleur.

Et pour l'ordre olfactif ? Et pour l'ordre sapictif ? Là encore, bien des possibilités existent, de la libération d'hydrogène sulfuré par les protéines à cystéine, par exemple, en passant par mille possibilités qui font les particularités des divers végétaux (pensons à l'oignon, à l'ail, aux choux...). C'est un trop gros morceau pour un seul texte, et nous devrons y revenir. En attendant, passons au premier ordre des tissus animaux.

Viandes et poissons

Formellement, l'analogie entre les tissus animaux et végétaux est fascinante. Des deux côtés, il y a des tissus composés par assemblage de cellules. Toutefois, à la paroi végétale correspond le tissu collagénique dans les tissus animaux, assemblage de fibres de trimères. Le collagène correspond-il aux pectines, ou bien à la cellulose ? Ou bien encore, est-il illusoire de chercher une homologie stricte là où il n'y a rien à chercher ? Ce qui est net, c'est que dans les deux cas, ce sont des polymères qui font la liaison entre les cellules adjacentes. D'ailleurs, au premier ordre, si les pectines sont faites d'enchaînements d'acide galacturonique, si les celluloses sont faites d'enchaînements de glucose, les collagènes sont faits de répétitions de la séquence résidu de glycine/résidu de proline/résidu d'hydroxyproline.

Bref, nous avons dans les tissus musculaires des cellules jointoyées par du tissu collagénique. Et l'homologue du xylène et du phloème, que sont les canaux qui montent et

descendent la sève dans les végétaux, est le réseau sanguin, qui irrigue les tissus musculaires. D'ailleurs, on ne manquera pas de comparer l'hémoglobine du sang avec les chlorophylles des tissus végétaux : dans les deux cas, un noyau tétrapyrrolique et un ion métallique.

La transformation des tissus animaux au cours d'un traitement thermique ? De même que les pectines étaient hydrolysées dans les végétaux, le tissu collagénique est dissocié, et le collagène s'hydrolyse... au point qu'une solution de gélatine cuite pendant quelques heures perd ses propriétés gélifiantes. Là encore, pas de « fuite » du contenu intracellulaire dans le milieu environnant (un « bouillon » par exemple) : l'électrophorèse d'un bouillon de viande ne montre pas d'actines ni de myosines, mais seulement le collagène et ses produits de dégradation. D'ailleurs, au cœur des fibres musculaires, ces protéines coagulent, à des températures variées (55 °C pour la partie fibrillaire de la myosine, 66 pour les protéines sarcoplasmiques, la partie globulaire de la myosine, 79 pour l'actine).

La couleur ? Elle évolue, tout comme évoluait la couleur des végétaux verts, parce que la myoglobine ne fixe plus l'oxygène dès 70 °C. L'intérieur de la viande devient rose, comme on le voit bien quand on coupe un rôti de bœuf en tranche. À propos de couleur, un autre phénomène apparaît, en surface essentiellement, en raison des « réactions de Maillard »... que l'on a mises à toutes les sauces. Luttons d'abord contre l'idée fautive selon laquelle ces réactions n'auraient lieu qu'à haute température : si les diabétiques ont l'œil qui s'opacifie, c'est en raison de réactions de Maillard... qui ont donc lieu à 37 °C seulement ; lentement certes (heureusement), mais sûrement (malheureusement). D'autre part, je propose que nous cessions de confondre ces réactions avec la caramélisation qui, notre collègue Jacques Defaye l'a bien montré [2], résulte d'une déshydratation du

saccharose, avec formation de dianhydrides de fructose, caractérisés par des pont spirolactone. Les réactions de Maillard, elles, résultent de la formation d'un composé d'Amadori, par réaction d'un sucre réducteur (du glucose, comme il s'en trouve dans le sang) et d'un acide aminé ou d'un résidu d'acide aminé. Rien à voir ! Et puis, signalons aussi que la surface des viandes évolue en raison de bien d'autres réactions : oxydations, hydrolyses... Sans compter qu'à haute température, des pyrolyses ont lieu.

Mais ce serait entrer ici dans des détails qui méritent mieux que d'être survolés tant ils sont passionnants. Je propose de poursuivre une autre fois, en conservant ici l'idée simple que les transformations culinaires sont simples... au premier ordre. Vive la gourmandise éclairée !

- [1] This H., Histoire d'une pièce d'argent, *L'Act. Chim.*, **2008**, 315, p. 9.
 [2] Ratsimba V., Gardia Fernandez J.M., Defaye J., Nigay H., Voilley A., Qualitative and quantitative evaluation of mono- and disaccharides in D-fructose, D-glucose and sucrose caramels by gas-liquid chromatography-mass spectrometry. Di-D-fructose dianhydrides as tracers of caramel authenticity, *J. of Chromatography A*, **1999**, 844, p. 283.



Photo : L. Monier

Hervé This

est physico-chimiste INRA* et directeur scientifique de la Fondation « Science et culture alimentaire » de l'Académie des sciences.

* Équipe de gastronomie moléculaire, UMR 214, INRA/Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech), 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris.
 Courriel : herve.this@paris.inra.fr
<http://sites.google.com/site/travauxdehervethis>



Ressources nationales de chimie

www.educnet.education.fr/rnchimie

RNChimie (Ressources nationales de chimie) est un site destiné aux enseignants des lycées généraux et technologiques, des BTS et des CPGE. Vous y trouverez plus de 600 protocoles de travaux pratiques, des recommandations pédagogiques, des cours, des exercices, des présentations sous forme de diaporamas téléchargeables, des fiches techniques de TP, des informations relatives à la sécurité mais aussi de l'histoire des sciences, des informations et des données sur les techniques spectroscopiques et chromatographiques dont des données expérimentales directement utilisables. Vous y trouverez également des cours, TD et applications sur les plans d'expérience (mathématiques), des cours et exercices de génie chimique, des exemples de TP basés sur la démarche d'investigation.

**RNChimie, c'est 600 pages web,
700 fichiers doc/zip, 930 documents pdf
et des dizaines de diaporamas à votre disposition !**

© Ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche. Direction de la technologie - SDTICE

À propos de l'apparition du *Beilstein* dans quelques textes de littérature générale

Jean-Claude Bollinger

- Résumé** Quand des chimistes sont engagés dans de la synthèse organique, ils ont fréquemment l'occasion d'utiliser « LE *Beilstein* », un traité qui recense les propriétés et les méthodes de synthèses d'un grand nombre de molécules. Par contre, il est surprenant de retrouver une allusion à cette compilation dans des romans ou essais de littérature générale, plus destinés à un public de non-spécialistes. Cet article présente certaines de ces apparitions, signées d'Isaac Asimov ou de Primo Levi (qui avaient tous deux une formation initiale en chimie organique).
- Mots-clés** *Beilstein*, chimie organique, Isaac Asimov, Primo Levi, roman policier.
- Abstract** **About the *Beilstein* in general literature**
During chemical research, especially those dealing with the synthesis of organic molecules, the chemists frequently have to refer to "THE *Beilstein*". What is more astonishing is to also find quotations for this unique compilation of data in books currently available to the readers of general literature. This paper points out some of these occurrences within novels by Isaac Asimov and Primo Levi (two authors with an initial education in organic chemistry).
- Keywords** *Beilstein*, organic chemistry, Isaac Asimov, Primo Levi, detective novels.

À propos du *Beilstein*



En 1881, Friedrich Konrad Beilstein (1838-1906) commença à publier une compilation (en deux volumes) d'informations sur 15 000 composés organiques, tirées des publications scientifiques et des brevets (depuis 1771). Compte tenu de l'essor rapide de la chimie organique et des synthèses de nouveaux composés, il fallut réaliser diverses séries de compléments.

Le traité, pris ensuite en charge par la Société chimique allemande (Deutsche Chemische Gesellschaft), puis par un Institut allemand (Beilstein-Institut für Literatur der Organischen Chemie) en collaboration avec la maison d'éditions Springer, repose sur une classification originale des structures, ce qui le rend parfois un peu abscons [1a].

Toutefois, il constitua vite une source d'informations irremplaçable. C'est pourquoi il existe toujours, sous une forme électronique maintenant : la base de données « CrossFire » d'Elsevier [1b]. Depuis août 2007, plus de dix millions de composés y sont recensés ; les diverses bases de données ont été complétées au fur et à mesure, notamment par des informations sur l'(éco)toxicologie, les propriétés pharmacologiques, etc.

Un nom prédestiné

Dans une de ses *Histoires Mystérieuses*, l'auteur de science-fiction Isaac Asimov (1920-1992) décrit l'enquête relative au meurtre d'une des deux (fausses) jumelles qui travaillent comme bibliothécaires dans une université [2]. Au

cours de ses investigations, l'inspecteur de police remarque un volumineux ouvrage sur le bureau de prêt : il s'agit, note-t-il, de *Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie - Band IV - System Nummer 499-608*, ouvert à la page 233 où il est question du « 4'-chlor-4-brom-nitrodiphenyläther $C_{12}H_7O_3NCIBr$ » [3] (figure 1). Un professeur de chimie

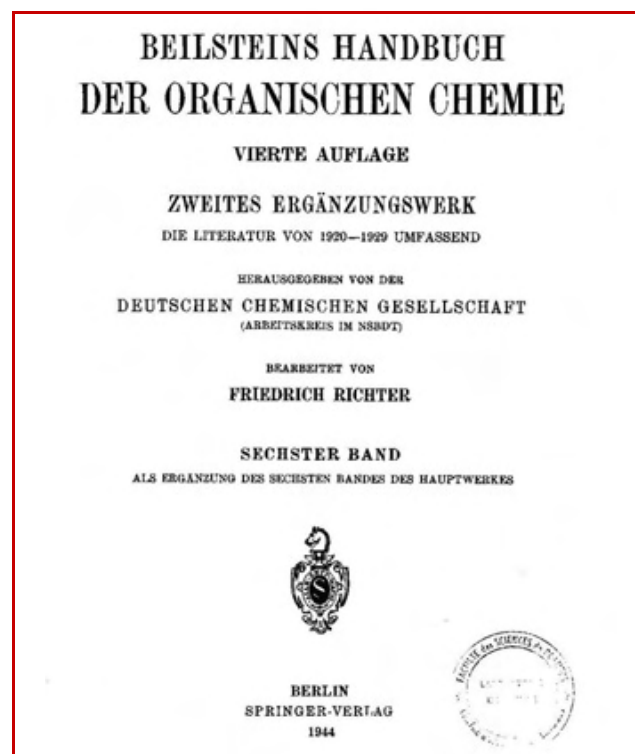
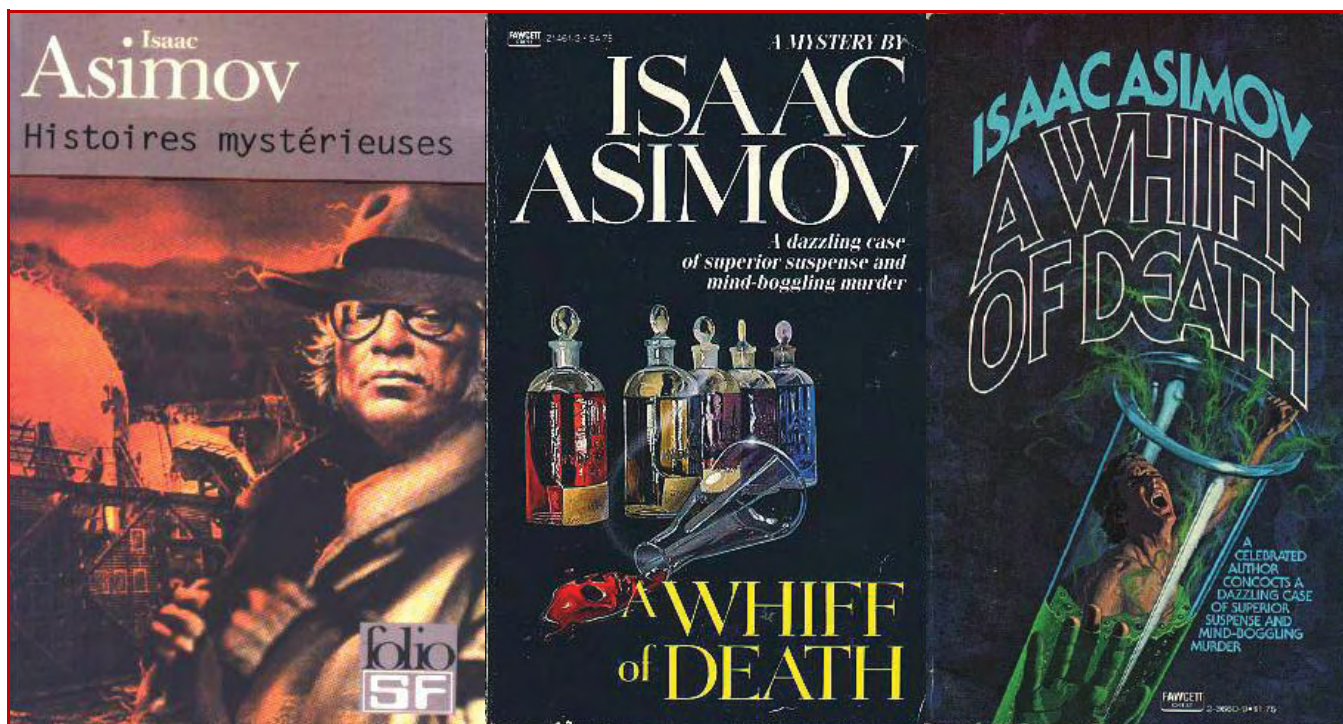


Figure 1.



organique de l'université lui explique alors ce qu'est ce traité et on découvrira que parmi les récents usagers de ce livre, le nom de l'un d'entre eux va permettre de mettre en évidence le mensonge d'une des personnes suspectes.

Ce texte court, agréable à lire en tant que nouvelle policière, est parfaitement plausible et ne demande aucune compétence chimique de la part du lecteur. Il a souvent été utilisé par la suite pour faire de la publicité au *Beilstein*.

Il n'est guère surprenant de trouver de la chimie dans un texte d'Asimov quand on sait qu'il fut professeur de biochimie de 1948 à 1958 à l'École de Médecine de l'Université de Boston, avant de se consacrer à plein temps à sa carrière d'écrivain (de science-fiction, mais aussi d'encyclopédies et de nombreux textes de vulgarisation scientifique).

Une autre histoire policière, un roman cette fois [4], se déroule dans un laboratoire de chimie dans lequel un étudiant est empoisonné au cyanure au cours d'une expérience. Dans un autre texte [5], il rappelle ce que la nomenclature en chimie organique doit aux sciences (et donc aux langues) allemande et arabe, mais aussi à la terminologie grecque et latine, avant de décrypter la structure du *para*-diméthylaminobenzaldéhyde.

Chimie des substances naturelles

En dépit des lois discriminatoires dont étaient victimes les juifs dans l'Italie de cette époque, Primo Levi (1919-1987) put obtenir en juillet 1941 son doctorat de chimie organique à l'Université de Turin. Après diverses aventures, il fut arrêté comme partisan et déporté au camp de concentration d'Auschwitz (de février 1944 à janvier 1945), où ses compétences lui sauvèrent la vie en lui donnant l'occasion de travailler dans le laboratoire de chimie [6]. De retour en Italie, il s'établit comme chimiste consultant à titre privé ; c'est alors qu'il eut à travailler pour un fabricant de rouge à lèvres résistant aux baisers [7]. Grâce à ses recherches dans le *Chemisches Zentralblatt* [8], puis dans le *Beilstein*, il put trouver une méthode de synthèse de l'alloxane qu'on lui avait

commandé : par oxydation de l'acide urique. Mais afin de disposer de la matière première nécessaire, le jeune chimiste qu'il était dû se procurer une certaine quantité de... crottes de poules, dont il fut incapable de tirer la molécule désirée !

Peut-on croire en l'incroyable ? [9]

Malgré les continuelles mises à jour de la base de données du *Beilstein*, il est impossible d'y trouver la moindre référence concernant la synthèse et les propriétés endochroniques de la thiotimoline [10], un composé imaginaire créé par Asimov (en tant qu'auteur d'œuvres de fiction) pendant qu'il finissait d'écrire sa thèse de doctorat de chimie à l'Université de Columbia et de rédiger une publication scientifique [11] (*figure 2*). La purification extrême de ce composé lui permet de se dissoudre dans l'eau 1,12 secondes avant d'y être introduit ! Il s'agit donc, de l'aveu même d'Asimov, d'un canular sous la forme d'un faux article scientifique, avec figures, tableaux de données et liste de références à d'autres articles tout aussi fictifs. Ce texte ayant été publié sous son vrai nom (au lieu d'un pseudonyme comme il l'avait souhaité), il craignit de froisser les membres du jury et de mettre en péril l'attribution de son doctorat ; heureusement, il n'en fut rien.

Cependant, la thiotimoline, bien qu'imaginaire, continue à être étudiée et ses applications surprenantes ont fait l'objet de diverses communications. Asimov, encore lui, après



© Éditions Liana Levi.



Figure 2.

des détails complémentaires sur sa purification et la mise au point d'un « endochronoscope », a décrit l'usage de la thiotimoline pour le diagnostic psychiatrique, notamment dans des cas de schizophrénie [12]. De façon plus originale, des informaticiens ont proposé d'utiliser ce composé soit pour « débayer » des microprocesseurs [13a], soit pour réaliser un clavier d'ordinateur permettant d'imprimer du texte avant d'en taper les mots [13b].

Trouver un seul nom parmi des centaines

Lors d'un des dîners mensuels du « Club des Veufs Noirs », l'invité des convives est un jeune étudiant qui prépare son doctorat de chimie [14]. Il raconte que ses relations avec l'un des professeurs de chimie organique sont très mauvaises : d'une part parce qu'il est peu intéressé par les manipulations de laboratoire (et qu'il y est également malhabile), et surtout parce qu'il s'oriente beaucoup plus facilement que le professeur dans les classifications du *Beilstein* (allusions à des événements biographiques réels du jeune Asimov). Il craint donc des difficultés pour sa soutenance, voire pour ses chances de trouver un poste après. Afin de mettre à l'épreuve le doctorant, le professeur lui propose alors une énigme, basée sur le nom des éléments chimiques : il s'agit de trouver celui « qui est unique ». Les participants passent alors en revue les principaux éléments de la classification périodique ; mais comme toujours dans cette série, c'est Henry, le fidèle et discret maître d'hôtel, qui trouvera la solution !

Dans un texte antérieur, une mésaventure quelque peu similaire arrive à un doctorant qui souhaite épouser la fille

d'un de ses professeurs, de chimie inorganique cette fois. On lui soumet un cryptogramme, à résoudre sur le champ si il veut obtenir de son supérieur l'accord pour le mariage [15].

Synthèses (en chimie organique)

Actuellement, la majorité des publications de chimie se rapportent à la synthèse de molécules nouvelles : environ les deux tiers des 900 000 articles publiés chaque année par les quelques quatre millions de chercheurs du domaine leur sont consacrés, et correspondaient en 2001 à 1,6 millions de nouveaux composés [16]. 95 % de ces molécules n'existent pas dans la nature et sont donc totalement créées par les chimistes, souvent guidés par l'étude des mécanismes réactionnels [17]. Mais les propriétés pharmacologiques ou (éco)toxicologiques de ces nouvelles molécules, ainsi que leurs applications (liées à des relations quantitatives entre structure et activité – QSAR), sont également souvent à l'origine de leur synthèse. Cet aspect aussi a fait l'objet d'un roman policier, *L'Alchimiste* de Kenneth Goddard, qui fait étalage de nombreuses techniques, de la synthèse à l'analyse structurale [18] ; seul le *Beilstein* en est absent, personne n'est parfait !

Notes et références

- a) *How to use Beilstein...*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **1979** ; b) www.info.crossfirebeilstein.com (consulté le 01/11/2009).
- Asimov I., Le patronyme accusateur, dans *Histoires Mystérieuses*, vol. 1, Denoël, Paris, **1969**, collection Présence du Futur, n° 113, p. 85-114.
- Il s'agit en fait du volume VI (« Band » en allemand) de la 2^e série de compléments (« Zweites Ergänzungswerk ») publiée en 1944.
- Asimov I., *Une Bouffée de Mort*, Christian Bourgois, Paris, **1971** (édition consultée : Le Livre de Poche, n° 5198, Paris, **1978**).
- Asimov I., You, too, can speak Gaelic, *Chemistry*, **1965**, 38(7), p. 6.
- Levi P., *Si c'est un Homme*, Juillard, Paris, **1987**.
- Levi P., Azote, *Le Système Périodique*, Albin Michel, Paris, **1987**, p. 209-218.
- Il s'agissait d'un recueil de résumés de toutes les publications en chimie ; à cette époque, c'était en Europe un concurrent sérieux des *Chemical Abstracts* américains.
- Titre inspiré par le fameux éditorial, à propos de ce qui fut dénommé « l'affaire de la mémoire de l'eau » : Maddox J., When to believe the unbelievable, *Nature*, **1988**, 333(6176), p. 787.
- Asimov I., Les propriétés endochroniques de la thiotimoline resublimée, dans *La Mère des Mondes*, Denoël, Paris, collection Présence du Futur, n° 199, **1975**, p. 75-86.
- Asimov I., Dawson C.R., On the reaction inactivation of tyrosinase during the aerobic oxidation of catechol, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72(2), p. 820.
- Asimov I., The marvelous properties of thiotimoline – part II, dans *Only a Trillion*, Abelard-Schuman Ltd., Londres, **1957**, p. 167-177.
- a) Davidson S., Debugging using resublimated thiotimoline, *IEEE Design & Test of Computers*, **2001**, 18(6), p. 80 ; b) Nelson R., Yet another thiotimoline application, *IEEE Design & Test of Computers*, **2002**, 19(2), p. 80.
- Asimov I., Est unique ce qu'on veut bien trouver unique, dans *Puzzles au Club des Veufs Noirs*, Christian Bourgois, Paris, collection 10/18, n° 2183, **1991**, p. 36-62.
- Asimov I., A problem of numbers, *Ellery Queen's Mystery Magazine*, **1970**, 55(5), p. 88.
- Schummer J., Why do chemists perform experiments?, dans *Chemistry in the Philosophical Melting Pot*, D. Sobczyńska, P. Zeidler, E. Zielonacka-Lis (eds), Peter Lang, Frankfurt am Main, **2004**, p. 395-410.
- Ball P., What chemists want to know, *Nature*, **2006**, 442(7102), p. 500.
- Goddard K., *L'Alchimiste*, Presses de la Cité, Paris, **1986**.



Jean-Claude Bollinger

est professeur de chimie à la Faculté des sciences, Université de Limoges*.

Il a déjà publié dans *L'Actualité Chimique* des textes sur le *Chant du styrène* de Raymond Queneau (avril 1987), sur la chimie au service des astronautes de Jules Verne (juillet-août 1992), ainsi que sur les points communs entre Raymond Queneau et Primo Levi (août-septembre 2007).

* GRESE, 123 avenue Albert Thomas, F-87060 Limoges.
Courriel : jean-claude.bollinger@unilim.fr

Accidents maritimes et produits chimiques

Le programme GALERNE : de l'étude des risques à l'intervention

Roselyne Messal

Résumé

Le risque maritime ne concerne pas uniquement le transport d'hydrocarbures liquides, mais aussi celui de nombreuses substances chimiques, en forte augmentation ces dernières années. Le programme d'étude GALERNE a permis d'évaluer les conséquences des fuites de produits potentiellement dangereux en cas d'accident maritime. L'étude combinant analyse de données, modélisation et expérimentation pour étudier le comportement des gaz liquéfiés et liquides évaporants a abouti à la réalisation de fiches d'intervention utiles aux équipes de secours en mer.

Mots-clés

Transport maritime, accident, substances dangereuses, gaz, liquides évaporants, modélisation, expérimentation, fiche d'intervention.

Lorsque l'on pense aux accidents maritimes et à leurs conséquences, nous avons aussitôt en mémoire les marées noires et leurs effets désastreux : l'Erika en décembre 1999 par exemple. Mais le trafic maritime ne concerne pas uniquement le transport d'hydrocarbures liquides : des milliers de bateaux (méthaniers, chimiquiers... *figure 1*), leurs cuves remplies de substances chimiques, traversent les océans et sont susceptibles de subir des avaries et de relâcher leur cargaison en mer ... comme ce fut le cas du *Levoli Sun* en octobre 2000 (voir encadré 1).



Le navire citerne gazier *Artic Lady LNG* au port de Brest (juillet 2008).
© CEDRE.

On a constaté ces dernières années que le volume de produits potentiellement dangereux transportés par voie maritime était en constante augmentation. En Manche par exemple, les produits chimiques représentaient 30 Mt en 1988 et 150 Mt en 2000, soit cinq fois plus en l'espace de douze ans. Le trafic maritime du gaz naturel liquéfié a augmenté de 10 % par an. Ce développement entraîne également une augmentation des capacités de transport : de 5 000 m³ dans les années 50, on atteint presque 200 000 m³ aujourd'hui.

La France est particulièrement concernée par cette évolution car un quart du trafic maritime mondial transite par la Manche. Or plusieurs de ces substances chimiques transportées par voie maritime sont immédiatement dangereuses pour l'homme (contrairement au pétrole), par leur capacité à former des nuages toxiques, voire explosifs. Le comportement des substances libérées en mer étant encore mal connu et les méthodes d'intervention moins bien maîtrisées (contrairement aux phénomènes de marées noires plus étudiés), il devenait urgent de mieux connaître et maîtriser ces risques susceptibles d'affecter les équipages, les équipes d'intervention et les populations côtières. Un

programme d'étude de trois années, intitulé GALERNE, a donc été mis en place pour palier à ce manque⁽¹⁾.

Encadré 1

Un exemple de pollution chimique maritime : le *Levoli Sun*

Le 30 octobre 2000 à 4 h 30, le *Cross Corsen* reçoit un appel de détresse du *Levoli Sun*, un chimiquier à ballasts séparés battant pavillon italien, qui se trouve à 45 nautiques de l'île de Batz. Le navire, qui transporte 6 000 t de produits chimiques, se dirigeait vers Barcelone.

Le capitaine signale une voie d'eau dans son double-fond, sur l'avant. Le Préfet maritime de l'Atlantique envoie l'*Abeille Flandre*, prépositionnée à Ouessant, porter assistance au navire. Un *Super Frelon* et une équipe d'évaluation constatent l'état grave du navire et procèdent à l'hélicoptère des 14 membres de l'équipage. L'opération achevée, le Préfet maritime déclenche le plan Polmar, compte tenu du risque potentiel de pollution atmosphérique généré par la présence de styrène dans la cargaison et de pollution de l'eau par le fioul de propulsion.

Alors qu'il est remorqué au Nord-Est, seule route possible compte tenu des conditions météorologiques et de la situation du bateau, le navire finit par sombrer le 31 octobre, à 9 h, aux deux tiers du chemin vers l'abri du Cotentin. Il avait à bord : 3 998 t de styrène (insoluble dans l'eau, très toxique, corrosif et déflagrant), 1 027 t de méthyléthylcétone, 996 t d'alcool isopropylique, ainsi que 160 t de fioul lourd et 40 t de diesel.

Source : CEDRE.



Le *Levoli Sun* en train de sombrer.

© Marine nationale/photo : 00BST454CB11A_Patrice_Peron.

Le programme GALERNE

Financé par l'Agence nationale de la recherche (ANR) dans le cadre du programme « Écotecnologies et développement durable » (PRECODD), le programme GALERNE (GAz et Liquides Evaporants et Risques de Nuisances Environnementales et humaines) a démarré en 2006, avec pour objectifs d'étudier les risques liés aux fuites de gaz liquéfiés et de liquides évaporants en cas d'accidents maritimes par la combinaison d'approches numériques et d'essais expérimentaux ; puis à partir des données recueillies, de réaliser des fiches d'intervention à destination des services de secours en mer.

Le champ d'étude a porté sur sept substances chimiques, gaz liquéfiés et liquides flottants/évaporants : gaz naturel liquéfié (GNL, méthane), ammoniac, chlorure de vinyle monomère (CVM), propane, éthylène réfrigéré, xylène et benzène.

Coordonné par le CEDRE (Centre de documentation, de recherche et d'expérimentations sur les pollutions accidentelles des eaux), le programme a regroupé de nombreux partenaires autour d'un projet collaboratif qui nécessitait des compétences diverses et complémentaires : le CNRS, la Marine nationale, Météo France, le Centre d'expertises pratiques de lutte anti-pollution, la Direction de la Sécurité civile, le BEA Mer, Bureau Veritas, GDF Suez (transporteur majeur de GNL) et l'INERIS (Institut national de l'environnement industriel et des risques), sollicité pour son expertise des risques accidentels liés aux substances dangereuses.

L'étude des risques

À partir de données connues, plusieurs scénarios ont été envisagés, prenant en compte de nombreux paramètres :

- Les types de bateaux et leur conception : on estime aujourd'hui la flotte mondiale à environ 200 méthaniers, 1 000 GPLiers et 3 000 chimiquiers (*tableau I*). Suivant le produit transporté, pressions et températures peuvent être différentes : 18 bars pour un navire pressurisé, 5 à 7 bars pour un navire semi-pressurisé ; - 48 °C pour le GPL, - 104 °C pour l'éthylène, - 163 °C pour le GNL...

Bateaux	Substances transportées	Tonnage (par bateau)
200 méthaniers	Gaz naturel	75 000 t
1 000 GPLiers	Propane, butane, CVM, ammoniac, éthylène...	5 000 t
3 000 chimiquiers	Benzène, styrène, xylène, alcools, huiles...	5 000 t

- Les types d'avaries : les accidents ont principalement lieu en pleine mer (chocs contre épaves, récifs, dérive due à une panne, échouement, encastrement de deux bateaux...), la violence du choc (amplifiée par la vitesse), l'emplacement et la largeur de la brèche... (d'après une analyse du CEDRE, les rejets ont pour origine des fuites au niveau des cuves dans les deux tiers des cas) - voir un exemple de scénario *tableau II*.
- Les produits transportés : le tonnage à bord, la nature des

Scénario « effet agression mécanique sur cuve »			Scénario retenu (extrême)
Section brèche	20 cm ²	5 dm ²	2 m ²
Hauteur liquide	10 m	10 m	10 m
Débit estimé	15,5 kg/s	386 kg/s	15 830 kg/s
Durée de rejet	> 39 h	> 1 h 35	> 140 s

produits, leur toxicité, leur mode de dispersion. Une centaine d'évaporants (GNL, éthylène, ammoniac, propane, CVM, benzène...) ou de flottants-évaporants (xylène...) peuvent former des nuages dangereux, pouvant être inflammables...

Quatre éléments ont été considérés dans chaque scénario : facteur initiateur, conséquences immédiates, facteurs aggravants et risque à moyen terme. Les simulations réalisées à partir de quinze scénarios de fuite ont permis d'évaluer plusieurs outils de calcul et de faire plusieurs observations sur la dispersion en champ proche :

- La connaissance des conditions de stabilité atmosphérique est fondamentale pour définir les zones à risques : les distances d'effet peuvent en effet varier d'un facteur 10 à 30 selon les conditions météorologiques.

- Les gaz réfrigérés se comportent comme des gaz denses tant qu'ils sont froids, et restent ainsi visibles dans un premier temps du fait de la condensation de l'humidité de l'air.

- L'ammoniac, le plus toxique des gaz étudiés, pourrait en surface présenter des zones de danger importantes, bien au-delà du champ proche (de l'ordre de 10 km) pour les seuils d'effets réversibles pour la santé. Cependant, son impact est susceptible d'être atténué par son fort degré de solubilité dans l'eau, paramètre qui n'est aujourd'hui pas pris en compte de manière précise par les modèles en général.

- L'impact des substances cryogéniques (méthane, éthylène...) sur la structure du navire n'est pas défini avec certitude, mais la fragilisation des aciers par les basses températures est un phénomène connu. Par ailleurs, dans certaines conditions, une transition rapide de phase ou « explosion froide » peut survenir (passage quasi instantané d'une phase liquide à une phase gazeuse au contact de la masse d'eau - expansion du volume de l'ordre de 600 fois dans le cas du méthane par exemple). Ce phénomène et ses conséquences restent difficiles à prédire.

Mais la difficulté de la modélisation numérique réside dans le fait que de nombreux outils de calcul sont « validés » sur terre, mais peu ou pas sur mer où il faut tenir compte de l'épandage sur l'eau, de l'évaporation, des turbulences, de l'effet des vagues... On sait par expérience qu'en cas de fuite sous eau, l'échange thermique est plus important, que si les vapeurs se réchauffent, la vitesse de dispersion se modifie, que le vent entraîne la dispersion mais que sur mer, où le vent ne rencontre pas d'obstacle, la dispersion est moindre.

Les essais expérimentaux ont été réalisés par l'INERIS qui a mis un point un dispositif original combinant plusieurs moyens de mesure dans un bassin d'eau salée reproduisant des conditions de dispersion à échelle réduite (voir *encadré 2*). Vingt trois essais y ont été effectués afin d'étudier la physique des déversements accidentels de gaz liquéfiés et de liquides évaporants sur et sous l'eau, les mécanismes de rejet depuis l'émission jusqu'à la dispersion dans l'atmosphère, et la formation de nuages toxiques ou inflammables. Le GNL a été remplacé par de l'azote liquide à - 190 °C pour suivre le comportement d'un hydrocarbure cryogénique. Des GPL sous pression à température ambiante, comme le propane et le butane, ont également été testés et le pentane a servi de référence pour les hydrocarbures évaporants.

Ces essais ont confirmé que les phénomènes d'évaporation et de dispersion de gaz en mer ne sont pas régis strictement par les mêmes lois de comportement que sur terre :

- Les fluides cryogéniques ou sous pression comme l'azote liquide, le butane et le propane ne s'évaporent pas toujours sous forme d'une nappe à la surface de l'eau. Un cône de mélange se constitue sous la surface de l'eau au point où le jet de liquide se brise ; ce cône, siège de processus d'ébullition et d'échanges thermiques importants, induit des mouvements de masse d'eau et de surface (remontée de bulles). L'influence des vagues apparaît limitée.

Encadré 2**Le dispositif expérimental de l'INERIS**

Pour étudier les panaches gazeux et le comportement des gaz liquéfiés, le dispositif combine plusieurs moyens de mesure. Un bassin d'eau salée (20 g/L de sel - l'eau de mer en contient 35 g/L) de 100 m³ et d'1 m de profondeur a été construit. L'eau est pompée et filtrée en permanence. Le point de rejet est situé au milieu du bassin et relié aux réservoirs de liquides par une canalisation flexible. Doté de générateurs de vent et de vagues, le dispositif a été équipé de mâts de mesure. La température et le taux d'hygrométrie ambiants ont été relevés avant et après chaque essai. Les processus d'évaporation sur l'eau et dans l'eau, pouvant conduire à la formation d'une nappe, ont été étudiés grâce à une ligne de dix thermocouples sur flotteurs, immergée en surface du bassin, pour mesurer la température. Chaque essai a été filmé à la caméra thermique pour mettre en évidence le flux thermique absorbé par la nappe : des caméras grand angle ont été immergées pour déterminer si une partie de l'évaporation se produit sous l'eau près du point d'impact. Des thermocouples ont été également installés en profondeur à proximité du rejet. Pour l'analyse de la formation et de la dispersion des panaches gazeux, le système a mesuré la concentration de gaz au moyen d'analyseurs d'oxygène à effet paramagnétique sur trois lignes de prélèvement. Six thermocouples ont fourni des données sur la température. Les effets de densité, susceptibles de modifier la turbulence de l'atmosphère et donc d'influer sur la dispersion de la substance, ont été analysés avec cinq sondes capables de détecter les plus petites variations de pression. Les zones de rejet ont été filmées.



Formation du panache gazeux après essai d'épandage d'azote à -190 °C réalisé sur le site d'essai de Montlaur à Verneuil-en-Halatte. © INERIS.

- À cause de ce processus de vaporisation intense, les liquides à bas point d'ébullition (azote liquide, butane, propane) produisent des vapeurs dont la température est systématiquement plus élevée que le point d'ébullition : une différence essentielle par rapport à un rejet survenant sur terre.

- Les liquides non stockés sous pression (pentane) conduisent en revanche à la formation d'une nappe. L'influence des vagues semble alors non négligeable : une augmentation du taux d'évaporation de plus d'un facteur 2 a été observée, alors que la surface de la nappe est moitié moins étendue que dans le cas d'une mer sans vague.

- Par ailleurs, la partie visible du panache ne correspond pas toujours à la zone dangereuse (zone inflammable). Des zones inflammables peuvent être mesurées en aval de la partie visible du panache, et dans certains cas où aucun panache n'est observé, les capteurs ont détecté un nuage inflammable. La présence d'un nuage visible dépend des conditions climatiques (point de rosée) et du point d'ébullition du liquide rejeté.

- Le processus de dispersion du panache n'a pas pu être cerné nettement : il semble que la densité des vapeurs soit un point clé dans la compréhension des mécanismes. Pour les liquides cryogéniques, la condensation de la vapeur d'eau de l'atmosphère serait susceptible d'avoir un impact. Les gouttelettes d'eau entraînées par les bulles lors de la vaporisation pourraient aussi contribuer à alourdir les vapeurs, ce qui constituerait une autre spécificité des rejets en mer par rapport à la terre ferme.

Le volet expérimental a fourni des données qui ont été confrontées aux interprétations et outils numériques pour s'assurer de la pertinence des modèles. La combinaison de cette double approche a permis de montrer les limites de la modélisation face à la complexité du comportement des gaz en mer. Certains codes de calcul ont tendance en effet à surestimer les concentrations par sous-estimation du niveau de turbulence atmosphérique ; les outils ont donc besoin d'être validés pour des rejets massifs en conditions réelles.

Les fiches « intervention »

Les enseignements tirés des travaux de modélisation numérique et des essais expérimentaux permettent maintenant d'élaborer des « fiches intervention » détaillées, destinées aux services de secours en mer. Classées par familles de substances – gaz naturel liquéfié, propane, éthylène, ammoniac, chlorure de vinyle monomère, benzène, xylène –, elles sont accompagnées de fiches généralités destinées à donner un maximum d'information : caractéristiques du navire (cargaison, circonstances de l'accident), conditions météorologiques, risques liés au produit (caractéristiques physico-chimiques, réaction avec l'eau, instabilité chimique avec la chaleur, explosivité, inflammabilité, toxicité...), risques liés à l'intervention (premier secours, matériel de détection, mesure de lutte contre l'incendie). Elles permettent de valider l'envoi d'une équipe d'évaluation et d'intervention (conditions de sécurité, zones d'exclusion à respecter, possibilités d'atteinte des populations côtières...) - on trouvera un modèle de fiche en *annexe** sur le site de la revue.

Leur élaboration, qui a bénéficié de l'expérience acquise par la Cellule d'appui aux situations d'urgence de l'INERIS (CASU)⁽²⁾, permet d'assurer une prise de risque calculée en fonction du sinistre. Ces fiches « réflexes » sont notamment destinées aux marins-pompiers, souvent les premiers à intervenir.

Perspectives

Le programme GALERNE a permis d'améliorer les connaissances sur les effets du comportement des gaz liquéfiés et liquides évaporants après sinistre maritime. Une technique se met maintenant en place pour permettre de réaliser des essais en mer. Des essais à grande échelle pourraient en effet permettre d'étudier des phénomènes d'explosion par transition rapide de phase et les effets de densité de panaches capables de supprimer la turbulence atmosphérique dans la zone de dispersion, qui n'ont pu être observés à petite échelle.

Roselyne Messal, secrétaire de rédaction

Notes

- * Annexe téléchargeable librement en format pdf sur www.lactualitechimique.org, via la page liée à l'article.
- (1) Sources : INERIS (conférence de presse du 25 mai et dossier de presse).
- (2) La CASU, créée par l'INERIS en 2003, met en temps réel et 24h/24 les compétences scientifiques et techniques de ses ingénieurs et chercheurs à la disposition des Ministères et des services d'intervention de la Sécurité civile (transmission d'information sur les substances impliquées ou susceptibles de se former, sur les accidents passés et analogues, analyse et évaluation des risques liés au dispositif de lutte contre le sinistre, etc.). Elle apporte aux autorités publiques ou aux industriels une aide à la décision immédiate en situation d'urgence, en cas de danger à caractère technologique avéré ou imminent pour l'homme ou l'environnement.

Distinction

Philippe Walter,
prix Franklin-Lavoisier 2010

Le jury international du prix Franklin-Lavoisier, qui s'est réuni le 10 mai dernier, a attribué le prix 2010 à Philippe Walter, directeur de recherche au CNRS, codirecteur du Laboratoire du Centre de recherche et de restauration des musées de France (UMR 171 du CNRS).

Le jury a souhaité l'honorer pour les avancées auxquelles il a contribué dans le domaine de l'étude, de la restauration et de la préservation d'œuvres d'art anciennes grâce, notamment, à la mise en œuvre de sciences et techniques analytiques de pointe.

La remise du prix aura lieu le 14 octobre prochain lors d'une cérémonie officielle organisée par la Chemical Heritage Foundation dans ses locaux de Philadelphie (PA, États-Unis).

Le lauréat recevra à cette occasion un chèque de 15 000 € et la médaille en argent, à l'effigie de Laurent de Lavoisier et Benjamin Franklin, créée spécialement pour ce prix de prestige. Rappelons que le prix Franklin-Lavoisier, créé en 2007 conjointement par la Fondation de la Maison de la Chimie et la Chemical Heritage Foundation, récompense une personnalité, un groupe de personnes ou un organisme ayant contribué de manière exemplaire à i) préserver et mettre en valeur le patrimoine scientifique et industriel dans le domaine de la chimie et de ses applications, ii) promouvoir une meilleure connaissance de l'histoire des sciences et industries chimiques et moléculaires, et iii) favoriser le resserrement des liens franco-américains et la promotion d'actions marquantes dans ce même domaine. Il est attribué tous les deux ans.

• www.maisondelachimie.asso.fr/les-prix-de-la-fondation/PRIXFRANKLINLAVOISIER

Recherche et développement

Nos données de demain
sur une molécule ?

La chimie de coordination permet au chimiste d'organiser de façon contrôlée des ions métalliques (fer, manganèse, cuivre...) en utilisant des petites molécules organiques aussi appelées ligands. Les objets ainsi formés de la taille de quelques nanomètres possèdent des propriétés tout à fait remarquables

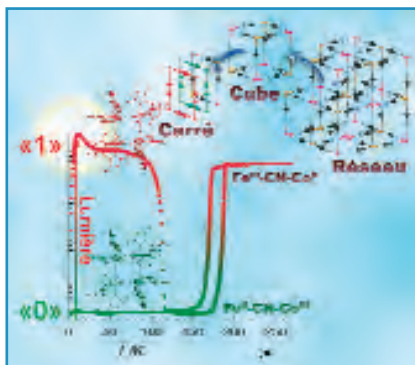


Schéma illustrant la réduction de taille de l'objet magnétique par chimie de coordination jusqu'au carré moléculaire. La courbe représente la variation thermique et l'effet de l'irradiation lumineuse sur les propriétés magnétiques entre les états « 1 » et « 0 » de ce carré. Aimablement transmis par Rodolphe Clérac (CRPP).

(magnétiques, optiques, de conductivité électrique...) induites par ces assemblages et les propriétés intrinsèques des ligands et des ions métalliques. La chimie de coordination présente le double avantage de contrôler la matière à l'échelle de la molécule et de mettre en forme ces molécules par des techniques peu coûteuses comme par exemple le dépôt en solution.

Sous l'effet de la température ou de la lumière, certains composés de coordination voient leurs états magnétiques et leur couleur se modifier de manière réversible. Stocker une information au niveau de ces molécules est envisageable quand le changement induit par la température ou la lumière implique au moins deux états aux propriétés bien différentes (dans le cas binaire, les deux états peuvent être assimilés à un codage « 0 » ou « 1 »). Ainsi, à la fin des années 1990, l'équipe japonaise du Prof. Hashimoto découvre un matériau non magnétique qui se transforme en aimant sous l'effet d'une lumière rouge à basse température. Ce matériau est obtenu à partir d'un précurseur moléculaire de l'ion fer entouré par six ligands cyanures et de l'ion cobalt. L'assemblage final forme une architecture tridimensionnelle similaire au bleu de Prusse dans laquelle les ions fer et cobalt sont liés par des ponts cyanures dans les trois directions de l'espace selon un réseau cubique. Quand ce solide est irradié par la lumière, un électron est transféré à travers le pont cyanure depuis l'ion fer vers l'ion cobalt. Ainsi, ce matériau bascule d'un état diamagnétique à un état d'aimant. Ce phénomène est parfaitement réversible puisqu'une augmentation de température (> 150 K) est suffisante pour que le solide retrouve son état non magnétique initial. Ce résultat a motivé de nombreux groupes de recherche à travers le monde pour obtenir un

équivalent moléculaire de ce réseau qui serait plus facile à manipuler et à mettre en forme dans les dispositifs du futur. C'est ce challenge qu'a très récemment relevé une équipe franco-américaine composée de chercheurs du Centre de recherche Paul Pascal et de l'Institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux (CNRS) (soutenue par un Projet international de coopération scientifique du CNRS, PICS n° 4659).

Pour obtenir cet équivalent moléculaire, la stratégie de synthèse choisie par cette équipe consiste à bloquer certains sites de coordination sur les ions fer et cobalt pour éviter la formation de la structure tridimensionnelle. En 2008, cette stratégie a permis à ces mêmes chercheurs d'obtenir une molécule en forme de cube, $[\text{Fe}_4\text{Co}_4]$ (environ 2,5 nm), qui représente un fragment moléculaire de la structure tridimensionnelle du type des bleus de Prusse. Très récemment, ils ont synthétisé et étudié une molécule carrée, $[\text{Fe}_2\text{Co}_2]$, encore plus petite (environ 1,8 nm) qui est en fait une face du cube $[\text{Fe}_4\text{Co}_4]$ précédemment obtenu. Ce nouveau composé présente deux états distincts (« 0 » ou « 1 »), contrôlables par la lumière et/ou la température. Ces deux états ont pu être étudiés à l'aide de techniques structurales, optiques et magnétiques, ce qui a permis de démontrer le mécanisme de transfert d'électron entre les ions fer et cobalt au sein même de la molécule carrée [1]. Ainsi le composé rouge (magnétique) ($\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}_2$) à haute température devient vert et diamagnétique ($\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2$) à basse température, mais s'il est irradié par une simple lumière blanche, il redevient rouge et magnétique. Le passage d'un état à l'autre s'effectue sans fatigue apparente car le phénomène est essentiellement d'origine moléculaire. Ce composé répond donc parfaitement à la fonction de stockage des composants classiques de nos disques durs entre deux états magnétiques et optiques que l'on peut coder comme des états « 0 » et « 1 ».

Ces résultats illustrent la capacité de la chimie de coordination à concevoir de façon contrôlée, à l'échelle de quelques atomes, de nouvelles molécules pour le stockage de l'information dans les ordinateurs de demain, et ouvrent ainsi de nouvelles perspectives dans la miniaturisation des dispositifs de stockage.

[1] Zhang Y., Li D., Clérac R., Kalisz M., Mathonière C., Holmes S.M., Reversible thermally and photoinduced electron transfer in a cyanobridged $\{\text{Fe}_2\text{Co}_2\}$ square complex, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 2010, 49, p. 3752.

• Source : CNRS, 19 mai 2010.

Pour en savoir plus et découvrir les autres actualités de l'Institut de chimie du CNRS, rendez-vous sur www.cnrs.fr/inc et voir une autre brève p. 108.

Industrie

Rhodia : un nouveau centre pour les matériaux du futur

Adossé au Centre de recherche et technologie de Lyon (500 chercheurs) et hébergé sur le site de Rhodia à Saint-Fons Belle-Étoile, le « Technyl* Innovation Centre » a été inauguré en mai dernier. Ce centre à vocation mondiale, qui réunit une équipe pluridisciplinaire et multiculturelle de près de 50 spécialistes, concentre l'ensemble des savoir-faire de Rhodia autour des plastiques techniques de haute performance, depuis la recherche sur le polymère jusqu'à la conception des pièces plastiques, en utilisant les outils les plus avancés de simulation virtuelle. Les innovations issues de ce centre trouveront leurs applications dans les marchés du transport, de l'électricité et de l'électronique, du bâtiment et des biens de consommation, et répondront aux problématiques techniques, économiques et environnementales comme la réduction des émissions de CO₂ dans l'automobile, l'isolation thermique des constructions HQE ou encore le recyclage des matériaux composites.

*Technyl® est la marque déposée des plastiques techniques à base de polyamide.
• Source : Rhodia, 7 mai 2010.

Enseignement-Formation

Olympiades nationales de la chimie 2010

Plus de 2 200 jeunes lycéens issus de 169 centres étaient en lice au départ



Les finalistes des ONC 2010.
© Franck Guyomard.

de cette 26^e édition des Olympiades axée sur le thème « Chimie et agro-ressources », un thème déterminant pour l'avenir de l'industrie qui s'est engagée en 2007 à introduire d'ici 2017 15 % de ressources végétales dans ses approvisionnements, et qui a fortement motivé les candidats.

Pendant deux jours, les 42 finalistes régionaux des épreuves scientifiques (33 garçons et seulement 9 filles) se sont retrouvés à Paris pour participer aux trois dernières épreuves : un entretien en groupe, un questionnaire écrit suite à une conférence sur la thématique, et une épreuve pratique. Ils se sont ensuite réunis le 2 avril dernier, avec les 10 finalistes du concours de projets d'action de communication autour de la chimie, pour participer à la cérémonie de remise des prix à la Maison de la Chimie dans une ambiance festive.

Le concours scientifique 2010 a été remporté par **Guillaume Fraux**, du lycée Pierre-Paul Riquet de Saint-Orens-de-Gameville (Académie de Toulouse), visiblement très ému et qui hésite encore entre chimie et physique pour la suite de ses études. Il était suivi de **Rémi Monin**, lycée Stanislas (Paris), qui a déclaré : « **C'est génial ! J'aimais déjà la chimie, je l'aime encore plus !** », et de **Sacha Lecoanet**, lycée la Malgrange de Jarville (Nancy-Metz). Les deux premiers lauréats seront reçus sous la Coupole de l'Académie des sciences en octobre prochain.

Concernant le concours de communication, ce sont deux jeunes Polonaises, **Anna Podburaczynska** et **Sonia Usyduş**, en France pour trois ans, représentant la 1^{ère} S du lycée européen Charles de Gaulle (Dijon), qui ont obtenu la 1^{ère} place pour « Grasse matinée, je la fais chaque matin, pas toi ? », un film

plein de poésie sur la découverte des bienfaits de la chimie.

De nombreux partenaires, dont la SCF, l'UIC, le CNRS, l'UdPPC, la Fondation de la Maison de la Chimie, l'Académie des sciences, le Ministère de l'Éducation nationale... ont remis à tous les candidats et aux équipes pédagogiques qui les ont suivis un chèque allant de 50 à 1 500 € et de nombreux cadeaux, entre autres des abonnements à *L'Actualité Chimique* offerts par la SCF et des exemplaires de *La chimie et la mer* – un des ouvrages publiés dans la collection *L'Actualité Chimique-Livres* – offerts à tous les candidats par l'Union Nationale des Associations Françaises d'Ingénieurs Chimistes (UNAFIC) ! D'autre part, les six premiers du concours scientifique sont parrainés par Arkema, BASF, Bayer, ExxonMobil, Rhodia et Roquette, qui s'engagent à les accompagner tout au long de leur cursus scolaire en s'efforçant de répondre à leurs questions et à leurs aspirations. Les candidats, unanimes, ont apprécié cette « **très bonne expérience et bonne aventure** » !

Ce concours, qui se veut une véritable passerelle entre le monde de l'enseignement et celui de l'industrie, et qui doit beaucoup à l'implication d'équipes pédagogiques très motivées et actives, se poursuivra en 2011 pour une 27^e édition aux couleurs de l'Année internationale de la chimie, autour du thème « **Chimie et eau** ».

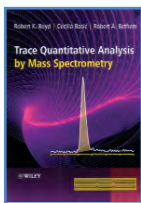
• Intégralité du palmarès disponible sur www.olympiades-chimie.fr

Séverine Bléneau-Serdel
et Roselyne Messal



Guillaume Fraux, lauréat de l'épreuve scientifique. © Franck Guyomard.

Livres



Trace quantitative analysis by mass spectrometry

R.K. Boyd, C. Basic, R.A. Bethem (eds)
724 p., 65 £
Wiley, 2009

Après avoir parcouru ce texte, on serait tenté d'écrire : un bon livre de spectrométrie de masse couvrant les aspects quantitatifs de l'analyse... enfin, on en tient un ! Car les écrits de spectrométrie de masse sont pléthoriques, mais rares sont ceux qui s'aventurent à traiter en détail des fondements, de la mise en œuvre et des applications de l'analyse quantitative à l'aide de cette technique. L'ouvrage de référence a longtemps été celui de B.J. Millard, *Quantitative mass spectrometry*, mais il date de 1978 et celui décrit ici est probablement appelé à prendre le relais.

Même s'il n'apparaît pas comme tel pour le grand public, les progrès de l'analyse quantitative par spectrométrie de masse sont d'une actualité criante, car c'est grâce (ou diront certains à cause !) d'eux que l'on parle tant de polluants, voire de poisons dans l'environnement ou l'alimentation, ou de marqueurs biologiques dans le domaine de la santé. Les journalistes jettent souvent en hune les nanogrammes de telle ou telle entité au nom évidemment barbare, induisant le lecteur à considérer son assiette d'un œil méfiant, même s'il ne comprend pas toujours la signification des chiffres qui lui sont donnés. Si l'analyse quantitative est importante pour décrire effectivement la nature chimique des mélanges de molécules présentes, l'analyse quantitative l'est encore plus, car elle permet de définir les limites de présences tolérables ou non.

En fait, ce livre est bien plus ambitieux que ne le laisse deviner son titre, car il donne le prétexte à ses auteurs de traiter tant les fondements des principales sciences séparatives ou de la spectrométrie de masse, que leurs appareillages, y compris les plus récents. D'où un gros ouvrage en grand format, rempli de textes serrés, en petits caractères, et présentés en deux colonnes. Ce n'est toutefois ni un dictionnaire ni une encyclopédie, mais une monographie due à trois auteurs ayant certaine-

ment collaboré étroitement pour aboutir à un livre dans lequel on a plaisir à se plonger chaque fois que nécessaire. De nombreux sujets sont abordés, car la spectrométrie de masse s'est étendue dans de multiples directions, mais ce n'est pas un livre de mécanismes de fragmentation – il n'y en a aucun –, ni d'analyse qualitative visant à reconnaître l'identité des molécules à partir de leurs spectres.

Après un bref rappel en préambule sur la nomenclature des principales unités de mesure, les sept chapitres suivants (sur un total de onze) occupent environ les deux tiers de l'ouvrage. Ce sont les « outils du métier » nécessaires à l'analyse quantitative – « Tools of the trade I... VII ». Les six premiers décrivent les méthodes et les instruments des sciences séparatives et de la spectrométrie de masse. Ils rappellent les principes de base de ces disciplines de la chimie analytique et permettent de comprendre les tendances récentes de leur instrumentation. Bien illustrés par de nombreuses figures et schémas, ils incluent d'utiles évocations historiques des grands acteurs des siècles passés, à l'origine des découvertes ayant conduit aux méthodes et techniques d'aujourd'hui. Le septième outil, « Tools of the trade VII », aborde les traitements statistiques des données obtenues. Bien que ces notions de mathématiques statistiques soient le sujet de nombreux ouvrages spécialisés, leur abstraction rebute souvent les lecteurs qui ont des difficultés à faire le lien avec leurs préoccupations quotidiennes au laboratoire, ou qui sont dissimulées dans des logiciels fermés fournis par les constructeurs de spectromètres de masse. Ici, ces questions trouvent naturellement leur place à la suite des chapitres précédents pour utiliser et interpréter les données analytiques obtenues au moyen des instruments qui viennent d'y être décrits.

Tous les outils ayant été posés, il convient de les mettre en œuvre au laboratoire, ce qui est l'objet des deux chapitres suivants, l'un pour concevoir une méthode d'analyse quantitative, l'autre pour la valider. Le onzième et dernier chapitre expose une série d'applications utilisant soit le couplage GC-MS, soit le couplage LC-MS dans les domaines agroalimentaires, tel le dosage de l'acrylamide, de l'environnement, comme le dosage de dioxines et de polluants persistants, ou de la santé pour l'analyse protéomique quantitative.

Cet ouvrage actuel, bien documenté et agréable à lire, ravira sans nul doute

les enseignants et les chercheurs en chimie analytique, leur permettant de choisir les appareillages les mieux adaptés à leurs problèmes d'analyse, de comprendre comment les utiliser, et enfin de les mettre en œuvre pour développer et valider des méthodes quantitatives au laboratoire.

Patrick Arpino



Liquid chromatography time-of-flight mass spectrometry Principles, tools, and applications for accurate mass analysis

I. Ferrer, E.M. Thurman (eds)
260 p., 66,95 £
Wiley, 2009

Parmi les nombreux livres consacrés à la spectrométrie de masse, ce court ouvrage est probablement le seul qui traite spécifiquement des principes et des applications des analyseurs à temps de vol (« time-of-flight », TOF) couplés à la chromatographie en phase liquide (LC-TOF), même si ce sujet est habituellement inclus dans les manuels généraux, à côté d'autres analyseurs de masse et de leurs couplages aux méthodes séparatives. Une première édition en 2003 traduisait l'émergence de ce type de couplage dans les catalogues des principaux fournisseurs de spectromètres de masse à des fins d'analyse et la publication dans la littérature d'une centaine d'articles relatant leurs applications. Six ans plus tard, le nombre de ces articles dépasse le millier ; aussi les auteurs ont senti le besoin d'une réédition, tant le sujet a mûri au cours des années récentes.

La technologie des analyseurs à temps de vol est très ancienne, déjà utilisée par les physiciens depuis des décennies dans une multitude d'applications ; l'un des tout premiers instruments analytiques commerciaux couplant la chromatographie en phase gazeuse à un spectromètre de masse à temps de vol était déjà proposé au milieu des années 1960. Cependant, ce n'est qu'au début des années 2000 que cette technologie s'est installée durablement au côté des autres analyseurs de masse pour des applications analytiques.

Le principe des analyseurs à temps de vol est connu et des plus simples : une

source d'ions semblable à celle des autres spectromètres de masse, et qui projette un paquet d'ions au travers d'un tube de dérive sous vide ; un détecteur qui mesure leur arrivée en fin de course, le temps de parcours étant directement lié à leur rapport masse/charge. Il a néanmoins fallu attendre des progrès en électronique rapide pour atteindre les performances nécessaires, à des coûts raisonnables, afin de mesurer avec exactitude des temps de parcours ne différant que de quelques nanosecondes. L'autre question épineuse fut de pouvoir synchroniser avec précision le départ de la source et l'arrivée au détecteur d'ions isobares, grâce à un dispositif nommé « reflectron » ou encore « miroir à ions ». Enfin, l'injection orthogonale des ions dans le tube de dérive a permis d'échantillonner en continu l'effluent d'une colonne chromatographique.

Capables désormais de mesurer la masse exacte des ions avec des précisions de l'ordre de quelques parties par million (ppm), les temps de vol ont aujourd'hui presque totalement supplanté les analyseurs à secteurs magnétiques et électriques, longtemps utilisés en spectrométrie de masse organique, pour obtenir la formule élémentaire d'un ion à partir de sa masse exacte. Les analyseurs à temps de vol occupent également une place très importante dans le domaine des sciences de la vie et l'analyse des biomolécules, lorsqu'ils sont couplés à une source de type MALDI (« matrix assisted laser desorption »). Cet aspect est néanmoins totalement exclu de l'ouvrage, les auteurs ne s'intéressant qu'aux couplages avec la chromatographie en phase liquide, ce qui met de côté les sources MALDI et restreint le domaine des applications couvertes dans ce livre à l'analyse de

molécules de masses inférieures à 1 000 daltons.

L'ouvrage réunit treize articles regroupés en trois parties : la première intitulée « Principes et aspects théoriques des mesures de masses exactes » est la plus courte (deux articles), mais elle est bien utile car elle rappelle des notions générales de spectrométrie de masse pouvant intéresser tout analyste, même s'il n'utilise pas directement un spectromètre de masse à temps de vol. La deuxième partie, « Les outils pour identifier des substances inconnues grâce à leurs masses exactes », réunit quatre articles dont les deux premiers sont encore de portée générale, mais les deux autres sont déjà des applications thématiques. La troisième, la plus importante avec ses huit articles, rend compte d'applications dans divers domaines d'analyse, à l'exception du dernier, sans doute le plus intéressant de la série : il propose de comparer les performances d'un appareil LC-TOF avec celles d'un triple quadripôle raccordé à un chromatographe en phase liquide et utilisé en mode MS/MS. Le sujet n'est pas anodin, car les deux technologies peuvent être proposées par un même constructeur de spectromètres de masse, et l'acquéreur devrait en principe savoir lequel est le mieux à même de résoudre les problèmes à traiter le plus fréquemment. Il aurait été surprenant que la comparaison soit trop défavorable aux LC-TOF, mais l'article fournit néanmoins des éléments de comparaison intéressants.

Comme écrit en préambule, l'ouvrage traite d'un sujet sans équivalent dans d'autres recueils, ce qui lui donne un certain intérêt. Cependant, il ne couvre pas suffisamment le sujet des appareillages et des divers choix technologiques des LC-TOF. Passe encore

le manque d'illustrations photographiques, mais il est dommage de ne trouver dans tout le livre que deux schémas très simplifiés d'un analyseur à temps de vol à introduction orthogonale. Restent les nombreux exemples d'application, qui dressent un bilan de performances actuelles, mais probablement dépassées à courte échéance.

Patrick Arpino



Des molécules et des hommes... Liaisons chimiques, liaisons humaines

A. Sevin, C. Dézarnaud Dandine, Piem
Préface de R. Hoffmann

(prix Nobel de chimie en 1981)

356 p., 28 €

Éditions Ellipses, 2008

Cet ouvrage porte sur le concept fondateur de la chimie : celui de « liaison ». Comme le but (revendiqué) des auteurs est « d'instruire en divertissant », les aspects scientifiques du concept et leur origine historique sont exposés de façon accessible à tous, avec de nombreux exemples empruntés à la littérature et assortis d'illustrations de Piem. Mais ce qui fait l'originalité de l'ouvrage est sans conteste le parti pris de joyeux libertinage auquel les auteurs se livrent avec jubilation. Chacun des quatre chapitres qui traitent respectivement des « atomes dans les liaisons », des « liaisons chimiques en général », des « structures des molécules, sources d'idées et de défis pour la création », et d'un aperçu « vers toujours plus de liaisons nouvelles », est en effet suivi de

Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (« Le Bup »)

La rédaction de L'Actualité Chimique a sélectionné pour vous quelques articles.



N° 924 (mai 2010)

- Un exemple d'électrolyse utilisant une électrode bipolaire, par L. Sole-Violan, B. Devallez.
- Compte-rendu d'enquête sur l'histoire des sciences auprès d'enseignants de physique et chimie, par D. Beaufils, L. Maurines, C. Chapuis.
- Ne pas envisager la physique ou la chimie que par leurs subdivisions, par J. Treiner.

N° 925 (1) (juin 2010)

- Acylation de Friedel-Crafts entre l'anisole et le chlorure d'isobutanoyl, par F. Laibe, A. Martinez.
- Les XXVI^e Olympiades nationales de la chimie, par J. Calafell, M. Schwob.
- Énoncé du concours général des lycées, par la Rédaction de l'UdPPC, et corrigé du concours, par C. Aubriot.

N° 925 (2) (juin 2010)

Énoncés des concours 2010 (version électronique uniquement)

- Agrégation et CAPES de sciences physiques (concours externe et interne).



Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur <http://www.udppc.asso.fr>

son pendant en « échos, potins et illustrations ». Quel chimiste n'a pas, un jour ou l'autre, été tenté de jouer sur les mots et d'établir des parallèles entre liaisons chimiques et liaisons humaines ? Le vocabulaire s'y prête, évidemment, et l'on peut aisément glisser des liaisons fortes ou faibles, des phénomènes d'attraction et de répulsion, aux liaisons multiples, fatales, adultères... donc aux réactions humaines et au monde du désir. Des pans entiers de la vie d'hommes et femmes illustres, ainsi regardés, prennent un sens nouveau. C'est ainsi qu'à propos de la perte d'une paire d'électrons par double ionisation, nous apprenons que la règle des trois unités (de lieu, de temps, d'action), énoncée par Boileau, compenserait la perte d'une « précieuse paire » ! Le lecteur aura compris qu'il est invité à pénétrer dans un monde, non pas tellement scientifique, mais foisonnant d'érudition et d'anecdotes, au point que l'on peut se poser la question de savoir si dans cet ouvrage, la chimie ne serait pas finalement l'alibi qui permet de traiter des relations humaines. C'est la « chimie qui fonctionne » entre Cary Grant et Eva Marie Saint dans *La mort aux trousses* que Roald Hoffmann a choisie dans sa préface pour souligner la fécondité des métaphores chimiques de notre langue quotidienne.

Annette Tardieu



Expériences partagées Un guide d'initiation à l'animation scientifique pour les chimistes

G.P. Nicolai, I. Bonardi, L. Mordenti (coord.)

105 p.

Université de Lyon, 2009

Se lancer dans l'animation d'ateliers pour familiariser le jeune (ou moins jeune) public avec la chimie et développer son sens de l'observation ? Pourquoi pas, surtout à l'approche de 2011, année internationale de la chimie ! Oui mais comment faire, et surtout comment bien faire ? Ce guide constitue une mine de conseils et de ressources pour s'initier à l'animation scientifique dans les meilleures conditions. La première partie donne tous les conseils pratiques en matière d'organisation, de logistique, de gestion du public... Viennent ensuite vingt « fiches pratiques » regroupées en cinq thématiques – Le mystère de la lettre anonyme, Odeurs et épices,

Gels, Matières à réfléchir, Bulles en fêtes – qui décrivent pas à pas des expériences ludiques et simples à mettre en place, « testées et approuvées » par des animateurs chevronnés. Pour rester dans l'esprit de ce numéro spécial de *L'Actualité Chimique*, examinons de plus près le premier de ces thèmes : le mystère de la lettre anonyme est une énigme dont la résolution dépend de la réalisation de quatre ateliers. Pour trouver l'auteur de la lettre, il faudra procéder à l'analyse des indices laissés : le papier, l'encre de la lettre et le sable qui a conservé une empreinte de pied... Bien sûr, les enquêteurs ne disposent pas du même équipement que nos experts, mais ils vont notamment utiliser la chromatographie liquide à l'aide de stylos, de gobelets, d'alcool à brûler et de papier filtre pour séparer les différents constituants d'une encre noire (et découvrir à cette occasion que l'encre noire est un mélange d'encres de couleurs différentes).

Il ne reste donc plus maintenant qu'à sauter le pas, s'entraîner et tester ses talents d'animateur dans les écoles, les salles d'expositions, les hôpitaux... !

Séverine Bléneau-Serdel

• Téléchargement libre en version pdf sur les sites www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete et <http://guidechimie.fr>

Et à signaler dans le domaine des sciences forensiques :

Crime, science et identité

Anthologie des textes fondateurs de la criminalistique européenne (1860-1930)

N. Quinche (ed.)

368 p., 35 €

Éditions Slatkine, 2006

Pour découvrir ceux qui ont créé la police scientifique et technique en Europe.

sur l'aspect physico-chimique de l'incendie et son influence sur la recherche des causes de sinistres. Depuis 2003, il exerce en tant qu'expert. Il a conduit – comme directeur ou expert – des expertises d'affaires célèbres (Ordre du Temple Solaire, incendie de la chapelle du Saint Suaire et du Palais Royal à Turin, catastrophes des tunnels du Mont-Blanc et du Gothard et de l'usine AZF à Toulouse).

La police technique et scientifique

C. Jalby

Poche, 128 p., 9 €

PUF, Collection Que sais-je ?, 2009

La science contre le crime

C. Camara, C. Gaston

80 p., 15,95 €

Fleurus, Collection Voir les sciences, 2009

Incendies et explosions d'atmosphère

J.-C. Martin

574 p., 55 €

Presses polytechniques et universitaires romandes, Collection Sciences forensiques, 2008

Notons que Jean-Claude Martin, lauréat de la dernière édition du prix Roberval, a mené parallèlement une double carrière d'enseignant de chimie et de criminaliste dans un service technique et scientifique de police. En 1991, l'Université de Lausanne lui a décerné un doctorat en sciences forensiques de l'École des sciences criminelles (ESC) pour sa thèse

Investigation des incendies de véhicules automobiles

E. du Pasquier

236 p., 42 €

Presses polytechniques et universitaires romandes, Collection Sciences forensiques, 2003

La police scientifique La technologie de pointe au service des enquêteurs

A. Levy

287 p., 14 €

Hachette pratique, 2008

Scène de crime

L'encyclopédie de la police scientifique

R. Platt

144 p., 25 €

Tournon, Collection Articles sans C, 2007

Traité de médecine légale

J.-P. Beauthier

Préface de P. Mangin

837 p., 99 €

De Boeck, 2007

« Chimie et sport »

Colloque de la Fondation de la Maison de la Chimie (Paris, 24 mars 2010)

Chimie et sport ! Qu'est-ce que ces deux mots ont à voir ensemble ? Il s'agit en principe de deux mondes séparés. Le sport : chacun s'adonne à son exercice physique préféré ; on fait marcher ses muscles selon ses possibilités ; on prend plaisir à l'écoute de son corps, à se mettre à son service. La chimie : on veut comprendre les transformations de la matière, on veut créer de nouveaux objets pour de nouveaux usages. Ces deux domaines semblent tout à fait disjoints. Pourtant, la Fondation de la Maison de la Chimie a réussi à réunir près de neuf cent personnes autour de cette thématique, « Chimie et sport »⁽¹⁾, un public conscient que « la chimie est partout », et qu'une activité devenue socialement aussi importante que le sport l'est dans notre XXI^e siècle devait l'avoir sollicitée.

On peut distinguer quatre champs sur lesquels les conférenciers sont intervenus :

- **Le champ des matériaux** est probablement le plus connu. Même si le sport reste souvent perçu comme une activité « pure » (en tout cas le sport amateur, sinon le sport « compétition »), tous les praticiens connaissent et bénéficient des apports de la technologie : les textiles qui fournissent les vêtements que l'on apprécie tant, les équipements qui font que nous nous croyons facilement performants. Ces points ont fait l'objet de belles illustrations au niveau de la recherche industrielle qui montrent que les apports conceptuels des laboratoires (compréhension de la friction, association de propriétés mécaniques soi-disant incompatibles) ont été développés et intégrés. La compréhension scientifique même de la pratique sportive guide les recherches sur les apports de la technologie : les progrès de la plongée sous-marine depuis les rêves de Jules Verne ou le rôle des revêtements de carbone dans la formule 1 ont bien analysé ces relations.

- **La psychophysiologie de la performance** a été abordée par plusieurs conférenciers. « Performance », ce

concept est *a priori* attractif au chercheur ; il place l'individu en position extrême, en exalte les réponses et ouvre la voie vers l'observation de phénomènes spécifiques. L'analyse

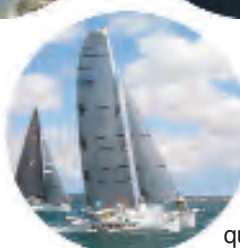
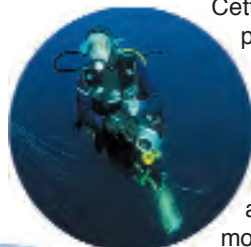
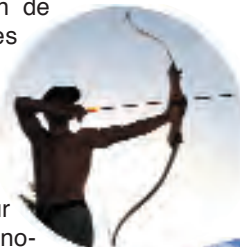
statistique des performances obtenues toutes disciplines confondues conduit à une réflexion sur l'évolution de l'espèce montrant aujourd'hui, en marge de la progression fondamentale de ses capacités, l'apparition d'une sorte de saturation dans cette progression séculaire : on toucherait les limites intrinsèques de l'espèce humaine que l'on peut ainsi estimer et fournir comme objectif aux recherches sur l'amélioration de la santé. La considération statistique des cent années de compétitions sportives que nous venons de vivre apporte un regard étonnant : derrière ce que l'amateur admire comme des succès de champions exceptionnels, on peut voir à l'œuvre des lois générales rattachées à des modèles mathématiques de progression – remisant les héros au stade de représentants statistiques des fluctuations de la population.

- **L'importance du thème « neurochimie »** dans la conférence a probablement surpris plus d'un auditeur. Elle

était tout à fait essentielle et témoigne de l'orientation de la recherche scientifique qui se fait dans les institutions sportives vers les thèmes les plus modernes de la recherche biologique et médicale. Évidemment, la performance sportive dépend de la conjonction de facteurs physiques, technologiques, mais aussi psychologiques.

Cette corrélation, que l'on pourrait qualifier de « banale », se voit appuyée d'analyses scientifiques de mécanismes biologiques : sait-on que la présence d'endorphines ainsi que celle d'autres hormones au sein des muscles

couple le travail musculaire au cycle de « récompense » d'où le cerveau tire ses actions, ses ordres ? On nous explique ainsi pourquoi la « motivation » (en l'occurrence le désir de gagner) optimise la performance. Voici la sagesse populaire qui trouve ses bases biochimiques.



• **La philosophie, ou plutôt la sociologie**, avait aussi sa place dans ce colloque. Le sport a pris une telle place dans notre société, comment ne pas s'interroger sur le pourquoi : complexe d'Œdipe qui pousse toute génération à vouloir faire mieux que la précédente, promotion du culte du corps en culte suprême maintenant que les idéologies se sont calmées ? Et comment ne pas s'interroger sur l'évolution en cours qui refuse les limites intrinsèques qu'on touche pourtant : le « toujours plus ! » pour se maintenir veut s'échapper dans la technologie. C'est le recours à l'artifice, à l'adjuvant, à la limite à la « prothèse » auquel nous avons maintenant à faire : conflit entre l'idéologie du corps et celle de la performance.

Parmi ces « artifices », c'est au dopage auquel tout le monde (tous les chimistes) pensait. Le dopage ! Honte du sport ou réalité incontournable ? Question morale ou question technique ? Ce colloque « Chimie et sport » – c'est heureux – ne l'a pas éludé. Il l'a abordé directement à propos des techniques de détection et d'analyse de plus en plus poussées ou dans plusieurs interventions, transversalement, à propos de l'étude des performances ou de celle des comportements des sportifs. Mais c'est une question délicate pour laquelle il faut éviter des réponses schématiques : tout le monde est contre, mais « *est-il si facile de le détecter ?* », « *le sportif est-il forcément conscient d'être dopé ?* », « *y a-t-il un seuil acceptable (une tasse de café ?)* ». La question a été abordée avec sang froid par des conférenciers (ou en l'occurrence des auditeurs qui n'ont pas manqué de se manifester) qui peuvent l'étudier, en condamnent la pratique, mais en connaissent la complexité et savent la vanité de s'ériger en donneurs de leçons sans se confronter à tous les points de vue.

Mission remplie pour ce colloque : la science qui se fait autour des pratiques sportives de notre société a été découverte par l'assistance, elle s'est montrée dans son haut niveau – technique et sociétal. La chimie s'est montrée comme incontournable, puissante sur des domaines aussi différents que la mise au point de nouveaux matériaux ou l'approfondissement des mécanismes neurologiques qui sont à la base des comportements de sportifs que nous sommes tous, amateurs ou spectateurs, à défaut d'être performants. Les chimistes ont eu le plaisir de voir que c'est la science la plus moderne de leurs laboratoires qui est venue enrichir la réflexion de cette autre discipline, la science pour le sport.

Ouvert au nom de Bernard Bigot, président de la Fondation de la Maison de la Chimie par Danièle Olivier, vice-présidente, le colloque a été clos par Jean-François Lamour, ancien ministre des sports et double champion olympique, marquant bien la place qu'accorde la société au sport et les services que rend la chimie pour vivre la vie en société.

Notons que comme toutes les conférences « Chimie et... » organisées par la Fondation de la Maison de la Chimie depuis octobre 2007, ce colloque fera l'objet d'une publication dans la série « L'Actualité Chimique – Livres ». Vient de paraître : *La chimie et l'art* et à paraître prochainement : *La chimie et l'alimentation*.

Prochain rendez-vous :

**« Chimie et habitat »
le 19 janvier 2011.**

**Paul Rigny,
le 21 avril 2010**

⁽¹⁾ Le programme et les résumés des interventions sont disponibles sur www.maisondelachimie.asso.fr/colloques/chimie-et-sport.

Collection L'Actualité Chimique-Livres



La chimie et la mer
Avec des illustrations de Jean-François Lamour

Avril 2009
978 2 7598 0126 9
208 pages - 21 €



La chimie et la santé
avec des illustrations de Jean-François Lamour

Avril 2010
978 2 7598 0527 3
117 pages - 19 €



La chimie et l'art
avec des illustrations de Jean-François Lamour

Juin 2010
978 2 7598 0527 3
221 pages - 24 €

A paraître :
La chimie et l'alimentation

NON DU COMMANDE

à retourner à :
**EDP Sciences - BP 113
91944 Les Ulis Cedex A**

Titre (*)		Prix HT	Quantité	Total
La Chimie et l'Art		22,00 €	1	22,00 €
La Chimie et la Santé		19,00 €	1	19,00 €
La Chimie et la Mer		21,00 €	1	21,00 €
Total des livres				
Frais de port		1 livre	2 livres	3 livres
France métropolitaine		+ 4,00	+ 5,00	+ 6,00
DOM et Europe		+ 7,00	+ 8,00	+ 11,00
TDM et reste du monde		+ 10,00	+ 12,00	+ 15,00
Autres services ne peuvent être expédiés sans avoir été payés de port.				
		TOTAL GÉNÉRAL :		€

Nom / Prénom : _____

Adresse : _____

Code Postal : _____ Ville : _____ Pays : _____

Paiement au chèque : ☐ par chèque à l'ordre d'EDP Sciences (à joindre à la commande)

☐ par carte bancaire : ☐ Visa ☐ Mastercard ☐ American Express

CCV (*) (document à joindre au dossier de la carte) : _____

Date : _____

Signature : _____

25-30 juillet 2010

14th ISSP

*International symposium
on solubility phenomena
and related equilibrium phenomena*

Leoben (Autriche)

• <http://issp.unileoben.ac.at>

26-28 juillet 2010

Analytical research forum 2010

Loughborough (Royaume-Uni)

• <http://www.rsc.org/ConferencesAndEvents/RSCConferences/ARF10/index.asp>

1-6 août 2010

ICOS 18

*18th International conference
on organic synthesis*

Bergen (Norvège)

• <http://www.icos-18.no>

8-13 août 2010

ICORS 2010

*12th International conference
on Raman spectroscopy*

Boston (MA, États-Unis)

• <http://www.icors2010.org>

22-27 août 2010

ICMRBS 2010

*24th International conference
on magnetic resonance
in biological systems*

Cairns (Australie)

• <http://www.icmrbs2010.org>

23-27 août 2010

ICP 2010

*25th International conference
on polyphenols*

Montpellier

• <http://www1.montpellier.inra.fr/polyphenols2010>

25-28 août 2010

*8th European conference
on computational chemistry*

Lund (Suède)

• <http://www.chemsoc.se/sidor/KK/8thECCC/index.htm>

29 août-2 septembre 2010

TIAFT 2010

*48th Meeting of the International
Association of Forensic Toxicologists*

Bonn (Allemagne)

• <http://tiaft2010.gtfc.org>

2-4 septembre 2010

Écologie 2010

Montpellier

• <http://www.ecologie2010.fr>

3-4 septembre 2010

150th Anniversary

Weltkongress Chemie

Progress and challenges in chemistry

Karlsruhe (Allemagne)

• <http://www.chem-bio.uni-karlsruhe.de/weltkongress/index.php>

5-9 septembre 2010

ChemReactor-19

*19th International conference
on chemical reactors*

Vienne (Autriche)

• <http://conf.nsc.ru/CR-19-2010>

5-10 septembre 2010

*Natural products chemistry,
biology and medicine III
ESF-COST high level research
conference*

Acquafredda di Maratea (Italie)

• <http://www.esf.org/conferences/10344>

8-10 septembre 2010

Forensic analysis

Huddersfield (Royaume-Uni)

• <http://www.rsc.org/ConferencesAndEvents/conference/alldetails.cfm?evid=105042>

12-14 septembre 2010

*7th Inorganic materials
conference 2010*

Biarritz

• <http://www.im-conference.elsevier.com>

12-16 septembre 2010

ISC 2010

*28th International symposium
on chromatography*

Valence (Espagne)

• <http://www.isc2010.eu>

13-16 septembre 2010

*27^e Journées françaises
de spectrométrie de masse*

Clermont-Ferrand

• <http://www.jfsm2010-clermont.org>

13-16 septembre 2010

CAFC9

*9th Congress on catalysis applied
to fine chemicals*

Saragosse (Espagne)

• <http://icma.unizar.es/cafc9>

14-18 septembre 2010

IBS 2010

*14th International biotechnology
symposium and exhibition*

Rimini (Italie)

• <http://www.ibs2010.org>

18-24 septembre 2010

CHITEL 2010

*36th Conference of theoretical
chemists of latin expression*

Anglet

• <http://quitel.univ-pau.fr>

19-23 septembre 2010

15th ICHMET

*International conference on heavy
metals in the environment*

Gdansk (Pologne)

• <http://www.pg.gda.pl/chem/ichmet>

20-23 septembre 2010

SYCOCAL VII

*7^e Symposium de chimie organique
en Centre-Auvergne-Limousin*

Beaumont du Lac

• <http://www.unilim.fr/sycocal>

28-30 septembre 2010

ICTMC-17

*17th International conference
on ternary and multinary compounds*

Bakou (Azerbaïdjan)

• <http://www.elm.az/physics/ictmc17>

24-27 octobre 2010

Bioinspired chemistry

7th ERA-Chemistry flash conferences

Saint-Jacques de Compostelle (Espagne)

• <http://www.erachemistry.net/activities/flash-conferences/7th-flash-conference>

9-10 novembre 2010

MSE 2010

Mass Spec Europe

Florence (Italie)

• <http://www.selectbiosciences.com/conferences/MSE2010>

10-12 novembre 2010

*27th Montreux symposium
on LC/MS*

Montreux (Suisse)

• <http://www.lcms-montreux.com>

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : <http://www.societechimiquedefrance.fr>, rubrique **Manifestations**.

Remise des Grands Prix et des Prix binationaux 2008 et 2009 de la SCF



De gauche à droite et de haut en bas : Marek C. Chmielewski (directeur de l'Institut de Chimie organique PAN, membre de l'Académie des sciences polonaise), Prix franco-polonais 2009 ; Ludwik Leibler (ESPCI, Paris), Prix Sûe 2009 ; Clément Sanchez (UPMC, Paris), Prix Sûe 2009 ; Janine Cossy (ESPCI, Paris), Prix Le Bel 2009 ; Andrew Greene (Université Joseph Fourier, Grenoble), Prix Le Bel 2008 ; Martin Jansen (directeur du MPI de Chimie du solide, Stuttgart), Prix franco-allemand 2008 ; Gabriele Centi (Université de Messine, ancien président de la Fédération européenne des sociétés de catalyse), Prix franco-italien 2009 ; Robin N. Perutz (Université de York, président de la Dalton Division, Royal Society of Chemistry), Prix franco-britannique 2009 ; Jean Roncali (Université d'Angers), Prix Sûe 2008. Photos : S. Bléneau-Serdel/SCF, DR.



Eva E. Wille, qui a reçu la Médaille du Centenaire de la SCF, en compagnie d'Igor Tkatchenko, notre secrétaire général. Photo : S. Bléneau-Serdel/SCF, DR.



Conférenciers, modérateurs et organisateurs (de gauche à droite) : Au fond : Alan Fersht, Dominique Langevin, James T. Hynes, Frans De Schryver, Eva Wille, Bruno Samori, Christian Amatore, Carine Giovannangeli, Jacques Fastrez ; au milieu : Peter Göllitz, Karl-Heinz Altmann, Michel Orrit, Luisa De Cola, Nicolas Winssinger, Michael Grätzel, Edmond Amouyal, Michel Che ; devant, les quatre prix Nobel : Roger Tsien, Jean-Marie Lehn, Gerhard Ertl, Ada Yonath. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA/Photo : Mario Müller.

La cérémonie de remise des Grands Prix et des Prix binationaux 2008 et 2009 s'est déroulée le jeudi 20 mai dernier au cœur du campus de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), où la Société Chimique de France a accueilli un public de 150 personnes composé d'enseignants-chercheurs, chercheurs et étudiants. Le président de la SCF, Olivier Homolle, a ouvert cette demi-journée en formulant le vœu que cette cérémonie empreinte de solennité soit reprise dans les années à venir. Dans un second temps, le président de l'UPMC, Jean-Charles Pomerol, s'est réjoui d'accueillir une telle manifestation et souhaite que celle-ci marque le départ de relations suivies avec la SCF.

Après une brève présentation par le représentant de la division et/ou de la section régionale ayant proposé la candidature, chaque lauréat s'est livré à l'exercice périlleux de relater en quinze minutes l'essentiel de ses travaux. Les exposés, qui ont couvert des domaines allant de la chimie organique à la catalyse appliquée au développement durable, de la chimie des matériaux aux études mécanistiques, ont sensibilisé le public à des problèmes actuels auxquels la chimie peut contribuer en apportant une réponse scientifique aux besoins de la société.

Les discussions se sont poursuivies dans une ambiance décontractée lors de la pause, puis lors de la réception clôturant cet après-midi sous le charme d'un paysage parisien vu du 24^e étage de l'imposante tour Zamansky de Jussieu.

"Frontiers of chemistry: from molecules to systems"

Le 21 mai 2010, à la Maison de la Chimie, s'est tenu le symposium "Frontiers of chemistry: from molecules to systems", à l'occasion des dix ans des revues *ChemBioChem* et *ChemPhysChem*. Très impliquée dans la publication de ces journaux, la Société Chimique de France a contribué à l'organisation de ce grand événement. Cette réunion internationale a réuni plus de 600 participants venus assister aux conférences de dix éminents chimistes dont quatre prix Nobel de chimie : Gerhard Ertl (2007), Jean-Marie Lehn (1987), Roger Y. Tsien (2008) et Ada Yonath (2009). La présentation d'une centaine de posters dans les domaines de la chimie physique et de la biochimie a complété cette journée en offrant aux chercheurs juniors de nombreuses possibilités de dialogue.

Peter Göllitz, directeur de publications de Wiley-VCH, et Olivier Homolle, président de la SCF, ont ouvert le symposium en rappelant l'audience internationale des journaux européens du consortium ChemPubSoc Europe, publiés par Wiley-VCH. À cette occasion, Olivier Homolle a remis la Médaille du Centenaire de la SCF à Eva E. Wille pour sa contribution à cette reconnaissance internationale.

Les thèmes des conférences mettaient à l'honneur quelques sujets essentiels dans les domaines transversaux de la chimie contemporaine : l'exploration de l'échelle nanométrique, la conception de molécules pour le diagnostic et la thérapie, les nanomatériaux, les matériaux et systèmes pour les énergies renouvelables, ainsi que la structure et le fonctionnement des ribosomes. L'ampleur de l'évènement était tel qu'il a été retransmis en direct sur une plateforme Internet interactive. Toutes les conférences sont archivées et accessibles sur demande*.

Les conférences ont été suivies avec attention par les centaines de participants qui ont pu échanger leurs impressions lors des pauses et du buffet. Des prix ont été décernés aux meilleures affiches et remis par Michel Che et Edmond Amouyal pour la SCF et Peter Göllitz et Eva E. Wille pour Wiley-VCH.

*www.bioconferencelive2009.com/en_CA/br/Wiley

D'autres photos sont à découvrir sur :

www.chemistryviews.org/details/ezine/704127/Frontiers_of_Chemistry_Pictures.html

Eunice Andonissamy et Khaled Nazir

Prix des divisions 2010

Catalyse

• Pascal Raybaud



Pascal Raybaud, 38 ans, est actuellement chercheur et expert à la Direction Catalyse et Séparation de l'IFP. Il y est aussi responsable d'un projet de recherche de modélisation moléculaire appliquée à la catalyse.

Après des études effectuées à l'École des Mines de Nancy, et une année de spécialisation à l'IFP-School, il a réalisé une thèse en chimie couplée à une coopération scientifique à la Technische Universität de Vienne (Autriche), sous la co-direction de J. Hafner, B. Silvi (UPMC) et H. Toulhoat (IFP), de 1995 à 1998. Au cours de cette thèse, il a mis en œuvre la simulation quantique *ab initio* pour étudier les sites actifs en surface de sulfures de métaux de transition, catalyseurs utilisés dans les réactions industrielles d'hydrodésulfuration. Recruté en 1998 à l'IFP, il a poursuivi des travaux de recherche en collaboration avec les équipes expérimentales de l'IFP et divers laboratoires académiques. Ces travaux ont permis la rationalisation, à l'échelle atomique, des propriétés physico-chimiques et réactives de catalyseurs hétérogènes (sulfures, métaux et oxydes) et homogènes (complexes organométalliques de Ti et Fe).

Plus récemment, il s'est penché sur les propriétés de stockage de l'hydrogène par des matériaux hydrides. Ses centres d'intérêt sont notamment l'identification de descripteurs chimiques prédictifs de la réactivité, grâce au couplage de la modélisation *ab initio* et de techniques expérimentales. Pascal Raybaud est co-auteur de 5 brevets et 69 publications dans des revues scientifiques internationales. Certaines de ces publications sont citées plus d'une centaine de fois. Il a été invité à donner des conférences dans dix congrès et workshops internationaux.

• François Jérôme



François Jérôme, 36 ans, est actuellement chargé de recherche CNRS au Laboratoire de catalyse en chimie organique (LACCO) à l'Université de Poitiers.

De 1997 à 2000, il a réalisé sa thèse à

l'Université de Bourgogne sous la direction de Roger Guillard en étudiant la synthèse de systèmes bimacrocycliques à base de cobalt pour l'activation catalytique du dioxygène. En 2000-2001, il a effectué un premier stage postdoctoral dans le laboratoire de Kevin H. Smith (University of California, Davis, CA, États-Unis), où il s'est intéressé plus particulièrement à la synthèse de macrocycles porphyriniques sur support solide. En 2001, durant un second stage postdoctoral à l'Université de Rennes 1 sous la direction de Pierre H. Dixneuf, il s'est consacré au couplage carbone-carbone catalysé par des complexes organométalliques à base de ruthénium. Sur la base de son expérience acquise dans le domaine de la catalyse homogène, il a intégré le LACCO en 2002 en tant que chargé de recherche CNRS, dans l'équipe dirigée par Joël Barrault, où il s'intéresse plus particulièrement à la conception de nouveaux catalyseurs solides hybrides organiques-inorganiques pour la conversion sélective de molécules issues de la biomasse. Dans ces travaux, l'accent est particulièrement porté sur le développement de procédés verts, que cela soit au travers de la sélectivité des réactions mises en jeu, de la stabilité des catalyseurs, des solvants utilisés, ou bien encore de la séparation des produits de la réaction.

Prix Félix Trombe 2010

Appel à candidatures

Créé en 2004, ce prix distingue les travaux de chimistes qui, après une formation initiale bac + 2 (IUT, BTS...) sont entrés dans la vie active et ont évolué au sein de leur milieu professionnel pour les amener à des postes de responsabilité. Cette année, c'est la

division de Chimie industrielle qui sélectionnera les dossiers. Aussi, les candidats devront expliciter leur rôle prépondérant dans une réalisation industrielle d'importance.

Date limite du dépôt des candidatures : 31 octobre 2010.

- Adresser les dossiers de candidatures à Philippe Pichat : ppichat@sarpindustries.fr

Calendrier des prochaines manifestations de ou avec la SCF

19-23 juillet 2010

SpectroCat 2010

Caen

- <http://www.unicaen.fr/universite/recherche/colloques/juillet.php>

21-23 septembre 2010

JCO 2010

Journées de chimie organique

Palaiseau

- http://www.ldorganisation.com/produits.php?langue=french&cle_menus=1238915340&cle_data=1238740752

17-21 octobre 2010

JFJPC11

Journées francophones des jeunes physico-chimistes

Autrans

- <http://jfjpc11.ujf-grenoble.fr>

18-22 octobre 2010

Matériaux 2010

Nantes

- <http://www.materiaux2010.net>

23-26 octobre 2010

58^e Congrès de l'Union des professeurs de physique et de chimie (UdPPC)

Reims

- <http://www.udppc.asso.fr/national/index.php/component/content/article/25/57-reims-2010>



29 août-2 septembre 2010
3rd EuChemS Chemistry Congress
 Nuremberg (Allemagne)
Un lieu de rassemblement unique pour les chimistes européens

Au programme : sept thématiques, chacune introduite par une conférence plénière et développée par trois symposiums comportant des conférences thématiques et invitées, et des communications orales et par affiches : Matériaux innovants ; Ressources et environnement ; Systèmes supramoléculaires ; Catalyse ; Sciences moléculaires du vivant ; Analyse, manipulation et modélisation ; Progrès en chimie organique et inorganique.

Comme les années précédentes (Budapest en 2006, Turin en 2008), plus de 2 000 personnes sont attendues, dont plus de 1 500 jeunes chercheurs.

Il est encore temps de présenter une affiche, et il est toujours temps d'y participer en s'inscrivant !

- <http://www.euchems-congress2010.org>

2011 : Année internationale de la chimie

Les nouveaux projets labellisés

1 - Salon Culture & Jeux Mathématiques

Le douzième salon Culture & Jeux Mathématiques se tiendra fin mai pendant quatre jours, place Saint-Sulpice, au cœur de Paris, sur le thème « Mathématiques et Chimie ». Ce sera aussi l'occasion de célébrer le centenaire du prix Nobel de Marie Curie. Cette manifestation originale met en relief les interactions entre ces deux disciplines, ainsi qu'une approche ludique et pédagogique. Comme les années précédentes, environ 25 000 visiteurs et plus de 4 000 élèves (inscription des classes sur notre site) seront accueillies gratuitement.

Contact : Association CIJM (mjp@cijm.org).

2 - Le « Défi Lavoisier »

Le spectacle racontera l'histoire de Lavoisier (comme l'un des fondateurs de la chimie moderne. Sa vie est encore souvent mal connue. Découvertes scientifiques et contexte politique de la Terreur seront portés sur scène par une jeune compagnie professionnelle « Les Matins clairs ».

Contact : Claire Lamarre (lesmatinsclairs@gmail.com).

3 - Le Village Curie

Les premiers travaux sur le radium ont été effectués à l'ESPCI par Pierre et Marie Curie, où l'Espace Pierre Curie a été reconstitué et ouvert au public leur célèbre expérience de l'ionisation. À ce titre, l'Espace et ses partenaires proposent dans les rues du Panthéon à l'ESPCI « le Village Curie », une opération de médiation scientifique pour la jeunesse et du grand public. Parmi les thèmes abordés : la radioactivité, la chimie aujourd'hui, les femmes et la science, avec un accent particulier sur la supraconductivité.

Contact : Michel Laguës (michel.lagues@espci.fr).

4 - Le Paris de Marie Curie

Conception et réalisation d'une promenade commentée (en français et en anglais) : « Le Quartier latin de Pierre et Marie Curie » et d'une exposition (une promenade en images) : « Marie Curie en Île-de-France ».

Contact : Ginette Gablot (parcoursdes.sciences@laposte.net).

5 - Olympiades nationales de la chimie

Sensibiliser plus de 2 200 jeunes volontaires de terminales S et S2 aux applications industrielles de la chimie et faire le lien entre la chimie, la plaine scientifique éducative et la société et ceci en partenariat avec le Ministère de l'Éducation nationale et le monde de l'industrie.

Contact : Rose-Marie Bouriot (rmbouriot@uic.fr).

6 - Bienvenue chez les ch'chimistes

Une série de manifestations sera organisée à Caen, sur une semaine de juin 2011, pour célébrer les sciences chimiques et leurs contributions à la connaissance, à la santé, au développement économique, à la protection environnementale. Cet événement réunira les chimistes et le grand public normand pour faire découvrir le visage souvent magique de la chimie et montrer son importance dans notre vie quotidienne.

Contact : Mihaela Gulea (mihalea.gulea@ensicaen.fr).

7 - Histoire de la chimie parisienne (intitulé provisoire)

Aux lycéens et aux curieux seront proposées deux animations : une conférence commentée et une promenade en images (conférence et exposition) sur l'histoire de la chimie francilienne (recherche, enseignement, industrie) et elles feront le lien avec l'activité présente dans ce domaine.

Contact : Ginette Gablot (parcoursdes.sciences@laposte.net).

8 - Évolution des techniques et savoirs en chimie : un patrimoine matériel et immatériel

Exposition d'appareillages, montages et documents de diverses époques permettant d'illustrer l'évolution de la pratique et des connaissances en chimie. Trois thèmes seront présentés :

- La distillation, une technique d'extraction de substances : appareillage de distillation en cuivre, montage avec cornue en verre, montage avec verrerie non rodée, montage actuel.
- Techniques du vide : pompe à mercure, trompe à eau, pompe à palettes, pompe à diffusion, pompe turbomoléculaire.
- Les écrits en enseignement et en recherche : présentation de livres de chimie de diverses époques, avec mise en exergue de l'évolution du vocabulaire, des notations, des formules moléculaires, de la présentation.

Contact : Clovis Darrigan (clovis.darrigan@univ-pau.fr).

9 - « Chimie Magique »

« Chimie Magique » est une année, à l'ESPCI, consacrée à l'enseignement de la chimie qui pourrera démontrer les aspects de la chimie qui pourraient être considérés comme magiques pour le non-initié (lévitation supraconductrice, ferrofluidité, fluorescence et phosphorescence, alliage à mémoire de forme, thermochromisme...), et que la synthèse de matériaux de haute technologie n'est pas une affaire de personnes ultra spécialisées, mais qu'elle peut être abordée d'une manière simple par des étudiants [...].

*www.magique.univ-montp2.fr

Contact : Jean-Sébastien Filhol (filhol@univ-montp2.fr).

10 - « Sur une substance nouvelle radioactive contenue dans la pechblende »

C'est le titre d'une note de Pierre et Marie Curie présentée le 18 juillet 1898 à l'Académie des sciences par Henri Becquerel. La découverte de deux nouvelles substances radioactives, le polonium et le radium, n'a été rendue possible que grâce à la mesure de leurs émissions radioactives par un compteur à électroscope. Ces deux étapes dans la démarche intellectuelle et expérimentale des deux savants qui les a conduits à ces découvertes dont on mesurera plus tard toute l'importance.

Contact : Georges Meyer (georges.meyer@cea.fr).

11 - Découverte de la chimie à la Fête de la science

La chimie est une actrice essentielle de notre vie : elle est associée, sans qu'on en ait toujours conscience, à tous ses aspects. Elle apporte des solutions dans de nombreux secteurs d'activité tels que l'énergie, le bâtiment, l'hygiène, la santé, l'environnement, le développement durable... Derrière les progrès considérables enregistrés dans ces domaines se cache le savoir-faire des chimistes. Le public sera sensibilisé à diverses facettes de la chimie au travers d'expériences inattendues et ludiques.

Contact : Sébastien Goeb (sebastien.goeb@univ-angers.fr).

12 - « Karuchim »

« Karuchim », village de la Chimie à Karukéra*, clôturera l'Année de la chimie en Guadeloupe. Ce village sera installé dans le cadre de la Fête de la science 2011 sur le campus scientifique de l'Université. « Karuchim » permettra de présenter l'essentiel des réalisations effectuées durant l'année de la chimie : posters, animations scientifiques, jeux, films... Durant trois jours, conférences, animations diverses et remises de prix seront organisées.

*« Karukéra », en indien des Caraïbes « l'île aux belles eaux », est le nom que portait autrefois la Guadeloupe.

Contact : Guylene Aurore (guylene.aurore@univ-ag.fr).

13 - « Chim'île »

« Chim'île » est une année, à l'ESPCI, consacrée à l'enseignement de la chimie qui pourrera démontrer les aspects de la chimie qui pourraient être considérés comme magiques pour le non-initié (lévitation supraconductrice, ferrofluidité, fluorescence et phosphorescence, alliage à mémoire de forme, thermochromisme...), et que la synthèse de matériaux de haute technologie n'est pas une affaire de personnes ultra spécialisées, mais qu'elle peut être abordée d'une manière simple par des étudiants [...].

Contact : Jacqueline Abaul (jacqueline.abaul@univ-ag.fr).

À découvrir en détail
sur www.chimie2011.fr

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique	
	France	Étranger	France / Étranger	
Particuliers	☐ 95 €	☐ 100 €	☐	55 €
Lycées	☐ 110 €	☐ 130 €	☐	70 €
Institutions	☐ 195 €	☐ 205 €	☐	155 €

* Courriel obligatoire

Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site <http://www.lactualitechimique.org>

Les numéros spéciaux

Les numéros spéciaux sont disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

- ☐ La chimie mène l'enquête (juin-juillet-août 2010) : 32 €
 - ☐ Chimie et développement durable. L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac (fév.-mars 2010) : 32 €
 - ☐ Adolphe Pacault, un acteur majeur dans la renaissance de la chimie physique en France (décembre 2009) : 24 €
 - ☐ Électrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (fév.-mars 2009) : 32 €
 - ☐ Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 2008) : 32 €
 - ☐ Chimie organique physique. Hommage à Jacques-Émile Dubois (juin-juil. 2008) : 32 €
 - ☐ Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 24 €
 - ☐ La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 24 €
 - ☐ Chimie et patrimoine culturel, vol. I (oct.-nov. 2007) : 15 €
 - ☐ La photochimie pour mieux vivre (mai-juin 2007) : 15 €
 - ☐ Fluor et produits fluorés à l'aube du XXI^e siècle (oct.-nov. 2006) : 15 €
 - ☐ Les matériaux carbonés (mars-avril 2006) : 15 €
 - ☐ Chimie moléculaire et nanosciences (oct.-nov. 2005) : 15 €
 - ☐ Sciences chimiques et déchets radioactifs (avril-mai 2005) : 15 €
 - ☐ Le chimiste et le profane (2004) : 15 €
 - ☐ Chimie et environnement (2004) : 15 €
 - ☐ La chimie dans les sciences médicales (2003) : 15 €
 - ☐ Les isotopes stables (2003) : 15 €
 - ☐ Quoi de neuf en chimie organique ? (2003) : 15 €
 - ☐ La chimie des substances renouvelables (2002) : format papier épuisé
 - ☐ La catalyse enzymatique (2002) : 15 €
 - ☐ Quoi de neuf en catalyse ? (2002) : 15 €
 - ☐ Les matériaux (2002) : 15 €
 - ☐ L'hydrogène, carburant propre ? (2001) : 15 €
 - ☐ Magnétisme moléculaire (2001) : 15 €
 - ☐ La femtochimie (2001) : 15 €
 - ☐ Nourrir les hommes, hier et demain (2000) : 15 €
 - ☐ La chimie combinatoire (2000) : 15 €
 - ☐ Chimie et vie quotidienne (1999) : 15 €



Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2008 : 20 € à partir de 2008

(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

- ☐ Numéros souhaités :

Hors-séries “L’Actualité Chimique - Livres”, co-édités et diffusés par EDP Sciences

- La chimie et l'art (juin 2010) : 24 €
- La chimie et la santé (janv. 2010) : 19 €
- La chimie et la mer (sept. 2009) : 24 €
- Radiation chemistry (mai 2008) : 59 €

À commander chez votre libraire
ou directement sur <http://livres.edpsciences.org>



Bon de commande

Nom Prénom Fonction

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle)

Code Postal Ville Pays

Tél Fax Courriel

Montant total de la commande :

Mode de règlement

- ☐ sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
☐ par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF
☐ par virement bancaire ou postal
- ☐ souhaite recevoir une facture acquittée

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90
Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

- [illegible]

Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

**SCF, service abonnements, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.
adhesion@societechimiquedefrance.fr - <http://www.lactualitechimique.org>**

les maisons fraîches **aiment** les factures d'énergie

Les solutions de BASF pour la construction et l'efficacité énergétique sont plus performantes et plus rentables que les méthodes traditionnelles. Ainsi, grâce à nos produits comme le Neopor® ou l'Elastopor®, les maisons conservent leur fraîcheur l'été tout en gaspillant moins d'énergie. Réduire ses émissions, n'est-ce pas aussi réduire le montant de ses factures ? Chez BASF, nous créons de la chimie. www.basf.fr/chimie



 **BASF**

The Chemical Company