

L'actualité chimique

Le journal de la Société Chimique de France
Octobre-Novembre 2013 - N° 378-379

La chimie mène l'enquête

SAISON 2

LA COULEUR DES PREUVES LA COULEUR DES PREUVES LA COULEUR DES PREUVES



Société Chimique de France



Institut Européen des Membranes



Molécules, Matériaux, Interfaces, Procédés

Forces vives

- 46 chercheurs et enseignants-chercheurs,
- 26 ingénieurs, techniciens et administratifs,
- plus de 90 post-doctorants, doctorants, stagiaires et CDD.

Trois départements scientifiques

DESIGN DE MATÉRIAUX MEMBRANAIRES ET SYSTÈMES MULTIFONCTIONNELS (DM3)

Développer une recherche intégrée allant de la synthèse/association de molécules jusqu'à l'étude des propriétés d'usage des matériaux.

INTERFACES, PHYSICOCHIMIE, POLYMÈRES (IP2)

Analyser et modéliser les phénomènes de transport et la physico-chimie des membranes polymères et bio-inspirées à l'échelle micro et nanométrique.

Développer des interfaces biomimétiques et des systèmes membranaires intelligents.

GÉNIE DES PROCÉDÉS MEMBRANAIRES (GPM)

Elaborer et mettre en œuvre des matériaux membranaires au sein de procédés de séparation, par une approche couplant expérimentation et modélisation multi-échelle des propriétés de transfert (gaz, liquide) et de réaction.

Une politique d'excellence de la recherche

L'IEM est l'un des acteurs du Laboratoire d'Excellence CHEMISYST (LabEx CheMISyst) retenu par le Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche, pour faire émerger de nouveaux projets fédérateurs de très haut niveau et d'envergure internationale.

Quatre axes transverses

- EAU
- SANTÉ
- ENERGIE
- MEMBRANES DU FUTUR

Collaborations avec des partenaires industriels et académiques, nationaux et internationaux

- Projets ANR, FUI, européens – contrats industriels ou publics (90% du budget global de l'IEM)
- Nombreuses collaborations internationales (sur les 5 continents)
- Chaire UNESCO SIMEV (Science des Membranes appliquée à l'Environnement)
- Laboratoire International Associé Franco-Russe sur les membranes échangeuses d'ions (LIA MEIPA)
- European Membrane House (E.M.H.)
- Master et Doctorat Erasmus Mundus en ingénierie des membranes

Valorisation, transfert de technologie

PLUS DE 25 BREVETS DÉPOSÉS DEPUIS 2005

Domaines : membranes céramiques de nanofiltration, membranes composites pour la conservation des aliments, surfaces bio-inspirées pour applications biomédicales, extraction d'un intermédiaire de synthèse pour la production d'antibiotique, production de sérum physiologique à partir de l'eau de mer, ...

PARTENAIRE MAJEUR DE L'INSTITUT CARNOT CED2 (Chimie, Environnement, Développement Durable), passerelle entre le monde académique et industriel.



www.iemm.univ-montp2.fr



Institut Européen des Membranes

Directeur Prof. Philippe MIELE

Université Montpellier 2

CC 047 - place Eugène Bataillon

34095 Montpellier Cedex 5 - France

Tél : + 33 (0)4 67 14 91 00

Fax : + 33 (0)4 67 14 91 19

Éditorial	1
Experts et expertise, par R.A. Jacquesy	1
Courrier des lecteurs	4
Clin d'œil étymologique	6
À propos de l'héparine, par P. Avenas	6
Chroniques	7
Il y a 70 ans déjà, les heures noires de la chimie strasbourgeoise, par J.-C. Bernier	7
À propos de	9
La cortisone au chev(al)et du peintre, par C. Monneret	9
Faut-il avoir peur du bisphénol A ?, par A. Marquet et Y. Jacquot	11

La chimie mène l'enquête, saison 2 La couleur des preuves

21-118

Histoire de la chimie	120
Les chimistes, leurs institutions et leurs sociétés savantes entre les deux guerres : introduction, par D. Fauque et G. Emptoz	120
Chimie et société	124
La culture scientifique et technique récompensée : prix Diderot 2013, par A. Roupioz	124
En bref	126
Livres et médias	128
Agenda	132
Actualités de la SCF	133
Un point sur	135
Les bioraffineries lignocellulosiques : une opportunité pour l'industrie chimique, par C. Chirat	135

Index des annonceurs

Alfa Aesar	p. 26	Filab	p. 99
BASF	4 ^e de couv.	HORIBA Scientific	p. 90
ChemistryViews	p. 51	Institut Européen des Membranes	2 ^e de couv.
CultureSciences-Chimie	p. 8	Matériaux 2014	p. 119
EDP Sciences	p. 5, p. 72	Servier	p. 34
EDIF	p. 79	UdPPC	p. 60
EuCheMS	encart	Vacuubrand	p. 19, 111



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 mène l'enquête, saison 2

La couleur des preuves

21-118

Coordinateur : Patrick Arpino

Couverture :

Visuels aimablement fournis par l'IRCGN/Gendarmerie et l'INPS, DR.
Conception graphique Mag Design - www.magdesign.info.

Introduction

21

- La chimie mène l'enquête, saison 2 : la couleur des preuves, par **P. Arpino** 21
- L'Institut National de Criminalistique et de Criminologie : rôle de l'expertise et de l'expert, par **F. Gason** 22
- Nanosecure : advanced nanotechnological detection and detoxification of harmful airborne substances for improved public security, par **J. Barrault, L. Bedel, E. Charikane, C. Gwenin, J. Jones, P. Lieberzeit, A. Rowley, T. Soto, S. Thollon, B. Thorstensen** et **N. Wright** 27

Fibres textiles

35

- Trahi par ses vêtements : l'expertise de fibres textiles en criminalistique, par **L. Lepot, K. De Wael** et **F. Gason** 35

Les indices colorés

41

- Caractérisation d'indices criminels colorés par spectrométrie de masse, par **B. Frère, G. Bernier, F. Cottin** et **P. Arpino** 41
- Analyse et identification de peintures aérosols, par **S. Milet, M. Bertrand, R. Gosse, A. Devémy** et **B. Espanet** 47
- Chimie des couleurs et investigations préliminaires en police scientifique, par **L. Dujourdy, B. Santin** et **T. Soto** 52
- Les traces colorées : l'appui de la spectroscopie Raman, par **L. Heudt** et **L. Lepot** 61

Incendies et explosions

67

- La chromatographie gazeuse, une technique au service de l'enquête. Application aux incendies de grandes structures, par **A.-L. Marty** et **E. Foulon** 67
- Investigations et analyses chimiques sur les incendies : un sujet d'actualité qui s'enflamme, par **G. Cognon, A. Junker, T. Ducellier, C. Remillon, C. Briffa** et **N. Haraczaj** 73
- La chimie au service de l'investigation criminelle : les molécules explosives et leurs moyens de détection sur site, par **Y. Marchal, F. Martinez, D. Gardebas, J.-F. Errard, J. Escrich, B. Frère, G. Cognon** et **P. Ledroit** 80

Les résidus de tir/métalliques

87

- La microscopie électronique à balayage, un outil d'identification et de caractérisation des résidus de tir, par **S. Charles** 87
- Analyses de métaux : comparaison d'alliages balistiques, par **B. Frère, F. Suchaud, G. Brun** et **N. Haraczaj** 91

Les stupéfiants et assimilés

94

- Imagerie par spectrométrie de masse pour la détection des produits stupéfiants, par **G. Hopfgartner, T. Porta, L.A. Leuthold** et **E. Varesio** 94
- Les cathinones de synthèse sont-elles les amphétamines de demain ?, par **C. Napierala, M. Mancebo** et **S. Peronny** 100
- Cannabis « bio » ou cannabinoïdes de synthèse ?, par **L. Dujourdy** et **T. Soto** 106
- L'incorporation des xénobiotiques dans le cheveu : intérêt en toxicologie judiciaire, par **N. Milan** et **C. Martin** 112

Les stages en alternance : un parcours du combattant



Tout étudiant accepté en BTS doit, pour que son diplôme soit validé, effectuer un stage d'un minimum de huit semaines, et ce à partir de fin mai en 1^{ère} année. Or, qu'observe-t-on ? Depuis 2000 et selon les régions, de 25 à 60 % des stages sont effectués dans des laboratoires académiques, alors que l'objectif affiché est une immersion en milieu professionnel industriel.

Plusieurs raisons sont invoquées pour expliquer cet échec : coût, manque de disponibilité d'encadrants éventuels, règles de sécurité concernant les produits dangereux, etc. Et pourtant, nos voisins à l'économie florissante pratiquent stages, formation en alternance et apprentissage depuis des lustres. Que faudrait-il mettre en place en France pour que nos jeunes n'abandonnent plus leurs études par manque de stage ?

La SCF, voire *L'Actualité Chimique*, pourraient-elles porter ce message ?

Micheline Izbicki
le 24 septembre 2013

P.S. : Notons que la filière « chimie » n'est ni meilleure ni pire que les autres filières...

Vous avez peur des pesticides ?

Vous avez peur des pesticides, des résidus de pesticides ? Vous mangez dans l'angoisse, parce que la « lucarne à déceler » a diffusé des images insinuantes et alarmistes ? Permettez-moi de porter à votre connaissance un article publié dans les *Proceedings of the National Academy of Science* des États-Unis (oct. 1980, vol. 87, p. 7777-81) et qui s'intitule « Dietary pesticides (99.99% all natural) ». Ce texte relate le travail de Bruce Ames, Margie Profet et Lois Swirsky Gold. Ames ? C'est ce biochimiste de l'Université de Berkeley à qui l'on doit le test pour déterminer la mutagénicité de composés, l'un des scientifiques américains les plus cités.

Le travail rapporté dans l'article est essentiel : il évalue les expositions aux composés chimiques de synthèse que sont les pesticides et les polluants industriels, et compare cette exposition à l'exposition des citoyens aux composés naturels. N'est-ce pas raisonnable de fonder les réglementations sur une telle comparaison ? Comme je sais des personnes qui n'en sont pas convaincues, je propose d'enfoncer le clou, et de faire observer que si l'exposition aux produits chimiques est mille fois inférieure à l'exposition aux produits naturels d'effets analogues, cela ne sert à rien de vouloir réduire, de moitié ou même en totalité, l'exposition aux produits de synthèse, puisque les effets seront dus aux produits naturels. Mais une telle observation est presque une injure à mes collègues. Passons, donc.

Ames et ses collègues ont repris l'ensemble des études de carcinogénicité et de mutagénicité des produits naturels ou de synthèse. Les pesticides naturels, on s'en doute, sont une classe importante de composés, car ils ont assuré la survie et la reproduction des végétaux, lors de la longue co-évolution de ces derniers avec les insectes et autres ravageurs. D'ailleurs, il serait logique de penser que ces composés sont localisés dans les parties périphériques... et c'est ainsi que les alcaloïdes des tubercules de la pomme de terre sont dans les trois premiers millimètres sous la surface.

Des dizaines de milliers de pesticides naturels sont connus, et chaque espèce de végétal contient des dizaines de toxines. Quand les plantes sont attaquées, elles augmentent la production de ces composés, dont la concentration peut alors devenir dangereuse pour l'être humain. D'où la justesse de la loi française de 1905 sur le commerce alimentaire, qui prône des produits « marchands », non abîmés : ces produits marchands ont plus de chances d'être sains.

Ames et ses collègues ont calculé que les Américains consomment environ 1,5 gramme de pesticides naturels par personne et par jour, ce qui est 10 000 fois plus que la consommation de pesticides de synthèse ! En passant, ils calculent que cette consommation est accrue pour les végétariens. Le nombre de composés pesticides d'origine naturelle consommés est de l'ordre de 5 000 à 10 000, en comptant leurs produits de dégradation, également toxiques. La cuisson des aliments ajoute




**Vous aussi, vous souhaitez réagir à un article,
nous donner votre opinion sur un sujet d'actualité... ?**

Écrivez-nous, ces colonnes vous sont ouvertes !

redaction@lactualitechimique.org

vient de paraître



Chimie et enjeux énergétiques

M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier,
P. Rigny (coord.)
274 p., 24 €
EDP Sciences/L'Actualité Chimique Livres/
Fondation de la Maison de la Chimie, 2013

Ce nouveau tome de la série « Chimie et... » aborde l'état de la recherche et de la technique pour faire face à l'épuisement du pétrole, aux rejets de gaz à effet de serre et à l'augmentation de la demande énergétique mondiale. Après un panorama de la situation et de l'avenir énergétiques, sont présentées les solutions à l'étude en R & D : utilisation de l'énergie de la matière vivante (plantes, algues), nouvelles batteries pour stocker l'électricité, matériaux pour éviter les pertes dans le transport de l'électricité, solutions pour le recyclage du combustible nucléaire, etc. Au cœur de ces thématiques, on découvrira comment la chimie intervient sous de multiples aspects.

à cette consommation, produisant environ 2 grammes par personne et par jour de composés carcinogènes pour les rongeurs (hydrocarbures aromatiques polycycliques, amines hétérocycliques, furfural, nitrosamines, aromatiques nitrés...). Au total, le nombre et la quantité de pesticides naturels cancérigènes est bien supérieur au nombre et à la quantité de pesticides cancérigènes de synthèse.

Et le titre de l'article, « 99,99 % des pesticides alimentaires sont d'origine naturelle », dit tout. Cela clôt-il le débat ? Sans doute pas car, d'une part les pesticides de synthèse pourraient être plus puissants que les pesticides naturels... mais à l'inverse, les pesticides naturels, moins ciblés, pourraient être plus dangereux pour notre espèce humaine. De toute

façon, on ne parviendra hélas pas à convaincre des citoyens apeurés, même s'ils fument du tabac et s'ils se bourrent de viande cuite au barbecue quand viennent les beaux jours (on rappelle que la quantité d'hydrocarbures aromatiques polycycliques présente peut être alors 2 000 fois supérieure à la limite acceptée pour les produits fumés par l'industrie alimentaire).

Que faire, alors ? On dit qu'une école de plus fait une prison de moins : de même, je crois n'être pas le seul, dans notre communauté, à répéter que la chimie doit faire l'objet d'enseignements dès l'école.

Hervé This
le 22 juin 2013

Le polypropylène, c'est comme la bougie...

Il est des moments savoureux que l'on aime partager : tel est cet épisode cocasse de mes pérégrinations maçonnes estivales. Propriétaire d'une vieille bicoque construite dans les années 1650, je m'efforce de la rénover depuis quelques années, et en premier lieu d'insister sur son efficacité énergétique.

Mieux vaut se chauffer au fioul dans une maison bien isolée, qu'au bois dans un château des courants d'air. Et peu importe alors la nature de l'isolant : quel volume de combustible chaque centimètre d'épaisseur supplémentaire de laine de verre, de polystyrène ou de polyuréthane ne fait-il pas économiser au terme d'une consommation de dix à vingt ans ? Et d'électricité pour faire circuler les fluides caloporteurs dans l'habitation ?

Le constat est sans appel : pas d'écologie sans chimie. Le problème, c'est que la stratégie commerciale des marchands et fabricants de matériaux dits « écologiques » consiste à exploiter les divers courants naturalistes qui s'expriment au sein de la société civile, sous l'influence – souvent légitime – des catastrophes et déprédations sanitaires et environnementales dont elle est alertée quotidiennement. Une stratégie qui prône le « tout naturel » et se défie du synthétique. Pas de chance pour les chimistes ! Et quel dilemme pour les vendeurs de technologies écologistes...

J'en arrive à mon anecdote. Dans les situations de basse technologie telles que la rénovation d'une vieille maison toute tordue, mieux vaut parfois abandonner la technologie. Je me suis donc tourné vers une « solution écologique tout en un » : un mélange de chanvre, de chaux hydraulique, de chaux aérienne et d'eau. Certes, il faut la bétonnière, le masque à poussière, les lunettes de protection, les gants, attendre six à huit mois que la chaux veuille bien sécher et se carbonater... mais la préparation se pose à la main, en deux couches seulement, et s'ajuste à tous les recoins retors.

« Ah oui, mais mon bon Monsieur, pour isoler le mur entre les poutres, il va vous falloir des billes de liège ! ». Qu'à cela ne tienne, on commande le liège. Cette fois la préparation est plus complexe : « Dans la bétonnière, vous mettez l'eau, la chaux, le liège... Et pour que ça tienne, vous rajoutez un sac de fibres de polypropylène. » Le vendeur s'interrompt, comme s'il avait dit une énormité. Silence. Puis il ajoute « Vous savez, le polypropylène, ce n'est pas un problème : c'est un peu comme de la bougie, ce n'est pas toxique ».

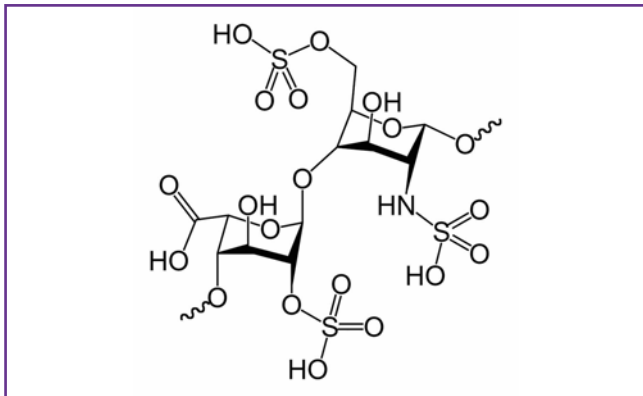
Qui d'entre nous y aurait pensé ? Le polypropylène, c'est comme la bougie, ça vient de la Nature. Finalement, la chimie, c'est NA-TU-REL !

Richard-Emmanuel Eastes
le 10 septembre 2013



À propos de l'héparine

Le nom de ce puissant anticoagulant apparaît en 1918 dans une publication américaine où le nom anglais *heparin* est créé à partir du grec ancien *hēpar*, « foie ». Ce nom anglais a été adapté dans les autres langues : *héparine* en français, *Heparin* en allemand, *heparina* en espagnol, *eparina* en italien...



L'héparine est un polysaccharide constitué majoritairement d'unités disaccharides trisulfatées*.

Le nom *héparine* est donc de la même famille que l'adjectif *hépatique* (déjà en grec, *hēpatikos*, « relatif au foie »), ou que le nom de l'*hépatite*. Pourtant, cette molécule n'est pas sécrétée exclusivement par le foie. Elle est au contraire présente dans la plupart des organes chez les mammifères : ainsi aujourd'hui, c'est principalement de l'intestin de porc que l'héparine commerciale est tirée. Le lien entre *hēpar* et *héparine* a donc un côté fortuit : il rappelle seulement que l'activité anticoagulante de l'héparine a été découverte (en 1916) à partir d'extraits de cellules de foie, du chien en l'occurrence.

Mais ce qui pique la curiosité, s'agissant d'étymologie, c'est le grand écart de forme entre *hēpar* en grec ancien et *foie* en français. En outre, l'anglais *liver*, « foie », est encore tout différent alors que même en grec moderne, *sukōti*, « foie », n'a pas non plus de rapport avec *hēpar* : et l'on s'aperçoit alors que, contre toute attente, *sukōti* dérive de *sukon*, le nom grec... de la figue.

Le foie dans l'Antiquité

Les anciens accordaient une importance primordiale au foie chez l'Homme. Lors des sacrifices d'animaux, les prêtres examinaient les entrailles, plus particulièrement le foie, dont chaque partie était dédiée à tel ou tel aspect de la divination, comme on le voit ci-dessous.



Maquette en bronze d'un foie de mouton (autour du II^e siècle avant J.-C.). Pièce d'origine étrusque et trouvée à Plaisance (Italie).
© Wikipédia, Licence CC-BY-SA-3.0, Lokilech.

Les sacrifices d'animaux étaient suivis de repas rituels, où sans doute on pouvait joindre l'utile (religieux) à l'agréable (gastronomique). Le foie était considéré comme un morceau de choix, souvent agrémenté de figues. En outre, les Grecs pratiquaient déjà le gavage des oies, de préférence avec des figues, et ils obtenaient ainsi un foie gras très apprécié, qu'ils nommaient *hēpar sukōton*, c'est-à-dire « foie à la figue ».



Le comble, c'est que l'on apprécie aujourd'hui le foie gras... à la figue !

Le côté culinaire l'emportant progressivement, on a désigné le foie de moins en moins par le nom *hēpar*, qui s'est spécialisé dans l'usage religieux ou médical, et de plus en plus par *sukōton* (adjectif devenu substantif), d'où finalement *sukōti*, « foie », en grec moderne.

Les Romains ont poursuivi les traditions grecques et cela explique que le latin *ficatum*, dérivé de *ficus*, « figue, figuier », ait désigné d'abord le foie gras d'oie, puis finalement le foie en général. Et c'est de *ficatum* que viennent les noms du foie en italien, *fegato*, et en espagnol, *hígado* (avec le passage de /f/ à /h/ fréquent en espagnol, où la figue se dit *higo*). En français, l'aboutissement d'une évolution phonétique radicale est ce nom très court, *foie*, où l'on ne décèle plus du tout le nom de la figue.

Enfin, le nom du foie dans les langues germaniques peut s'expliquer aussi par l'importance du foie gras, car on rapproche *liver* en anglais, ou *Leber*, « foie », en allemand, du grec *liparos*, « gras », dérivé de *lipos*, « graisse » (d'où vient l'élément *lipo-* en français).

En résumé, la diversité des noms du foie dans les langues modernes d'Europe ne se reflète pas dans les noms de l'*héparine*, qui sont dérivés, par l'anglais, du nom du foie en grec ancien. Le grec joue ici encore son rôle de langue scientifique mondiale, comme on l'a vu à propos de l'amidon (cf. clin d'œil étymologique du n° 367-368). À ce propos, le nom du foie en espéranto est *hepato*.

*Petitou M., Chimie de l'héparine, *L'Act. Chim.*, 1999, 225, p. 18.



Pierre Avenas a été directeur de la R & D dans l'industrie chimique.
Courriel : pier.avenas@orange.fr

Il y a 70 ans déjà, les heures noires de la chimie strasbourgeoise

Lorsque le 25 novembre 1943, la Gestapo, assistée d'une division de la Luftwaffe, encercla les bâtiments de l'Université à Clermont-Ferrand, les universitaires strasbourgeois savent que nombre d'entre eux vont vivre des heures et des mois d'enfer.

Dès septembre 1939, les habitants de Strasbourg et de nombreux Alsaciens sont évacués vers le sud et le sud-ouest en prévision d'un conflit que l'on juge inévitable et dans lequel Strasbourg sera très exposée. L'Université de Strasbourg, avec la plupart de ses professeurs et étudiants, est repliée à Clermont-Ferrand où l'Université lui réserve un excellent accueil. Dès 1940, les chimistes poursuivront d'ailleurs l'enseignement et la recherche dans des conditions parfois acrobatiques à l'Institut de chimie, rue Côte Blatin, où certains travaux pratiques sont communs aux Alsaciens et aux Auvergnats. Les étudiants de l'Académie de Clermont s'inscrivent auprès de l'université locale, les étudiants alsaciens et ceux d'autres académies du territoire encore non occupé s'inscrivent à l'université repliée. Les autorités allemandes font cependant pression sur le gouvernement de Vichy pour que les étudiants et professeurs alsaciens rejoignent Strasbourg et l'université allemande qui y est désormais ouverte. Après l'invasion de la zone libre en 1942, les menaces se font plus précises et les pressions plus fortes. Le recteur de Clermont et les doyens de facultés y résisteront courageusement. Un premier avertissement très sérieux se produit le 25 juin 1943 : en représailles à la mort de deux des leurs, des membres de la Gestapo et une colonne de SD (« Sicherheitsdienst »⁽¹⁾) mettent à sac, en pleine nuit, le foyer universitaire Gallia où logent les étudiants réfugiés d'Alsace. Ils emmènent 37 étudiants et étudiantes qui, après la « prison du 92 »⁽²⁾ puis celle de Moulins, transiteront par Compiègne, avant de partir pour Buchenwald ou Auschwitz pour ceux d'origine israélite. Bien peu en reviendront.

Le jeudi 25 novembre 1943 à 10 h, alors qu'il y a beaucoup de monde, la Gestapo et la troupe envahissent l'université et regroupent enseignants et étudiants des diverses facultés dans la cour centrale. Après des heures d'attente, le tri est fait entre les Clermontois à droite et les Strasbourgeois et les Juifs à gauche. Ils sont aidés par un

étudiant que la Gestapo a retourné. Ceux du mauvais côté, le gauche, sont gardés puis transférés de nuit à la « prison du 92 ». Ce sont plus de 120 universitaires et étudiants qui sont victimes de cette rafle, en majorité des Strasbourgeois et des Juifs, avec quelques résistants clermontois. Soumis à des interrogatoires musclés pour leur faire avouer leur appartenance à des réseaux résistants, ils resteront pour la plupart à Clermont jusqu'en janvier 1944 avant d'être envoyés en février, dans des conditions effroyables, vers des camps de concentration en Allemagne, surtout celui de Buchenwald. De nombreux professeurs de lettres, de physique, de droit et de médecine subirent ce sort, y compris ceux qui furent arrêtés plus tard sur dénonciation ou trahis par leur activité de résistance. Henry Baulig, le doyen André Danjon, Robert Eppel, Louis Gery, Jean Lassus, Francis Rhomer... Nous ne pouvons les citer tous.

Pour les chimistes regroupés en amphithéâtre ce terrible jeudi matin de novembre, ils sont jetés dehors aux cris de « Raus schnell ! » ; on leur fait dévaler les escaliers sous des coups de crosses pour être regroupés dans les jardins de l'Institut. Ceux qui traînent ou tentent de protester sont malmenés et frappés, comme le fut Hubert Forestier, à l'époque jeune directeur de l'Institut de chimie de Strasbourg. Jean-Baptiste Donnet, alors élève en deuxième année et originaire de Pontgibaud (à 20 km de Clermont), disposait d'une carte d'artisan ; il eut la présence d'esprit d'avaler prestement sa carte d'étudiant et a pu échapper au tri qui séparerait les Clermontois des étudiants et professeurs strasbourgeois. Les professeurs Albert Kirrman (chimie organique), Charles Sadron (physico-chimie) et Jacques Yvon (physique théorique) et Mathilde Fritz (future Mme Brini), élève de Kirrman, sont gardés en prison avec des étudiants en chimie et d'autres universitaires jusqu'en janvier 1944. Ils seront déportés vers l'Allemagne en février.

Relire les témoignages de nos collègues rescapés, 70 ans après, nous plonge dans un abîme de réflexion sur la perversité de la nature humaine dévoyée par des théories et un endoctrinement pervers. Ils subiront d'abord le transfert vers les camps, serrés à cent dans des wagons à bestiaux, sans



Plaque commémorative de la rafle du 25 novembre 1943, DR.

eau ni nourriture durant parfois trois à quatre jours, avec les corps d'amis ou de collègues morts durant ce trajet. La descente du train, sous les hurlements et les coups de schlague, leurs vêtements remplacés par des loques rayées bleu et blanc dès l'arrivée au camp... C'est ensuite la destruction morale et physique par humiliations constantes, des kommandos de travail inhumains, des rassemblements et comptages infinis dans le froid ou sous la neige, des rations de famine et le cortège des maladies endémiques – entérites, scarlatine, typhus, tuberculose... – qui achèvent les plus faibles ou les plus malchanceux.

Paul Hagenmuller, alors étudiant en chimie, pris dans la rafle de « la Gallia », livre un témoignage de la vie à Buchenwald : le travail harassant de 12 h dans les kommandos, les appels interminables sous la pluie. Soumis jour et nuit au droit de vie et de mort par « l'aristocratie » des camps (les kapos et les droits communs), les vols de nourriture et de couverture, dans le dénuement d'une misérable population polyglotte. Charles Sadron, membre du mouvement Combat dès 1941, déporté à Buchenwald puis assez vite à Dora, nous a livré un témoignage précieux sur le camp et le « tunnel de Dora » où étaient montées les fusées V1 et V2. À compter de février 1944, il va vivre treize mois dans des conditions hallucinantes, dignes de *l'Enfer* de Dante. Heureusement, après quelques temps, il est envoyé dans un kommando « d'intellectuels français » (sic), moins dur, chargé de la partie électromécanique (gyroscopes, relais, radioélectricité) de ces engins de mort. Il trouvera comment saboter « intelligemment » la partie électronique, au risque d'être pendu ou battu à mort s'il était découvert, éventuellement dénoncé.

Il refusera avec dignité la proposition de travailler dans le laboratoire du professeur von Braun qui voulait adoucir quelque peu ses conditions misérables.

Albert Kirrman, emprisonné à Clermont avant d'être envoyé à Compiègne puis en Allemagne, a été un modèle de droiture et de courage, remontant le moral des prisonniers plus jeunes. Un peu avant Noël 1943, sans illusion sur les risques encourus, il marque profondément la vingtaine d'Alsaciens présents en soulignant que leurs connaissances leur permettront de s'adapter aux conditions difficiles qui les attendent et qu'ils ont le devoir de « tenir le coup » physiquement et moralement pour témoigner et faire passer le message de la vérité aux futures générations. Il faut lire aussi sa description du camp de Buchenwald et le récit qu'il fait de la vie du « laboratoire de biochimie » du block 50, où sa qualité de « Professor Doktor » lui permettait d'astiquer parquets et paillasses avant d'effectuer des opérations d'analyse et de bactériologie pour un lieutenant SS s'intitulant chercheur, mais aussi d'aider quelques compatriotes français en les faisant profiter des emplois « protégés » du block 50.

Mathilde Fritz, étudiante dans le labo-

ratoire de Kirrman, déportée à Ravensbrück en février 1944 puis à Zwodau, a décrit les kommandos de travail, de la fabrication mécanique jusqu'aux terrassements, dans des conditions d'hostilité de la part des droits communs, déportées et kapos allemandes et polonaises. Seules l'entraide et la solidarité entre Françaises lui permit de survivre jusqu'au 7 mai 1945, date de la libération du camp par l'armée américaine. Rentrée en France, devenue Mme Brini, elle fut professeure de chimie organique à l'Institut de chimie de Strasbourg.

Le bilan pour l'Université après 1945 est lourd : 139 morts, fusillés, abattus ou morts en camp de concentration. Les quelques rescapés – maintenant presque tous décédés –, qui ont fait une carrière scientifique dans la chimie française et dans l'université à leur retour, ont dû aux circonstances, à leurs connaissances, parfois à la chance, mais surtout à une volonté et une force morale extraordinaires de ne pas succomber et de pouvoir témoigner. Ils ou elles en parlaient peu, comme si cette page de leur vie qui les avait profondément marqués était à oublier ou pouvait difficilement être comprise, et que la recherche et l'enseignement

universitaire remplissaient alors totalement leur esprit. Soixante-dix ans après novembre 1943, il est bon de rappeler leur souvenir, témoin à la fois de la noirceur et de la grandeur de la nature humaine.

Jean-Claude Bernier,
le 29 août 2013

- (1) *Sicherheitsdienst* : littéralement, le « service de sécurité », service de renseignement de la SS.
(2) *Prison du 92* : après l'invasion de la zone sud, le 11 novembre 1942, les troupes allemandes vont prendre possession des bâtiments de la caserne du 92^e régiment d'infanterie situé près de Clermont-Ferrand et en faire une prison. Jusqu'à fin août 1944, c'est là que seront détenus une grande partie des résistants internés et des personnes raflees de la région Auvergne avant leur déportation.

Bibliographie

- *De l'université aux camps de concentration – Témoignages strasbourgeois*, Les Belles Lettres, 1947.
- Margraff H., *Le serment de Kirrman – Chronique d'une guerre ordinaire – Auschwitz-Buchenwald-Flossenbürg*, Jérôme Do Bentzinger, 2009.
- Bischoff G., Strasbourg-Clermont 1939-1945 – L'Université de la Résistance, *Revue d'Histoire et de Philosophie Religieuses*, 2011, 91(3), p. 339.
- Bromberger J., *Histoire de la Résistance de l'Université française de Strasbourg à Clermont-Ferrand : Une affaire d'intérêt national pour le Grand Reich*, Ministère des Anciens combattants et Victimes de guerre, Délégation à la mémoire et à l'information historique, 1993.

<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 !



La cortisone au chev(al)et du peintre

Claude Monneret

Sixante ans après sa disparition, il est bon de se rappeler que Raoul Dufy était un peintre passionné de lumière. Sa peinture vive, gaie, spontanée, semble le témoin de sa joie de vivre. Comme le signale le Larousse, « *Dufy fut, entre les deux guerres, le « reporter » visuel amusé des spectacles offerts par un monde pacifié et jouisseur, tantôt naturel (champs de blé, moutonnement des vagues), tantôt mondain (plages, régates, ports, salle de concert).* »

Pourtant sa vie, longtemps paisible, ne fut pas exempte de difficultés. Elle fut même douloureuse car une longue et grave maladie rhumatismale, une polyarthrite, l'éprouva pendant de nombreuses années, le précipitant même dans la mort.

Raoul Dufy est né en 1877 au Havre. Doué d'un grand sens artistique, il s'exerça non seulement comme peintre, mais aussi comme graveur, illustrateur de livres, créateur de mode, décorateur et céramiste. Il expose pour la première fois au Salon des artistes français en 1901. Durant sa carrière de peintre, il va évoluer de l'impressionnisme au fauvisme, inspiré par Matisse puis par Cézanne.

En 1935, à l'âge de 58 ans, il est atteint de douleurs articulaires au niveau des doigts. Ces douleurs ne font que s'aggraver dans les années qui suivent et une invalidité croissante l'empêche d'exercer son art. Ses ennuis de santé le conduisent à trouver refuge dans le Midi, d'abord à Nice puis à Céret dans les Pyrénées-Orientales. Au début de l'année 1940, le Dr Bernard Nicolau raconte que son père, le Dr Pierre Nicolau, « *reçut un coup de téléphone de son ami le peintre Pierre Brune lui disant, que réfugié à Céret, Raoul Dufy était dans une très mauvaise condition physique, et installé dans un logement misérable. Le jour même, mon père alla le chercher, il trouva un grabataire, paralysé par une crise de rhumatismes déformants et l'hospitalisa dans sa clinique des Platanes à Perpignan* » [1]. Il est alors traité par des sels d'or qui lui procurent un léger mieux, puis suit de nombreuses cures thermales à Vernet-les-Bains et à Amélie-les-Bains, entre autres.

C'est à cette même période que le professeur Taddeus Reichstein à Bâle en Suisse et le professeur Edward Kendall à la clinique Mayo à Rochester aux États-Unis s'efforcent d'isoler le ou les principes actifs contenus dans des extraits du cortex surrénal censés traiter, dans un premier temps, la maladie d'Addison due à une insuffisance surrénalienne, mais qui pourrait aussi, selon les déductions de Philip Hench, permettre de soulager les patients atteints d'arthrite rhumatoïde. La tâche est ardue car les composés sont nombreux et les quantités très faibles. De plus à cette époque, les techniques modernes d'identification comme la

résonance magnétique nucléaire (RMN) et de séparation comme la chromatographie liquide haute performance (CLHP) n'existent pas encore. Seul le point de fusion constant après recristallisations ou la microanalyse sont garants de la pureté mais nécessitent des quantités non négligeables. À la recherche de traitement pour ses patients, Philip Hench se tourne alors vers son collègue Edward Kendall qui, comme on vient de le voir, s'était attaché dès 1933 avec ses collaborateurs à séparer et caractériser les nombreuses hormones provenant du cortex surrénal, travail laborieux s'il en est. Les travaux d'Edward Kendall sur les extractions à partir du cortex de la surrénale des mammifères lui permettent enfin d'isoler neuf hormones stéroïdes et apparentées, cinq étant cristallisées. Petit à petit, les structures de tous ces extraits seront élucidées.



Hench obtient ainsi des extraits pour réaliser ses essais cliniques. Les premiers extraits désignés comme « composés A à D » s'avèrent inefficaces, mais lorsqu'au printemps 1948 il administre le « composé E » – en l'occurrence la cortisone – à une

femme atteinte d'arthrite rhumatoïde à un stade très avancé, les résultats sont remarquables. Un nouvel essai est réalisé le 21 septembre 1948 avec une cortisone de synthèse. Trois jours plus tard, la femme est soulagée. Grâce au laboratoire Merck qui peut produire un lot de 1 kg de cortisone en quelques semaines, treize autres malades reçoivent le « composé E » pendant six mois. Parmi les malades ainsi traités, l'un peut se remettre à danser, un autre insiste pour prendre plusieurs bains dans la même journée, luxe qui lui était jusque-là refusé.

C'est à ce moment que le hasard va jouer un grand rôle dans la vie de Raoul Duffy.

En décembre 1949, le Dr F. Homburger, qui exerce à Boston et s'intéresse à l'art, découvre dans le magazine *Life magazine* une photo du peintre prise dans la cité thermale espagnole Caldas de Montbui près de Barcelone, où il est en traitement. À la vue des mains déformées de l'artiste, il lui écrit spontanément pour lui proposer un traitement par l'hormone corticotrope ou adrénocorticotrophine, l'ACTH, dont il vient justement de recevoir un lot de Armour and Company, une société agroalimentaire, et par la cortisone provenant de Merck. Dufy accepte après avis de son médecin personnel, le Dr Louis Férias, qui écrit à Homburger : « *Je vous suis très reconnaissant que mon patient et ami Raoul Dufy puisse bénéficier d'un traitement par la cortisone et ceci grâce à votre initiative.* » Raoul Dufy s'embarque immédiatement sur le De Grasse pour Boston via New York où il débarque le 20 avril 1950. Il est hospitalisé au Jewish Memorial Hospital à Roxbury, une proche banlieue de Boston où il va séjourner

du 25 avril au 22 juillet 1950. Lors de son arrivée à Boston, le Dr Homberger et son confrère le Dr Bonner réalisent des études cliniques sur l'ACTH sur des patients atteints de maladies chroniques, cancers et autres.

Après un bilan complet, un traitement à base d'ACTH, en intramusculaire d'abord seul, puis avec de l'acétate de cortisone à haute dose, est donc prescrit à Raoul Dufy, en même temps qu'il est soumis à des exercices physiques dont il était peu coutumier, préférant cigares, alcool et pinceaux, sans parler d'une sexualité encore très présente en dépit de son âge avancé. De grabataire qu'il était, il lâche ses béquilles et se remet à dessiner et à peindre. La vie lui sourit à nouveau bien que diverses complications apparaissent très vite, dues au traitement à haute dose de cortisone (100 mg par jour) : œdème, douleurs osseuses, troubles digestifs... Il est même enclin à une hyperactivité, à une certaine euphorie qui sont attribuées à son traitement.

Six mois plus tard, il souffre d'un abcès localisé à la fesse gauche, le site des injections répétées, de sorte qu'il est à nouveau hospitalisé, cette fois-ci au Massachusetts General Hospital où il va séjourner une semaine en décembre 1950, puis au New England Medical Center, recevant de l'oxytétracycline. Finalement, fin décembre 1950, il quitte définitivement Boston, prend quelques vacances à Tucson dans l'Arizona, puis rentre à Paris où il est suivi par l'endocrinologue René Fauvert.

Déjà peintre reconnu, Dufy est devenu une célébrité : le Tout-Paris artistique défile chez lui, impasse Guelma près de Pigalle, et même la femme du Président de la République de l'époque, Madame Vincent Auriol.

Tout va bien donc, et Raoul Dufy qui a alors 75 ans imagine qu'il a devant lui une dizaine d'années pour poursuivre son œuvre. Malheureusement, il n'en sera rien. En effet, alors qu'il a quitté Paris pour Forcalquier dans les Alpes de Haute-Provence, il meurt le 23 mars 1953 d'une probable et ultime complication de son traitement, une hémorragie intestinale.

En témoignage de sa reconnaissance à la cortisone qui lui permis d'exercer à nouveau son art, il peint un tableau intitulé *La cortisone*. Il signe également deux dessins à l'encre de Chine, l'un intitulé *Le Dr Bonner : la prise de sang*, l'autre *La visite du Dr Homburger*, pour témoigner de sa gratitude envers les deux médecins qui lui ont permis de poursuivre son œuvre pendant plus de deux ans. En réponse posthume, ceux-ci écrivaient dans le *New England Journal of Medicine* [2] : « *As physicians, we are gratified to have been instrumental in enabling this artist to create a substantial number of works that would not exist if his disease has taken its natural course.* »

En 1950, le prix Nobel de physiologie et de médecine était remis à Edward Calvin Kendall (États-Unis), Tadeusz Reichstein (Suisse) et Philip Hench (États-Unis) pour leurs découvertes relatives aux hormones du cortex des glandes surrénales, leurs structures et les effets biologiques. Celles-ci devaient soulager nombre de patients qui, comme Raoul



Dufy, souffraient de cette maladie invalidante, puis trouver bien d'autres applications, notamment dans les transplantations, mais aussi, grâce à la diversification des corticoïdes, dans l'asthme et les inflammations oculaires [3].

- [1] Lambolley C., *Raoul Dufy. L'ivresse des couleurs. Une passion fatale ?*, Académie des sciences et lettres de Montpellier, Séance du 25.10.1999, *Bulletin*, 2000, 30, p. 243.
- [2] Homburger F., Bonner C.D., The treatment of Raoul Dufy's arthritis, *N. Engl. J. Med.*, 1979, 301(12), p. 669.
- [3] Chast F., Histoire de la corticothérapie, *Rev. Med. Interne*, 2013, 34, p. 258.



Claude Monneret

est directeur de recherche émérite au CNRS, membre de l'Académie nationale de pharmacie*.

* Institut Curie, 26 rue d'Ulm, F-75248 Paris Cedex 05. Courriel : claudio.monneret@curie.fr

Connaissez-vous le site de l'AC ?

lactualitechimique.org

Alors, vite à votre souris !

Faut-il avoir peur du bisphénol A ?

Andrée Marquet et Yves Jacquot

Résumé

La dangerosité des perturbateurs endocriniens, dont le bisphénol A, fait l'objet d'une très abondante littérature et suscite de nombreux débats. Un regard, forcément personnel, est porté ici sur les différents aspects du problème, qu'il s'agisse des données de la biologie, de la toxicologie ou des synthèses des différentes agences de régulation et de gestion du risque. La plupart concluent que la situation est préoccupante, même si on est en face de très larges zones d'incertitude. Il s'agit d'un domaine où le positionnement social, idéologique et politique interfère avec le champ scientifique.

Mots-clés

Perturbateurs endocriniens, bisphénol A (BPA), récepteurs des estrogènes, épigénétique, effet des faibles doses, controverses.

Bisphénol A (BPA), phtalates et autres perturbateurs endocriniens sont à la pointe de l'actualité et suscitent nombre de controverses et protestations contre leur utilisation. Ceci s'est traduit par une loi votée en décembre 2012, qui modifie le texte de la loi de 2010 interdisant la fabrication et la commercialisation de biberons contenant du BPA. Il s'agit d'étendre cette suspension, qui implique en outre l'importation, l'exportation et la mise sur le marché, à l'ensemble des conditionnements à usage alimentaire. L'application de cette mesure devra être effective au 1^{er} janvier 2015. Toutefois, elle l'est depuis le 1^{er} janvier 2013 pour les produits destinés à entrer en contact direct avec des denrées alimentaires pour les nourrissons et enfants en bas âge.

Le débat est loin d'être clos, et fort heureusement, les études scientifiques se poursuivent. Restons modestes face à la complexité du problème, mais essayons de faire le point, en évitant les slogans. La difficulté ne vient pas du manque d'information, mais au contraire de l'énorme masse de données cliniques souvent contradictoires, de rapports, enquêtes et controverses, à partir desquels il est très difficile de faire un travail de synthèse totalement objectif. Il n'est pas question de se substituer aux nombreux comités d'experts qui ont travaillé sur le sujet, mais tout au plus de regarder cette littérature avec un peu de recul.

De quoi parle-t-on ? Que disent la science, les agences de régulation et les associations environnementales ? Que font les décideurs ?

Qu'est-ce qu'un perturbateur endocrinien ?

Un perturbateur endocrinien (PE) potentiel est une substance (ou un mélange) exogène susceptible d'induire une perturbation endocrinienne dans un organisme intact, chez ses descendants ou au sein de (sous-)populations. C'est la définition de l'OMS adoptée par l'Union européenne. Il n'existe pas de consensus international sur cette définition qui sera effectivement lourde de conséquences quand fin 2013, de nouveaux règlements européens régiront la mise sur le marché des pesticides et biocides. S'agira-t-il de toute substance capable d'interférer avec une voie hormonale, ou uniquement de celles qui sont recensées par les tests de toxicologie réglementaire ?

L'*encadré 1* (p. 12) donne une liste (non exhaustive) de substances classées comme PE. Il n'est pas question dans cet article d'être complet et de couvrir l'océan de littérature

consacré à toutes ces molécules. Nous nous focaliserons sur le BPA, suspecté d'intervenir dans de nombreuses pathologies : infertilité, cancer, diabète, obésité, processus cognitifs et comportement.

Le choix est d'approfondir le sujet, plutôt que de faire un catalogue, les analyses et commentaires que l'on peut faire sur cet exemple étant probablement aisément transposables dans leur démarche aux autres substances.

Dans le même *encadré*, sont répertoriés les principaux usages du BPA. Deux produits le contenant sont particulièrement dans le collimateur : les polycarbonates (matière première des biberons interdits ainsi que d'autres récipients transparents, lentilles de contact...) et les résines époxy (revêtement intérieur des canettes et boîtes de conserve). Dans les deux cas, le BPA est utilisé comme monomère. Sa présence à l'état libre peut être due à des restes de monomère ou à son relargage à partir du polymère. Les papiers thermiques (tickets de caisse...) sont quant à eux recouverts de BPA non polymérisé qui sert de révélateur, en noircissant au chauffage.

Le BPA fut synthétisé pour la première fois en 1891, mais il a été très étudié, surtout dans les années 1930 en tant qu'estrogène (œstrogène) de synthèse potentiel, lors de l'étude des relations structure-activité (RSA) du distilbène. L'élément important est la présence dans ces deux composés des deux groupes -OH situés à une distance d'environ 10 Å, voisine de celle que l'on trouve dans l'hormone naturelle, l'estradiol (*figure 1* p. 12).

Le distilbène a montré des propriétés estrogènes « intéressantes », avec le résultat que l'on sait. Prescrit massivement aux femmes enceintes pour prévenir les fausses couches, il a conduit à des conséquences graves chez les enfants de ces femmes, garçons et filles : malformations génitales, et chez les filles : infertilité, accouchements prématurés, cancers du vagin et de l'utérus... Des effets semblent apparaître également chez les petits enfants. Mis sur le marché en 1941, le distilbène a été interdit aux États-Unis en 1971, et en France en... 1977.

Glossaire

BPA : bisphénol A
BPS : bisphénol S
DJA : dose journalière acceptable
NOAEL : « no observed adverse effect level », dose critique
PE : perturbateur endocrinien
RE : récepteur des estrogènes
RSA : relations structure-activité

Encadré 1

Perturbateurs endocriniens et BPA

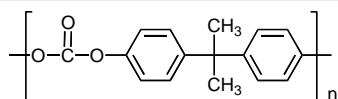
Exemples de familles de molécules à effet perturbateur endocrinien et leurs sources potentielles

D'après : Expertise collective AFSSET/Inserm, 2008 : Cancer et environnement.

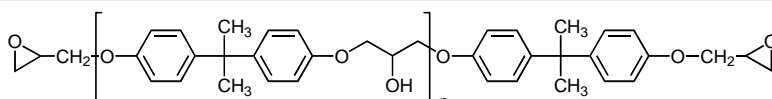
Famille chimique		Exemples
Phtalates	Plastiques (dont certains jouets pour enfants), cosmétiques	Dibutyl phtalate
Alkylphénols	Détergents, plastiques, pesticides, additifs pour carburants	Nonylphénol
Hydrocarbures aromatiques polycycliques	Sources de combustion : fumée de cigarette, émission des moteurs diesels, incendies	Benzo(a)pyrène
Polychlorobiphényles (ou pyralènes)	Transformateurs électriques	PCB, arochlor
Anciens pesticides	Résiduels de stockage, pollution rémanente	DDT, dieldrine, chlordane, chlordécone
Autres pesticides	Agriculture, nettoyages urbains, jardins particuliers	Atrazine, éthylène thiourée, heptachlore, lindane, malathion
Retardateurs de flamme	Mousses pour les mobiliers, tapis, équipements électroniques	Polybromodiphényles (PBDE)
Dérivés phénoliques	Désinfectants, plastiques, cosmétiques	Bisphénol A, parabènes, halogénophénols
Phytoestrogènes	Plantes (légumineuses)	Coumarines, isoflavones (génistéine)
Ions inorganiques	Cations métalliques divalents : Cd, Pb, Hg... Anions : nitrites, sélénites, perchlorate...	

Utilisations du BPA

Globalement, la production annuelle mondiale de BPA, estimée à plus de 3 millions de tonnes, est destinée pour environ 75 % à la fabrication de polycarbonates, 20 % à la production de résines époxydes et 5 % aux autres usages.



polycarbonates de BPA



résines époxy

Autres usages [14a] : additif dans les polyamides, réactif pour la fabrication des retardateurs de flamme, révélateur pour papier thermique, antioxydant dans l'industrie automobile, agent de traitement pour le resurfaçage du béton, fluides caloporteurs et lubrifiants, industrie des peintures, antioxydant dans les PVC, polymères à base de BPA dans des produits cosmétiques (hors France) et ciments dentaires.

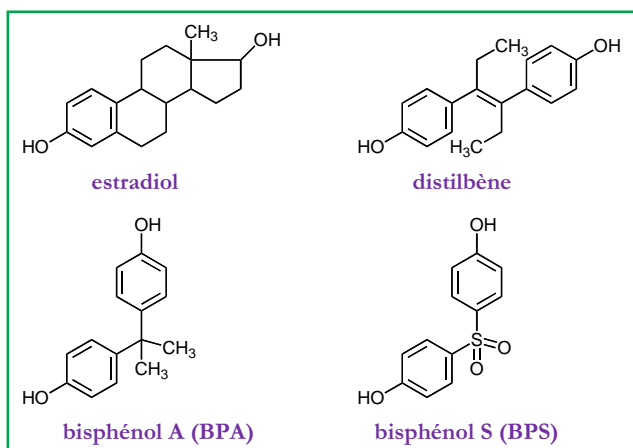
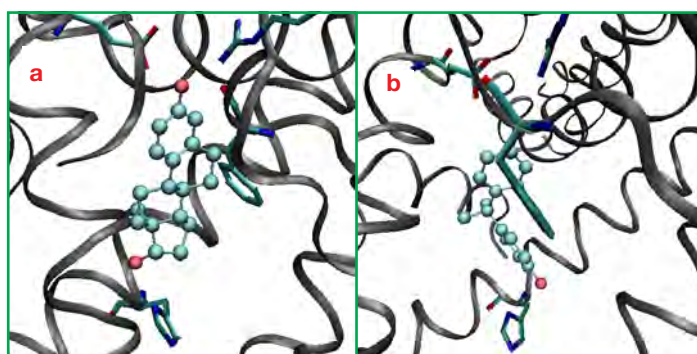


Figure 1.

Figure 2 - Mode de liaison de l'estradiol (a) et du BPA (b) dans la poche du récepteur des estrogènes RE α .

Les propriétés estrogènes du BPA se sont révélées faibles et il ne fut pas utilisé comme tel. Mais c'est bien son interaction avec les récepteurs des estrogènes (RE) qui est au centre des discussions sur ses effets (figure 2), ce qui n'exclut pas qu'il interagisse avec d'autres cibles.

Il apparaît de plus en plus évident que les récepteurs des estrogènes sont ubiquitaires, présents dans pratiquement tous les tissus, et pas seulement dans les organes de la

reproduction. Il n'est donc pas étonnant que les effets des PE soient multiples et suspectés dans de nombreuses pathologies.

Les études de RSA montrent que les groupements requis pour induire une affinité pour les RE sont deux phénols séparés par une partie hydrophobe, les deux groupes -OH étant distants d'environ 10 Å [1]. Il n'est donc pas non plus surprenant que la liste des PE potentiels soit longue, même si leurs affinités pour les RE peuvent être très variables.

Encadré 2

Comment fonctionnent les hormones stéroïdes ?

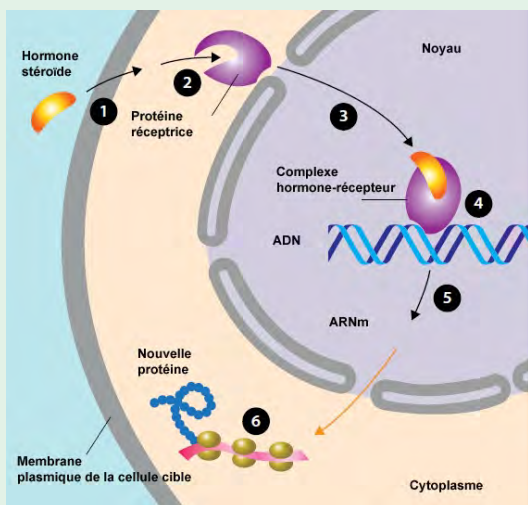


Schéma simplifié du mécanisme d'action d'une hormone stéroïde via les récepteurs nucléaires (d'après [14e]).

Comme la plupart des composés biologiquement actifs, les hormones stéroïdes agissent *via* un récepteur protéique. Alors qu'une grande majorité d'entre eux se trouvent dans la membrane cellulaire, il s'agit, dans le cas des stéroïdes, d'une famille de récepteurs dits nucléaires. Le stéroïde, lipophile, peut traverser la membrane et pénétrer directement dans la cellule pour se lier à la protéine réceptrice, présente dans le cytoplasme. Le complexe hormone-récepteur pénètre dans le noyau, se fixe sur une région spécifique de l'ADN – le HRE (« hormone responsive element ») – de certains gènes cibles et régule ainsi *via* une machinerie assez bien décryptée, la biosynthèse des protéines codées par ces gènes.

Mais on a découvert récemment qu'il existe également, à côté de cette voie principale impliquant deux récepteurs nucléaires, RE α et RE β dans le cas des estrogènes, des récepteurs membranaires, dont l'origine et la fonction sont à présent discutées. La migration des RE, du noyau vers la membrane, a été observée [2]. Ce seraient donc les mêmes protéines qui navigueraient entre noyau et membrane, avec les mêmes affinités pour leur ligand. On a aussi découvert récemment des formes tronquées de ces récepteurs, qui jouent probablement un rôle physiologique. D'autres auteurs considèrent qu'une autre protéine membranaire bien identifiée, GPR30, est également un récepteur aux estrogènes [30]. Il n'y a pas encore consensus entre les différentes écoles.

Ce qui semble acquis aujourd'hui, c'est qu'outre leur action génomique (*via* les récepteurs nucléaires), les estrogènes interagissent également avec des récepteurs membranaires *via* un mécanisme rapide par rapport à celui de la voie génomique. Les médiateurs impliqués dans ce cas sont encore mal identifiés. Certaines expériences montrent des effets à faible dose de l'estradiol qui ne peuvent s'expliquer si ces récepteurs membranaires sont identiques à RE α et RE β , d'où l'hypothèse de la présence d'un ou plusieurs autre(s) récepteur(s) qui pourrait expliquer les courbes effet/dose non monotones observées [5] (voir *figure 3*).

L'interaction entre le BPA et ces récepteurs est assez bien documentée. C'est ainsi, par exemple, qu'une affinité de l'ordre du nanomolaire du BPA pour GPR30 a été mesurée. Des effets ont été observés pour une concentration picomolaire de BPA avec divers modèles cellulaires (augmentation du Ca²⁺ intracellulaire à l'origine de diverses réponses, prolifération...) [6]. L'effet rapide du BPA, non expliqué par son unique interaction avec les récepteurs nucléaires, est également compatible avec l'intervention des RE membranaires.

Le sujet n'est pas épuisé. On sait que le BPA peut interagir également avec d'autres récepteurs, nucléaires ou non, comme par exemple *via* la voie des protéines kinases qui stimule la prolifération cellulaire, mais cette discussion spécialisée dépasse le cadre de cet article.

Que dit la biologie ?

Les données biochimiques sur les récepteurs des estrogènes

Le mécanisme d'action classique des hormones stéroïdes est représenté dans l'*encadré 2*.

Ce schéma, établi depuis longtemps, montre une action sur le génome : l'hormone se lie à une protéine réceptrice et le complexe hormone-récepteur se fixe dans le noyau sur une zone spécifique de divers gènes. On parle donc de récepteurs nucléaires. Il s'en suit une régulation de l'expression de ces gènes, c'est-à-dire *in fine* de la synthèse de protéines codées par chacun d'eux. Ce mécanisme est maintenant assez bien connu.

Mais la grande découverte récente, c'est que ces récepteurs sont également présents dans d'autres compartiments cellulaires. La migration des RE du noyau vers la membrane ne fait désormais plus aucun doute [2]. Cependant, pour rendre compte de certaines données expérimentales, il est nécessaire d'envisager l'implication d'autres protéines réceptrices [3]. Les mécanismes d'action *via* ces deux types de récepteurs, nucléaires et membranaires, sont différents, celui des seconds étant encore mal compris. En bref, il s'agit d'un domaine en pleine effervescence. « *On a ouvert une boîte de Pandore* », dit un des chercheurs travaillant sur ce sujet.

Quel rôle joue le bisphénol A ?

• Au niveau des récepteurs des estrogènes (*encadré 2*)

Ce rôle a d'abord été attribué à son interaction avec les récepteurs nucléaires vis-à-vis desquels il est considéré comme un agoniste, mais les différentes expériences publiées sont loin de constituer une image cohérente. En particulier, sa faible affinité pour ces récepteurs (plus de mille fois inférieure à celle de l'hormone naturelle, l'estradiol) [4] est peu compatible avec les effets observés à faible dose (de l'ordre du picomolaire) et avec l'existence de courbes en U inversé pour les effets dose-réponse [5] (*figure 3* p. 14). Ce sont des récepteurs estrogènes membranaires (et peut-être d'autres) qui en sont jugés responsables [6].

• À travers l'épigénétique (*encadré 3* p. 15)

On sait aussi que certaines substances xénobiotiques exercent leur activité à travers l'épigénétique. La complexité des mécanismes de l'épigénétique, encore largement explorés, rend également le problème très difficile. Il est cependant clair que cela passe, entre autres, par la méthylation de l'ADN et par la modification des histones. Il a été montré que le profil de méthylation de l'ADN est dépendant de l'alimentation et de certaines substances présentes dans l'environnement [7].

De nombreuses études révèlent que l'exposition au BPA provoque une hypométhylation de divers gènes, ce qui se traduit par une diminution de l'expression des protéines correspondantes [8].

Diverses expériences montrent que le profil de méthylation est conservé lors des divisions cellulaires, jusqu'à l'âge adulte, ce qui peut expliquer des pathologies survenant tardivement. D'autre part, le fait que ces modifications du degré de méthylation soient transmissibles aux générations suivantes est étayé par un certain nombre d'observations biologiques ou épidémiologiques [9].

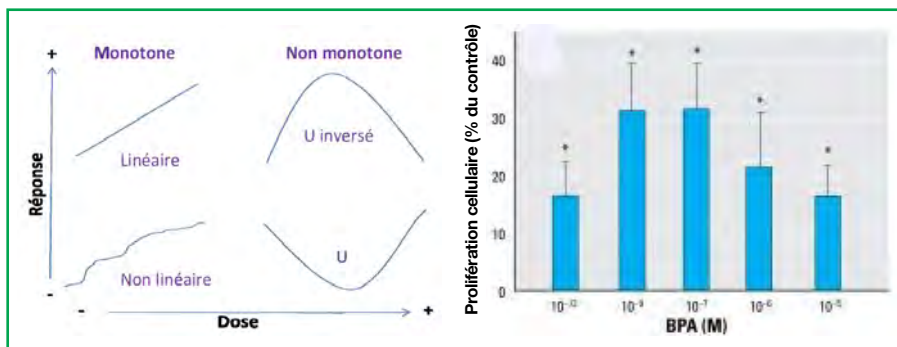


Figure 3 - À gauche : différents types de courbes dose-réponse observés [10b]. À droite : courbe expérimentale de prolifération d'une lignée de cellules testiculaires humaines [5].

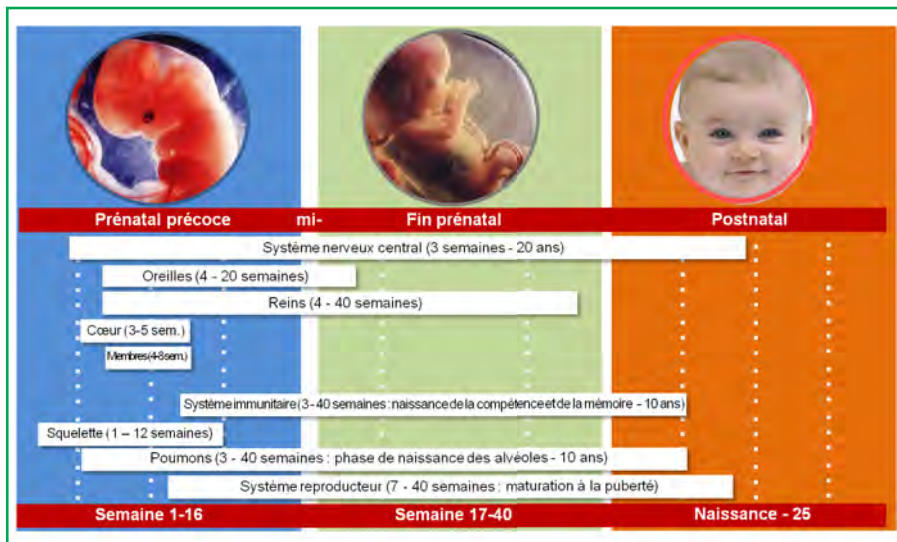


Figure 4 - Chronologie de l'organogenèse (d'après [14e]).

• Fenêtres de sensibilité

Il est établi par ailleurs que l'effet des substances exogènes dépend de la période et de la durée d'exposition au cours du développement d'un individu. Bon nombre de tissus se formant au cours d'une période spécifique, qui est la fenêtre de sensibilité privilégiée aux PE, on comprend aisément pourquoi ce sont les enfants, surtout dans la période prénatale, qui sont les plus sensibles à ces expositions (figure 4).

Ce qui précède montre que la toxicité des perturbateurs endocriniens est scientifiquement rationalisable et plausible. Mais qu'en est-il en réalité, en termes de santé humaine et environnementale, et de quels autres outils disposons-nous pour l'appréhender ?

Que dit la toxicologie ?

On se référera avec profit au numéro thématique « Toxicologie environnementale et humaine » de *L'Actualité Chimique* qui fait le point sur les avancées récentes et les défis de cette science en plein développement [10a].

Rappelons simplement que la démarche de la toxicologie classique, qui est le socle de la toxicologie réglementaire, consiste à tester un composé à différentes doses (généralement plus élevées que celles auxquelles les systèmes vivants sont exposés) et à diminuer ces doses jusqu'à ce qu'aucun effet

ne soit observé. On détermine ainsi une dose critique : le NOAEL (« no observed adverse effect level »), ou encore le LOAEL (« lowest observed adverse effect level »), qui sont, il faut le reconnaître, des notions assez floues.

Et si « la dose ne faisait pas le poison » ?

Une quasi-révolution est intervenue quand on a découvert que la fameuse formule de Paracelse pouvait être mise en défaut [10b].

Les relations dose-réponse observées sont le plus souvent linéaires ; toutefois, elles suscitent un premier débat. Peut-on extrapoler la courbe vers les faibles concentrations auxquelles on n'observe pas d'effet ? En cas de réponse négative, on conclura à l'existence d'un seuil, et la dose retenue sera validée. Par contre dans certains cas, on estime qu'il est légitime d'extrapoler ; il s'agira donc d'une relation dose-réponse sans seuil. Mais les arguments pour choisir l'une ou l'autre hypothèse sont souvent faibles ou même subjectifs [11].

On a également observé qu'il pouvait exister des relations non monotones, dites biphasiques, avec des courbes en U ou U inversé (figure 3). Une telle courbe en U inversé a précisément été observée avec les hormones stéroïdes, les phytoestrogènes et certains perturbateurs endocriniens. Ceci a suscité bien des controverses [12], certains refusant cette remise en cause du dogme. Mais l'évidence s'installe... La question est alors : comment est-ce possible ?

On vient de voir que les mécanismes d'action, aussi bien des hormones que des PE, étaient multiples ; ils correspondent très probablement à l'interaction de ces molécules avec des cibles différentes, cibles pour lesquelles elles n'ont pas les mêmes affinités, voire des réponses opposées. Les effets induits par l'interaction avec ces différentes cibles résultent de mécanismes différents. Leur compétition peut dépendre de la nature de la cellule, de son état physiologique, de ses voies métaboliques, de la durée d'exposition, etc.

Même si leur analyse reste complexe, l'existence de ces courbes non monotones n'a donc rien de surprenant.

Les sources d'incertitude

Contrairement à l'approche biochimique, souvent basée sur des expériences avec des systèmes acellulaires ou des cultures cellulaires, qui sont relativement reproductibles, les études de toxicité sont encore très souvent menées sur l'animal (même si on cherche de plus en plus à développer des méthodes alternatives). Elles ont une marge d'incertitude beaucoup plus grande.

De nombreux facteurs peuvent expliquer la non-reproductibilité entre les résultats obtenus dans différents laboratoires :
 - l'utilisation de matériels biologiques et protocoles différents, de techniques analytiques différentes, plus ou moins sensibles ;
 - les facteurs de biodisponibilité qui conditionnent la concentration effective à un temps donné et qui dépendent du mode d'administration, du métabolisme, de la cinétique d'élimination, etc. ;

- la valeur des études statistiques, qui dépend du nombre d'animaux utilisés ;
- la non-inclusion des faibles doses et de l'exposition à long terme dans les expériences.

Toxicologie expérimentale et évaluation des risques pour l'homme

De la valeur du NOAEL déterminé expérimentalement, il faut, pour la réglementation, déduire la dose journalière acceptable (DJA), qui sera la référence officielle. Pour cela, on divise le NOAEL par un facteur entre 10 et 1 000 selon les études, pour laisser une large marge de sécurité. La grande variabilité de ce facteur dépend de l'évaluation quantitative des incertitudes, qui dépend elle-même du modèle choisi par les auteurs et, pourquoi pas, d'une dose de subjectivité.

En l'absence de données, il faut quand même des règles, mais il ne faut jamais croire à 100 % à la DJA !

Deux facteurs sont particulièrement importants. Au premier chef, la transposition à l'homme des résultats obtenus chez l'animal pose un vrai problème car l'homme peut être plus sensible que l'animal, ou moins.

Alors que la plupart des données expérimentales ont été obtenues chez l'animal, une publication récente [13], largement médiatisée par l'Inserm et le CEA, montre pour la première fois que de faibles concentrations de BPA sont suffisantes pour agir négativement sur des tissus de testicule humain. Le BPA induit une diminution de la production de testostérone, l'hormone de la masculinisation. La même expérience réalisée sur des testicules de rat et de souris indique qu'ils sont moins sensibles que les tissus humains.

L'autre facteur très limitant est l'évaluation de l'exposition de la population générale (alimentation, environnement...), ce qui n'est pas une mince affaire. Le manque de données à cet égard est criant.

Il est à souligner que les études reposent toutes sur les doses administrées, sans tenir compte du temps d'exposi-

tion. Mais quid d'une administration de très faibles doses d'estrogènes (bien inférieures aux doses limites) sur de longues périodes, aspect trop souvent ignoré ? La multiexposition à différents PE, avec des effets probablement additifs, doit évidemment être également étudiée.

L'apport de l'épidémiologie

Les études épidémiologiques sont indispensables dans la mesure où elles sont les seules à rapporter des résultats sur l'homme ! Mais il s'agit d'une discipline dépassant les compétences des auteurs qui ne sont pas en mesure de faire une analyse pertinente des résultats. Les propos qui suivent se réfèrent aux différents rapports publiés ces trois dernières années par les grandes institutions.

Que disent les rapports institutionnels ?

Nous avons consulté quelques-uns d'entre eux, émanant de l'Anses, de la Commission européenne, de l'OMS/PNUE⁽¹⁾, de l'OPECST⁽²⁾, de l'Académie de médecine et de l'Inserm [14]. La totalité représente un volume de l'ordre de mille pages. Le lecteur comprendra qu'on ne puisse pas rapporter l'ensemble des contenus. Ces rapports sont bien documentés scientifiquement, équilibrés, avec cependant des angles de vue différents. Nous avons choisi de développer celui de l'Anses, qui est le plus récent et consacré exclusivement au BPA.

Le rapport de l'Anses 2013

Le rapport 2013, « Évaluation des risques du bisphénol A pour la santé humaine »⁽³⁾ [14b], fait suite à une première étude publiée en 2011 [14a], dans laquelle sont très bien analysées les difficultés méthodologiques rencontrées pour faire une synthèse des études existantes, difficultés que nous

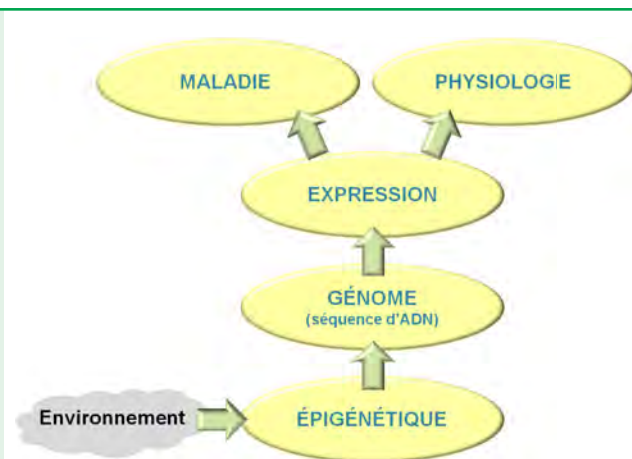
Encadré 3

Qu'est-ce que l'épigénétique ?

L'épigénétique est l'étude des changements d'expression des gènes, transmissibles au travers des divisions cellulaires, voire au travers des générations (même quand le stimulus initial a disparu), sans changement de la séquence d'ADN. La séquence du génome n'explique pas tout. Il existe une centaine de cellules aux propriétés et fonctions différentes, alors qu'elles portent toutes la même information dans leurs gènes. L'épigénétique fait le lien entre le génotype et le phénotype (l'ensemble des caractères exprimés). Les marques biochimiques de l'épigénétique se trouvent sur l'ADN et les histones (protéines autour desquelles s'enroule l'ADN dans le noyau). La marque la mieux étudiée est la méthylation des promoteurs ou des séquences régulatrices des gènes, qui réprime généralement leur expression. Diverses expériences montrent que cette méthylation est conservée au cours des divisions cellulaires qui se produisent lors du développement de l'embryon, jusqu'à l'âge adulte [9]. C'est un mécanisme important par lequel les substances exogènes présentes dans l'environnement influencent la physiologie d'un organisme.

Si lors de la gestation, l'exposition à un toxique intervient sur le niveau de méthylation de l'ADN, l'effet pourra se faire sentir chez l'adulte, au terme de multiples divisions cellulaires [9].

La transmission aux générations suivantes est étayée par de nombreuses observations, mais son mécanisme est loin d'être compris [7a]. Ce sont les expériences *in vivo* sur l'animal qui éclairent le sujet. Une des plus classiques a été réalisée avec une souche de souris dite *agouti* [9]. Ces souris ont le même gène *agouti*, responsable de la couleur du pelage. Malgré cela, certaines sont brun chiné et d'autres jaunes... Ceci n'est pas dû à une mutation génétique, mais à l'état de méthylation d'une petite séquence d'ADN proche du



Mécanisme proposé de l'influence de l'environnement sur l'épigénétique (d'après [9a]).

gène *agouti*. Elles sont jaunes quand ce gène est exprimé, c'est-à-dire quand il n'est pas méthylé. À l'état méthylé, le gène est réprimé : la couleur sera brune. Dans la descendance d'une mère brune, on observe une proportion plus importante de petits bruns, ce qui incite à penser que la marque épigénétique, c'est-à-dire la méthylation, est capable de passer à travers les générations. L'exposition de la mère au BPA provoque une hypométhylation de l'ADN et augmente la proportion de souris jaunes. On a par ailleurs constaté que les jaunes étaient plus susceptibles à l'obésité, au diabète et au cancer, d'où l'implication plausible de ce perturbateur endocrinien dans ces pathologies.

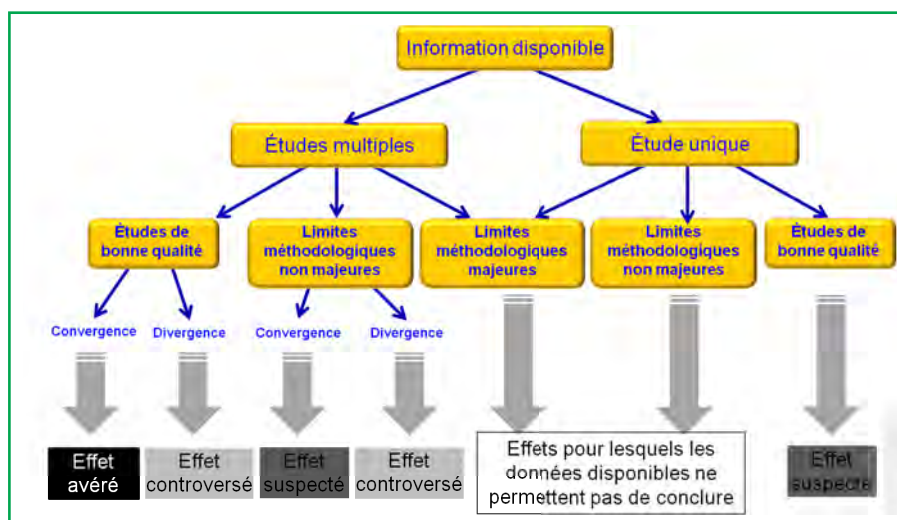


Figure 5 - L'arbre de décision (d'après [14a]).

venons de répertorier dans la partie « Que dit la toxicologie ? ». L'arbre de décision utilisé dans cette étude est indiqué figure 5.

Le rapport 2013 prend en compte les données postérieures, mais les conclusions et recommandations n'ont pas vraiment changé. Il conclut à des effets avérés chez l'animal et suspectés chez l'homme. C'est ce sur quoi repose l'estimation des risques sanitaires, via l'évaluation des repères toxicologiques. Ces conclusions identifient, en l'état actuel des connaissances et sur la base de la méthodologie adoptée, des situations à risque pour l'enfant à naître liées à une exposition au BPA pendant la grossesse. Ces risques portent sur la glande mammaire (augmentation du nombre de structures épithéliales indifférenciées ainsi que de la sensibilité de la glande mammaire à la transformation tumorale). Le niveau de confiance a été qualifié de « modéré »⁽⁴⁾.

En ce qui concerne l'exposition, l'étude a mis en évidence la part prépondérante de l'exposition alimentaire. Néanmoins, l'étude de scénarios particuliers d'exposition au cours de la grossesse a permis d'identifier des risques spécifiques associés à la manipulation de papiers thermiques et par ailleurs à la consommation d'eaux conditionnées dans des bonbonnes en polycarbonate. Le scénario relatif à la manipulation de papiers thermiques conduit ainsi à mettre en évidence, outre l'effet sur la glande mammaire, des situations à risque sur d'autres effets sanitaires pour l'enfant à naître. Ils peuvent concerner le cerveau et le comportement, le métabolisme et l'obésité, ou encore l'appareil reproducteur féminin. Compte tenu des nombreuses incertitudes associées à l'exercice d'évaluation des risques, le niveau de confiance a été qualifié de « limité » par les experts⁽⁴⁾. À ce jour, les données disponibles sont insuffisantes pour conduire une évaluation du risque pour d'autres populations (nourrissons, enfants, adolescents...).

À noter dans cette dernière édition, une étude consacrée aux alternatives à l'utilisation du BPA. Il s'agit effectivement d'une question urgente. Plus de 70 études ont été recensées, la conclusion étant que la validation est impossible compte tenu des données disponibles, et aucune alternative n'a encore émergé. Une attention particulière a été portée aux autres composés de la famille des bisphénols qui sont des substituts potentiels. Le bisphénol S (BPS) (figure 1) commence à être utilisé dans les papiers thermiques (figure 6) ou comme monomère dans les résines polysulfones. Là encore, les données sont insuffisantes pour permettre une évaluation du

risque fiable. Mais tous ces bisphénols ont des propriétés estrogéniques, ce qui est logique vu leur structure, comme nous l'avons souligné.

Il semble qu'aucune étude de toxicité *in vivo* du BPS n'a été conduite jusqu'ici. Ceci est d'autant plus urgent que même si le BPS est un estrogène faible vis-à-vis des récepteurs nucléaires, il vient d'être montré qu'il interfère aussi à très faible dose avec les voies de signalisation membranaires estrogéno-dépendantes [15]. De plus, le BPS est beaucoup moins biodégradable que le BPA dans les eaux, où il est quasiment persistant [16].

Le rapport aborde également les représentations sociales des incertitudes concernant les PE, examinées à travers une série d'auditions. Les questions qui ont émergé dans les débats ont porté sur les aspects déjà soulignés : courbes dose-réponse non monotonnes, pertinence des tests, extrapolation de l'animal à l'homme, effets des mélanges, effets transgénérationnels.

Le rapport constate « un faible contraste des propos, là où les prises de position auraient pu être plus marquées. »

Recommandations :

Elles n'ont rien de révolutionnaire :

- diminuer l'exposition, en particulier par voie alimentaire et par l'utilisation des papiers thermiques contenant du BPA ou d'autres bisphénols ;
- acquérir des connaissances nouvelles (mécanisme d'action, exposition post-natale) ;
- développer les produits de substitution ;
- classer le BPA comme reprotoxique dans le cadre du règlement REACH (« Registration, Evaluation, Autorisation of Chemicals »).

Qu'en est-il des conclusions et recommandations des autres rapports ?

Les différents rapports mentionnés sont tous bien documentés scientifiquement. Leurs conclusions présentent beaucoup d'analogies, même si chacun a une coloration propre, et tout le monde est à peu près d'accord sur la complexité du problème et l'insuffisance des données. Il est impossible de tout reprendre ici.

• Le rapport de l'Académie de médecine [14c] s'intéresse uniquement aux cancers. Il conclut que pour la plupart des formes de cancer, « des données convergentes sont en faveur d'un effet co-carcinogène du BPA possible voire probable dans l'espèce humaine, surtout dans les fenêtres d'exposition pré et périnatales et chez les sujets qui n'auraient pas la capacité d'inactiver *in vivo* le BPA notamment par conjugaison. »

Il recommande en outre de mieux informer le public, de modifier les DJA réglementaires, mais de l'interdire seulement quand on aura des produits de remplacement bien contrôlés.

• Le rapport Kortenkamp [14d] est orienté vers les recommandations à mettre à disposition de la régulation européenne. Il insiste en particulier sur la grande insuffisance des tests validés pour la réglementation, et de même au niveau recherche. Il soutient la proposition de créer une classe spéciale, en termes de régulation, pour les PE.

- Celui de l'OMS [14e] souligne que la plupart des données acquises concernent les pays développés et que tout reste à faire pour les autres. Il insiste également beaucoup sur la validation des tests.
- Celui de l'OPECST [14f] analyse également de manière précise les données scientifiques disponibles. Il insiste comme il se doit sur « le temps de l'action » et la mise en œuvre du principe de précaution.
- Le rapport de l'Inserm [14g] est plus général et s'intéresse à l'ensemble des pesticides. Il met l'accent sur les études épidémiologiques et insiste en particulier sur la nécessité d'améliorer les moyens d'étude des expositions.

Les controverses

Après ce résumé qui se veut objectif des données scientifiques du problème, il reste à se demander pourquoi le sujet est si passionnel, et les discussions si vives ? Qu'il y ait controverses sur ce terrain encore très mouvant n'a rien d'inattendu. Elles sont de deux natures :

- **Le premier niveau**, scientifique, concerne les recherches en cours sur les nouveaux mécanismes envisagés, les études de toxicologie expérimentale et les modèles épidémiologiques. Ces discussions n'ont rien que de très normal si l'on considère la complexité du problème et la masse des inconnues. Mais ceci ne justifie pas la passion qui les accompagne, et il faut bien admettre qu'elle est induite par l'intrusion dans le domaine purement scientifique d'éléments extérieurs (conflits d'intérêts, convictions politiques...).

C'est ainsi qu'une revue récente [17], commandée par la Société allemande de toxicologie⁽⁵⁾, qui compile les résultats de centaines d'études sur le BPA, conclut avec une belle certitude « *that the current TDI (Tolerated Daily Intake Value) for BPA is adequately justified and that the available evidence indicates that BPA exposure represents no noteworthy risk to the health of the human population, including newborns and babies.* » Dans cette revue, les publications rapportant un effet néfaste du BPA sont systématiquement considérées comme non valides pour l'évaluation du risque. Compte tenu de tout ce que l'on sait par ailleurs, que nous venons de rapporter, il est permis d'être surpris !

De son côté, l'American Chemistry Council (l'association américaine des industries chimiques) publie « *What are the BPA myths?* » [18], réfutant la plupart des données sur les effets adverses du BPA, en s'appuyant sur les seuls rapports qui vont dans le même sens. Le choix du mot « *myth* » n'est-il pas inapproprié ?

En fait, il ne s'agit pas de documents isolés. Les rapports que nous avons analysés, ainsi que la plupart des papiers qui s'intéressent à ces controverses, soulignent que l'on constate une grande divergence entre les conclusions des travaux financés sur fonds publics et ceux qui sont conduits dans l'industrie ou financés par elle. Par exemple, une étude portant sur 231 publications rapporte que toutes celles financées par l'industrie (14/14) concluent à l'absence d'effets du BPA à faible dose, tandis que 202/217 papiers émanant de la recherche académique concluent à un effet néfaste [19].

La controverse est également vive au niveau des agences : aux États-Unis par exemple, deux agences

gouvernementales émettent des avis différents. Pour la FDA (Food and Drug Administration), le BPA est sans danger au niveau courant d'exposition, tandis que le NTP (National Toxicology Programme) conclut qu'il est préoccupant.

En Europe, la position de l'EFSA (European Food Safety Authority) [20] suscite des polémiques particulièrement vives. Elle conclut qu'il n'y a aucune raison de modifier la DJA pour le BPA et rejette la prise en compte des effets des faibles doses. Mais le choix des experts qu'elle recrute et sa gestion des conflits d'intérêt sont fortement critiqués par diverses instances européennes (parlement, cour des comptes).

Il faut aussi remarquer que les divers rapports institutionnels sont si touffus qu'il est aisé d'en extraire (de bonne foi ou pas) les phrases qui illustrent la thèse que l'on défend !

L'histoire des sciences en a vu d'autres, et la science finit par vaincre. Mais cela prendra du temps... Et en attendant ?

- **Le second niveau** se situe dans l'espace public. Les controverses y sont alimentées par les interventions des associations de défense de la santé et de l'environnement, et par celles des médias. Tout ceci est parfaitement légitime. Ne soyons pas scientistes et acceptons que d'autres voix aient quelque chose à dire.

Comme l'a souligné l'Anses à propos des auditions conduites lors de l'élaboration du dernier rapport [14b], « *l'intérêt majeur de ces auditions aura été de montrer que le champ des perturbateurs endocriniens déborde aujourd'hui largement le champ scientifique propre, s'inscrivant dans un positionnement social, idéologique et politique.* » On est face à un problème de santé publique et il est normal que les citoyens interviennent dans le débat, via les associations et tout ce qui construit l'opinion. Lors du colloque organisé par la commission Chimie et Société et le Centre d'Alembert sur « *Les nouveaux enjeux de l'expertise scientifique* » [21], une réflexion approfondie a été menée sur ce thème, qui a bien montré l'intérêt de cette « coproduction

», à condition bien sûr de respecter, à certaines étapes de l'expertise, l'indépendance de la science. L'Anses vient de faire un grand pas dans cette direction, en adoptant avec quatre autres établissements publics, dont l'INERIS, une charte d'ouverture de l'expertise à la société [22].

Les associations s'expriment toutes sur le sujet, et plus largement sur l'impact des produits chimiques sur la santé, avec plus ou moins de nuances, certaines étant tout à fait extrémistes. Elles jouent cependant un rôle indispensable de lanceurs d'alerte, rôle qui vient d'ailleurs d'être officiellement reconnu⁽⁶⁾. En ce qui concerne le BPA, il faut souligner l'influence prépondérante exercée par le Réseau Environnement Santé, dont les membres, sous des étiquettes diverses, ont ouvertement fait du lobbying à Bruxelles pour faire avancer la promulgation du règlement REACH. Ils ont poursuivi ce lobbying à propos du BPA, et leur intervention a été décisive pour l'adoption des mesures d'interdiction déjà prises. Même s'ils ont un discours orienté, ils font une veille scientifique sérieuse. Ils s'appuient sur de nombreux contacts avec des chercheurs et leurs colloques sont patronnés par diverses institutions publiques.

L'ensemble des médias relaient toutes les informations, comme il se doit, mais souvent de manière quelque peu schématique. Certes, il est très difficile d'être totalement objectif, comme nous l'avons souligné, certes le rôle des médias est

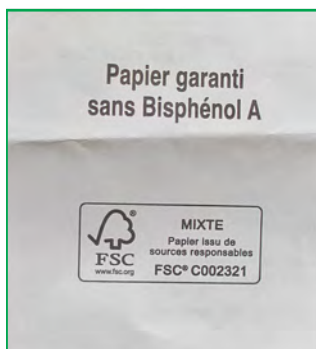


Figure 6 - Depuis peu, la mention « sans bisphénol A » apparaît sur les tickets de caisse. Mais quid du bisphénol S ?

de simplifier et de frapper les esprits, mais un peu plus de mesure ne nuirait pas ! La presse généraliste publie souvent des articles alarmistes (parfois plus dans le titre que dans le corps de l'article d'ailleurs !). Les documentaires produits à la télévision donnent généralement une vision d'apocalypse... Mais on ne peut cependant pas leur reprocher de dénoncer les ravages du chlordécone en Guadeloupe par exemple...

Soulignons par ailleurs que les médias jouent un grand rôle pour véhiculer l'opposition chimique/naturel. Pour rester dans le thème de cet article, prenons l'exemple des phytoestrogènes, présents dans un certain nombre de plantes, longtemps considérés comme des estrogènes sans danger et recommandés pour les traitements de substitution après la ménopause. Ils sont utilisés comme compléments alimentaires sans aucun contrôle. Or diverses études contestent leur efficacité, et qui plus est, pointent du doigt leur dangerosité potentielle, comme celle de tous les composés estrogéniques [23]. Cette information est-elle passée dans la grande presse ?

Plutôt que d'analyser une foule d'articles dont chacun a pu prendre connaissance, mentionnons deux ouvrages dont les auteurs sont par ailleurs très présents dans les médias :
- *Notre poison quotidien* [24], qui fut suivi d'un documentaire du même titre, diffusé pour la première fois sur Arte en 2011, avec la présentation suivante sur le site de la chaîne : « Notre poison quotidien est une grande enquête qui démontre de manière implacable comment l'industrie chimique empoisonne nos assiettes » ! Plutôt que de rediffuser en boucle ces documentaires assassins, ne peut-on pas avoir une vraie programmation d'émissions scientifiques formatrices, enseignant l'esprit critique ?

- *La fabrique du mensonge : comment les industriels manipulent la science et nous mettent en danger* [25] : l'auteur, journaliste scientifique dans un grand quotidien, souligne qu'il utilise les chiffres, non pas « ceux de Greenpeace ou des Amis de la Terre, mais ceux des autorités publiques de veille sanitaire », mais son réquisitoire est tout aussi sévère. L'ouvrage n'est pas dépourvu de militantisme, ce qu'il y a lieu d'accepter.

Ces deux documents contiennent un certain nombre d'informations justes, mais pourquoi présenter comme des certitudes des assertions qui pourraient être nuancées ? Pourquoi adopter un ton qui a priori empêche le dialogue ?

Conclusion

Que conclure de tout cela ? La toxicité du BPA à faible dose (et celle d'autres perturbateurs endocriniens pour lesquels les données sont plus incertaines car ils ont été moins étudiés) a été établie sur divers modèles expérimentaux. La traduction des résultats en termes de santé humaine et environnementale est plus incertaine dans l'état actuel des connaissances, mais on peut affirmer que la situation est préoccupante, même si nous ne mourrons pas tous demain matin après nous être nourris ! Soulignons que les risques de pollution diffuse et insidieuse font peur, peut-être plus que les risques de catastrophes industrielles⁽⁷⁾.

Au niveau politique et réglementaire, un certain nombre de mesures ont été prises. C'est le cas de l'interdiction du BPA, au nom du principe de précaution. Il est de bon ton dans nos milieux de ne plus prononcer ce mot, synonyme de frein à la science et d'obscurantisme idéologique. Pourtant, appliqué à bon escient et avec mesure, il est incontournable.

Il y a quasi unanimité pour dire qu'il faut développer la recherche de produits de substitution, mais le problème est qu'ils ne sont pas là, et qu'il faudra un certain temps pour les produire et évaluer leur toxicité. Comme nous l'avons vu, l'activité internationale concernant le BPA est intense. Mentionnons l'existence en France du Programme national sur les perturbateurs endocriniens (PNPE), lancé en 2005 par le MEDDAT (Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie) [26a], suite à un premier rapport publié en 2003 par le Comité de la prévention et de la précaution [26b]. Actuellement, le PNPE finance et stimule recherches et colloques. L'INERIS est également en pointe sur le sujet.

Risquons l'accusation d'angélisme. Ces perpétuels conflits entre les industries chimiques, agroalimentaires, cosmétiques... et les associations citoyennes sont-ils fixés dans le marbre ? En France, l'Union des Industries Chimiques (UIC) salue les bénéfices du règlement REACH, même si elle n'en est pas à l'origine, et malgré la lourdeur administrative et certains dysfonctionnements. Elle s'est d'ailleurs engagée résolument dans une démarche responsable, le Responsible Care[®], qui est une initiative mondiale de l'industrie chimique pour l'amélioration continue des performances dans les domaines de la santé, de la sécurité et de l'environnement (HSE) [27].

D'un autre côté, certaines ONG ont fait un vrai travail de formation scientifique et ont une réelle compétence. On a l'impression que les conditions sont réunies pour que l'on puisse dialoguer sans se lancer d'anathèmes.

Que dire des chercheurs de la recherche publique, en particulier des chimistes ? Sont-ils suffisamment présents dans la sphère médiatique pour y exprimer leur point de vue ?⁽⁸⁾

Un groupe de travail chargé par le Ministère de l'Écologie d'élaborer une stratégie nationale sur les perturbateurs endocriniens, rassemblant toutes les parties prenantes, vient de publier son rapport. Ce rapport est soumis à consultation publique, mais d'ores et déjà, les ONG participantes formulent un certain nombre de réserves. Nous entrons dans une période d'intense confrontation dans ce débat à forte dimension politique, dont le contenu est à suivre.

Paris, le 16 septembre 2013

Les auteurs remercient chaleureusement pour leur aide scientifique Dominique Guianvarch, maître de conférences à l'Université Pierre et Marie Curie (UMR 7203 UPMC/CNRS/ENS), ainsi que Josée Brienne-Jacques.

Notes et références

- (1) PNUE : Programme des Nations unies pour l'environnement.
- (2) OPECST : Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.
- (3) Il s'agit d'une expertise collective réalisée à la demande de la DGS (Direction générale de la Santé, Ministère des Affaires sociales et de la Santé) et de la DGPR (Direction générale de la Prévention des risques, Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie).
- (4) Niveau de confiance : élevé, modéré, limité (par l'analyse de l'incertitude).
- (5) Réalisée par un panel de neuf experts, dont des industriels et des représentants d'agences de régulation.
- (6) Le Parlement a adopté en avril 2013 une proposition de loi qui prévoit une procédure d'enregistrement et de suivi des alertes en matière de santé publique et d'environnement, et la protection des lanceurs d'alerte.
- (7) C'est ce qui ressortait d'une enquête « Chimie et Société : quel dialogue ? » réalisée en 2010 [28].
- (8) « Le rôle de la communauté scientifique dans le débat sur les substances chimiques », Recommandations du Comité d'éthique du CNRS à l'occasion de la mise en œuvre du règlement REACH (sept. 2009) et [29].

- [1] www.ipubli.inserm.fr/bitstream/handle/10608/222/?sequence=41, p. 322.
- [2] Levin E.R., Integration of the extranuclear and nuclear actions of estrogen, *Mol. Endocrinol.*, **2005**, *19*, p. 1951.
- [3] Nadal A. *et al.*, Nongenomic actions of estrogens and xenoestrogens by binding at a plasma membrane receptor unrelated to estrogen receptor α and estrogen receptor β , *PNAS*, **2000**, *97*, p. 11603.
- [4] Kuiper G. *et al.*, Interaction of estrogenic chemicals and phytoestrogens with estrogen receptor beta, *Endocrinology*, **1998**, *139*, p. 4252.
- [5] Bouskine A. *et al.*, Low doses of bisphenol A promote human seminoma cell proliferation by activating PKA and PKG via a membrane G-protein-coupled estrogen receptor, *Env. Health Perspect.*, **2009**, *17*, p. 1053.
- [6] Watson C.S. *et al.*, Endocrine disruption via estrogen receptors that participate in nongenomic signaling pathways, *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.*, **2011**, *127*, p. 44.
- [7] a) Dossier « Épigénétique », *Science et Santé*, Inserm, **2012**, *11* ; b) Heard E., *Épigénétique et mémoire cellulaire*, Leçon inaugurale au Collège de France, **2012**.
- [8] Singh S., Li S.S.-L., Epigenetic effects of environmental chemicals bisphenol A and phthalates, *Int. J. Mol. Sci.*, **2012**, *13*, p. 10143.
- [9] a) Skinner M.K. *et al.*, Epigenetic transgenerational actions of environmental factors in disease etiology, *Trends Endocrinol. Metab.*, **2010**, *21*, p. 214 ; b) Baccarelli A., Bollati V., Epigenetics and environmental chemicals, *Curr. Opin. Pediatr.*, **2009**, *21*, p. 243.
- [10] a) « Toxicologie environnementale et humaine », *L'Act. Chim.*, **2012**, 367-368 ; b) dans ce numéro : Wallet F., Les faibles doses, p. 48.
- [11] Bard D., Les effets des faibles doses : un débat épistémologique et ses conséquences décisionnelles, *Environnement, Risques et Santé*, **2006**, *5*, p. 65.
- [12] Fagin D., Toxicology: the learning curve, *Nature*, **2012**, *490*, p. 462.
- [13] Habert R. *et al.*, Differential effects of bisphenol A and diethylstilbestrol on human, rat and mouse fetal leydig cell function, *PLoS ONE*, **2013**, *7*, p. e51579.
- [14] a) Anses, *Effets sanitaires du bisphénol A - Rapport d'expertise collective*, **2011** ; b) Anses, *Évaluation des risques du bisphénol A (BPA) pour la santé humaine - Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective*, **2013** ; c) Rochefort H., Jouannet P., *Perturbateurs endocriniens (PEs) et cancers - Analyse des risques et des mécanismes, propositions pratiques*, Académie nationale de médecine, **2011** ; d) Kortenkamp A. *et al.*, *State of the art assessment of endocrine disrupters*, European commission, **2012** ; e) Bergman A. *et al.*, *Rapport OMS/PNUE, State of the science of endocrine disrupting chemicals*, **2012** ; f) Barbier G., *Rapport OPECST, Les perturbateurs endocriniens, le temps de la précaution*, **2011** ; g) *Pesticides : effets sur la santé - Une expertise collective de l'Inserm*, **2013**.
- [15] Viñas R., Watson C.S., Bisphenol S disrupts estradiol-induced nongenomic signaling in a rat pituitary cell line: Effects on cell functions, *Environ. Health Persp.*, **2013**, *121*, p. 352.
- [16] Danzl E. *et al.*, Biodegradation of bisphenol A, bisphenol F and bisphenol S in seawater, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **2009**, *6*, p. 1472.
- [17] Hengstler J.G. *et al.*, Critical evaluation of key evidence on the human health hazards of exposure to bisphenol A, *Crit. Rev. Toxicol.*, **2011**, *41*, p. 263.
- [18] www.factsaboutbpa.org/what-are-the-bpa-myths
- [19] <http://endocrinedisruptors.missouri.edu/vomsaal/vomsaal.html>
- [20] Statement on the ANSES reports on bisphenol A, *EFSA Journal*, **2011**, *9*, p. 2475.
- [21] www.maisondelachimie.asso.fr/chimiesociete
- [22] Vergriette B., L'ouverture de l'expertise à la société et la mobilisation des sciences sociales à l'Anses, *Hermès*, **2012**, *64*, p. 96.
- [23] This P. *et al.*, A critical view of the effects of phytoestrogens on hot flashes and breast cancer risk, *Maturitas*, **2011**, *70*, p. 222.
- [24] Robin M.-M., *Notre poison quotidien - La responsabilité de l'industrie chimique dans l'épidémie des maladies chroniques*, La Découverte-Arte Éditions, **2011**.
- [25] Foucart S., *La fabrication du mensonge - Comment les industriels manipulent la science et nous mettent en danger*, Denoël Impacts, **2013**.
- [26] a) www.pnrpe.fr ; b) *Les perturbateurs endocriniens : quels risques ?*, Rapport du Comité de la Prévention et de la Précaution, **2003**.
- [27] www.uic.fr
- [28] Marquet A., Chimie et Société : quel dialogue ?, *L'Act. Chim.*, **2011**, *355*, p. 33.
- [29] Monneret C., Faut-il interdire le bisphénol A ?, *Annales Pharmaceutiques Françaises*, **2010**, *68*, p. 99.
- [30] Maggolini M., Picard D., The unfolding stories of GPR30, a new membrane-bound estrogen receptor, *J. Endocrinol.*, **2010**, *204*, p. 105.



A. Marquet

Andrée Marquet

est professeur émérite à l'Université Pierre et Marie Curie (UMR 7203 UPMC/CNRS/ENS)*, fondatrice et membre du bureau de chimie & société.

Yves Jacquot

est enseignant-chercheur à l'UPMC*.



Y. Jacquot

* Laboratoire des BioMolécules (UMR 7203 UPMC/CNRS/ENS), Département de Chimie, École Normale Supérieure, Université Pierre et Marie Curie, 24 rue Lhomond, F-75231 Paris Cedex 05.
Courriels : andree.marquet@upmc.fr, yves.jacquot@upmc.fr



Maîtrisez l'ébullition.



PC 3001 VARIO^{PRO}

Le groupe de pompage PC 3001 VARIO^{PRO} permet l'évaporation de la plupart des solvants à haut point d'ébullition (par exemple dans un évaporateur rotatif). La régulation automatique du vide, très précise, évite tout retard à l'ébullition ou moussage. Le temps de travail s'en trouve raccourci, et la sécurité du process sensiblement améliorée, même sans surveillance.

www.vacuubrand.com

VACUUBRAND GMBH + CO KG · France

Sébastien Faivre · Secteur Est et Sud

Tél.: +33 388 980 848

sebastien.faire@vacuubrand.com

Patrice Toutain-Keller · Secteur Ouest et Nord

Tél.: +33 169 090 678

patrice.toutain-keller@vacuubrand.com

vacuubrand

Technologie du vide

Recommandations aux auteurs

L'Actualité Chimique est un périodique mensuel qui permet d'assurer des échanges de connaissances, d'idées, de points de vue dans la communauté des chimistes. La revue publie des articles scientifiques de haut niveau sur les sciences chimiques, de l'approche fondamentale aux développements et aux applications industrielles dans de nombreux domaines. Les articles s'adressent donc à un large lectorat et sont lus par des chimistes spécialisés ou non dans un domaine (chercheurs, industriels), mais également par de jeunes scientifiques en formation et par leurs professeurs : ils doivent donc **être accessibles à l'ensemble du lectorat**.

Tout manuscrit adressé à la Rédaction est soumis à un (voire deux) experts du Comité de lecture.

L'acceptation finale d'un manuscrit pour publication est conditionnée à un éventuel travail de révision ou de ré-écriture de l'article par ses auteurs, sur la base des remarques ou suggestions émises par les experts.

Les articles de *L'Actualité Chimique* sont référencés dans *Chemical Abstracts*.

I – Recommandations pratiques pour rédiger votre manuscrit

Les recommandations qui suivent sont nécessaires au bon déroulement du travail éditorial ; nous vous demandons donc de les respecter.

- Le titre de votre article devra être clair et « accrocheur ». Prévoir éventuellement un sous-titre pour éviter un titre trop long.
- Les articles doivent être rédigés en français (exceptionnellement en anglais, après accord de la Rédaction) et être relativement brefs (10-15 pages en times 12 et en double interligne). Le texte devra éviter toute rédaction ésotérique ; il est indispensable par exemple d'expliquer les sigles ou abréviations. Si nécessaire, prévoir un glossaire ou des encadrés explicatifs pour les termes ou expressions techniques. Certains compléments pourront être publiés sous forme d'annexes sur le site Internet de la revue.
- Pour faciliter la lecture de votre article, prévoir des paragraphes, introduits par des titres (voire des sous-titres).

Un manuscrit doit obligatoirement contenir :

- Les noms, prénoms et fonctions (professeur, directeur de recherche...) de tous les auteurs ainsi que leurs coordonnées respectives (adresse postale, téléphone et courriel) – préciser l'auteur correspondant. Joindre une photographie type identité de chaque auteur (fichier jpg, de préférence en couleur et de bonne définition).
- Le titre de l'article en anglais, un court résumé en français et en anglais (une dizaine de lignes), 5-6 mots-clés environ en français et en anglais. Le résumé, destiné également à notre base de données sur

Internet, doit faciliter la recherche ; il doit donc être bref et refléter l'esprit de l'article, en dégagant ses points essentiels. Éviter les détails ainsi que les formes personnelles (privilégier plutôt « Dans cet article, les auteurs... »).

- Des illustrations, de préférence en couleur, destinées à « accrocher » le lecteur et à favoriser la compréhension de l'article (photos, tableaux, figures, encadrés...). Accompagnées d'une légende et des sources éventuelles, celles-ci doivent être numérotées et appelées dans le texte, et leurs fichiers adressés indépendamment du texte en format tiff, jpg, gif... en bonne définition pour l'impression (300 dpi). Les encadrés sont utilisés pour expliciter ou mettre en relief un principe ou un fait particulier. Enfin, éviter les termes anglais figurant dans les illustrations et les traduire si possible.



L'auteur doit s'assurer des autorisations nécessaires à toute reproduction et s'acquitter des droits éventuels.

Notes et références :

Limiter la bibliographie à une vingtaine de références les plus représentatives.

Les références doivent **être numérotées par ordre d'apparition dans le manuscrit** [numéros entre crochets] et **respecter le standard** suivant :

- [1] Dupont M., Durant J.-M. (nom, initiale du prénom), La chimie est belle (titre de l'article), *L'Act. Chim.* (titre de la revue en italique), **2011** (année en gras), 3(5) (volumes en ital), p. 5 (première page).
- [2] Martin J., *La chimie et la vie* (titre de l'ouvrage en ital), R. Dupont, J. Durant (éditeurs), Springer (édition), **2011**, p. 56-71 (éventuellement les pages s'il s'agit d'une partie de l'ouvrage).
- [3] Costa M., *Titre de la thèse* (en ital), thèse de doctorat, ENS Lyon, **1996**.
- [4] www.lactualitechimique.org (rubrique « Qui sommes-nous ? »), consulté le...
- [5] Dupont, *Titre* (en ital), Brevet US 0148785, **1999**.

Les notes doivent également être appelées entre parenthèses et en exposant par ordre d'apparition dans le manuscrit (ex. : voir⁽¹⁾).



Ne pas faire de liens : les notes et références risquant de disparaître lors du travail éditorial.

II – Envoi du manuscrit

Le manuscrit, obligatoirement **sous format word**, doit être adressé à la Rédaction par voie électronique (ou sur CD-Rom).

III – Publication

En cas d'acceptation, aucun engagement sur la date de publication ne peut être fourni, mais l'auteur sera informé au plus tôt.

L'auteur recevra les épreuves de son article pour vérification avant sa publication.

La chimie mène l'enquête, saison 2

La couleur des preuves

Patrick Arpino, *coordinateur du numéro*

Trois ans après la parution d'un premier numéro thématique consacré aux différents usages de la chimie dans les sciences criminelles [1], voici de nouveau une nouvelle séquence d'articles consacrés au même sujet. Tout ne pouvait effectivement être dit dans un seul opus, tant sont nombreuses les questions traitées quotidiennement par les experts des différents laboratoires criminalistiques en France, notamment ceux de la Gendarmerie nationale et de la Police nationale, et chez nos voisins, en particulier en Belgique et en Suisse. Une part importante de leurs activités est consacrée à la recherche et à la vérification d'indices permettant d'établir un lien entre un acte criminel et un auteur présumé, ou les lieux qu'il a fréquentés (domicile, véhicule...). Il s'agit le plus souvent de traces révélées et caractérisées au moyen de méthodes et d'instruments de la chimie analytique. Plusieurs exemples avaient été donnés dans le premier volume, d'autres viennent aujourd'hui les compléter, sans prétention d'avoir couvert tous les aspects des travaux quotidiennement menés dans ces laboratoires.

La chimie analytique est une discipline en constante progression, au moyen d'instruments sans cesse améliorés, car reposant sur de meilleures connaissances des propriétés chimiques des molécules visées, de leurs interactions avec leur environnement pouvant conduire à des extractions et des séparations sélectives, et de leurs transformations suite à différents processus d'activation (irradiations spectrales, bombardements divers...). Il en résulte de nouveaux concepts théoriques, conduisant à de nouveaux appareillages, pouvant révéler de nouvelles singularités moléculaires, étapes sans cesse répétées. Les laboratoires d'analyses criminelles se doivent de réunir des personnels compétents, informés des dernières évolutions de la chimie analytique, et d'être équipés d'instruments récents et performants. L'emploi des dernières méthodes de la spectrométrie de masse par Gérard Hopfgartner *et coll.* illustre parfaitement cette symbiose entre nouveaux concepts, nouveaux instruments, nouvelles applications.

La recherche de traces au moyen des méthodes modernes de la chimie analytique permet d'aller bien au-delà du champ sensoriel des enquêteurs (vision, odorat, toucher), et parfois de leurs compagnons canins, offrant la capacité de traquer les traces invisibles. Cependant, sur une scène de crime, l'enquêteur se fie d'abord à son expérience professionnelle, et se concentre sur ce qu'il peut observer ou ressentir directement. Ainsi plusieurs articles de ce numéro peuvent être regroupés sur le thème de la couleur, s'agissant de la mise en évidence de fibres textiles, de traces de peinture maculant divers objets, de colorants alimentaires, de taches d'origines diverses, etc. D'autres indices sont *a priori* invisibles à l'œil nu, mais ils peuvent être révélés grâce à des réactions chimiques spécifiques qui leur donnent une couleur

vive et persistante, par exemple dans le cas de recherche de traces d'explosifs. Naturellement, après avoir été prélevés sur une scène de crime, ces indices initialement colorés, ou rendus colorés après une réaction chimique, sont ensuite transmis au laboratoire où ils sont davantage examinés et caractérisés. Le but est de révéler toutes les finesses de composition, afin d'établir une correspondance univoque avec des éléments trouvés sur un suspect ou dans son environnement. Pour les suspects appréhendés en flagrant délit, il est important que toutes les étapes de la recherche de preuves chimiques soient compatibles avec les délais légaux de garde à vue, soit de 24 à 96 h selon les degrés de gravité de l'infraction, sous peine de voir le travail des enquêteurs invalidé.

L'analyse de traces colorées n'est pas l'unique thème développé ici, car d'autres facettes de la chimie sont également illustrées, par exemple en chimie inorganique, lors de l'analyse de résidus de tirs, ou ses frontières avec la biochimie quand il s'agit de toxicologie pour l'analyse de stupéfiants.



Comme pour le précédent volume, le coordinateur s'est principalement tourné vers des acteurs représentatifs des laboratoires d'enquête criminalistique en France, qui à leur tour ont motivé leurs collaborateurs afin de présenter les avancées récentes de leurs activités. Il s'agit notamment de Bertrand Frère, du département Environnement-Incendie-Explosif, au Pôle judiciaire de la Gendarmerie nationale à Rosny-sous-Bois, de Thierry Soto, de l'Institut National de Police Scientifique à Écully, et de Fabrice Gason, de l'Institut National de Criminalistique et de Criminologie à

Bruxelles (Belgique) – qu'ils soient ici tous vivement remerciés. En plus des laboratoires belges ayant contribué à ce dossier, la communauté francophone est également représentée grâce à la contribution de Gérard Hopfgartner, de l'Université de Genève.

Je remercie enfin toute l'équipe de la Rédaction de *L'Actualité Chimique*, car la préparation et la publication de ce numéro thématique n'auraient pas été possibles sans l'implication et les talents de tous ses membres.

[1] La chimie mène l'enquête, P. Arpino (coord.), *L'Act. Chim.*, 2010, 342-343.



Patrick Arpino

est ingénieur ENSCS (Strasbourg), ancien directeur de recherche du CNRS, conseiller scientifique auprès du département ECX de l'IRCGN, et collaborateur bénévole à Chimie-ParisTech. Il est membre du Comité éditorial de *L'Actualité Chimique*.

L'Institut National de Criminalistique et de Criminologie

Rôle de l'expertise et de l'expert

Fabrice Gason

Résumé Depuis deux décennies, l'évolution des frais de justice en Belgique montre que celle-ci a recours de manière toujours plus fréquente aux expertises scientifiques. Pourtant, les magistrats ne sont pas toujours suffisamment informés, que ce soit pour choisir l'expert le plus compétent ou pour formuler le plus adéquatement la mission d'expertise. De plus, vu les progrès de la science, les expertises criminalistiques deviennent de plus en plus complexes à évaluer. Ceci est d'autant plus vrai que les juristes et les justiciables appelés à les évaluer ne sont pas formés à le faire. Les experts en criminalistique sont dès lors en train de mener une réflexion afin de déterminer comment améliorer cette situation.

Mos-clés **Expertise criminalistique, communication, interprétation, théorème de Bayes.**

Abstract **The National Institute of Criminalistics and Criminology: analysis of the role of the expertise and the expert**

For two decades, the evolution of its costs shows that the criminal justice in Belgium uses more and more commonly scientific expertises. However, the magistrates are not always sufficiently informed to choose the most competent expert or to formulate the most adequately the expert's mission. Due to the progress of science, the forensic expertise becomes more complex to evaluate. In addition, the lawyers and the litigants who will evaluate the forensic expertises are not adequately educated for. That is the reason why the forensic experts are starting a major consideration to improve this situation.

Keywords **Forensic expertise, communication, interpretation, Bayes theorem.**



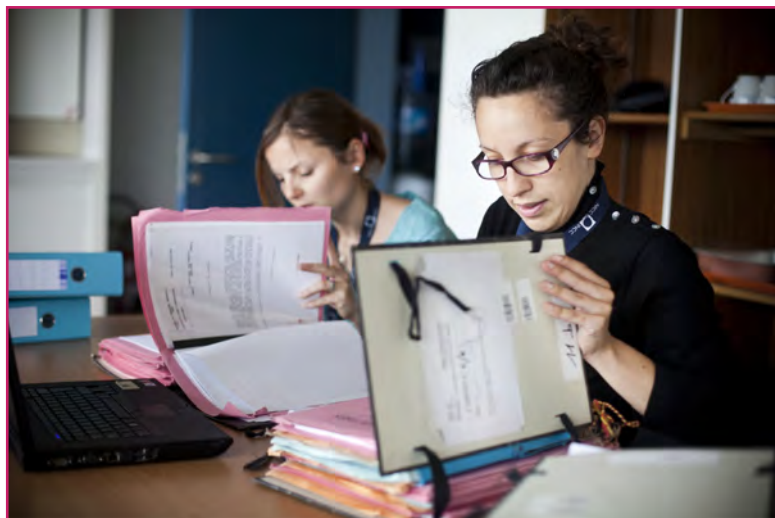
© INCC.

L'Institut National de Criminalistique et de Criminologie (INCC) est un établissement scientifique fédéral belge, placé sous l'autorité du Service public fédéral Justice (SPF Justice), qui procède à des recherches scientifiques. L'INCC se compose de deux directions opérationnelles. La direction opérationnelle Criminologie a pour mission d'effectuer des

recherches scientifiques directement utiles à la politique criminelle. Celle-ci comprend à la fois les politiques préventives et répressives, les politiques en matière d'aménagement des peines et mesures, et les politiques à l'égard des victimes d'infractions. La direction opérationnelle Criminalistique effectue des expertises exclusivement pour la magistrature dans des dossiers pénaux.

L'INCC a été créé par arrêté royal du 5 novembre 1971, mais a réellement vu le jour en 1992. Il a pour missions essentielles les tâches de service public et de recherche dans les domaines de la criminalistique et de la criminologie, notamment :

- de réaliser des expertises à la demande des autorités judiciaires compétentes ;
- d'effectuer, en tant que laboratoire de référence, toute recherche scientifique destinée au développement et à l'application de nouvelles techniques et méthodes scientifiques, et de standardiser les méthodes scientifiques appropriées ;
- de procéder à l'inventaire permanent de tout ce qui peut intéresser la criminalistique et la criminologie, et d'en assurer la diffusion auprès des instances judiciaires et des services de police belges et auprès des centres criminalistiques et criminologiques étrangers ;



- d'exercer les fonctions de laboratoire central de police technique et scientifique ;
- d'assurer des tâches de formation destinées aux personnes exerçant ou se destinant à exercer une fonction publique dans le SPF Justice.

L'INCC s'est également vu confier en mars 1999 la création et la gestion de la banque de données ADN « traces » et « condamnés ».

L'Institut emploie actuellement 150 collaborateurs. La direction opérationnelle Criminalistique comprend la section balistique et information numérique, la section biologie, la section drogues et toxicologie, la section chimie analytique générale et la banque de données ADN.

Depuis plus de dix ans, l'INCC applique un système de qualité basé sur la norme ISO 17025*. Actuellement, huit des dix laboratoires ont recours à des méthodes sous accréditation.

L'interprétation des résultats dans le contexte des dossiers judiciaires

Une autre préoccupation actuelle de la direction opérationnelle Criminalistique est l'interprétation des résultats analytiques de manière circonstanciée et la rédaction de conclusions compréhensibles pour des non-scientifiques.

En effet, les expertises scientifiques sont devenues incontournables depuis plus d'une décennie dans les affaires judiciaires. Les magistrats y ont recours quotidiennement dans une large gamme de situations allant de la simple infraction routière jusqu'au crime de sang. Ces expertises sont initiées généralement par le parquet et l'instruction et exécutées par des experts. Cela implique la rencontre de deux mondes bien différents : celui des juristes et celui des scientifiques. Force est de constater que la communication entre eux n'est pas toujours aisée.

La preuve scientifique prend donc de plus en plus de place parmi les moyens de preuve utilisés pour établir les faits. L'admissibilité de la preuve en Belgique est laissée à l'appréciation des juristes ou exceptionnellement des citoyens lors des procès devant la juridiction de la cour d'assises. Ceux-ci devront dès lors comprendre et évaluer la valeur probante de l'indice scientifique au travers d'un rapport d'expertise ou d'un témoignage d'expert.

N'est-il pas utopique de laisser à l'homme de loi ou au citoyen ordinaire, la plupart du temps profane en la matière, la charge d'interpréter seul ces complexités scientifiques ?

Le scientifique entamera sa mission d'expert par la lecture du réquisitoire. Lors de cette première étape, il va souvent éprouver une certaine difficulté à décoder le langage juridique et à cerner la demande concrète du magistrat. Il n'est également que trop rarement informé des éléments contextuels du dossier. Il sera parfois mal à l'aise face à des réquisitoires qui peuvent tenter de le faire sortir de son rôle. En effet, le rôle de l'expert est de produire des résultats scientifiques qui seront ensuite évalués au vu des hypothèses en jeu dans le dossier. En aucun cas l'expert ne doit donner un avis sur les hypothèses, cette prérogative revenant aux cours et aux tribunaux.

L'expert va par la suite rédiger un rapport d'expertise dont les conclusions risquent d'être difficilement compréhensibles pour les personnes qui en prendront connaissance. Par ailleurs, sans information circonstanciée, l'expert rédige le plus souvent des rapports types, c'est-à-dire sans interpréter les résultats obtenus à la lumière du contexte. Or cette interprétation demande d'intégrer de nombreux facteurs de type scientifique que le magistrat ne maîtrise pas forcément.

L'expert est conscient de l'importance de sa mission et des conséquences de celle-ci, comme dans certains cas, la privation de liberté d'une personne. Dès lors, il a la volonté d'être rigoureux, objectif et transparent, de fournir un rapport compréhensible à toute personne étrangère à sa spécialité, tout en restant scientifiquement correct, et cela dans un délai le plus court possible. L'expert doit tenter de vulgariser son propos, sans pour autant faire preuve de simplisme.

De plus, il ne doit pas sortir de sa mission, à savoir produire des résultats scientifiques et les interpréter dans le cadre de la tâche qui lui est confiée. Il ne peut en aucun cas se substituer aux cours et tribunaux en donnant un avis sur la culpabilité.

Sans oublier qu'il devra faire preuve d'une pédagogie exceptionnelle afin de présenter et faire comprendre à un jury populaire les tenants et les aboutissants de son expertise, parfois complexe, lors de son témoignage devant une cour d'assises.

L'approche bayésienne de l'expertise scientifique

Une approche s'impose progressivement au niveau européen en vue d'aider l'expert en sciences criminalistiques – appelées sciences forensiques en Belgique notamment – à réaliser des expertises souscrivant à ces divers impératifs de qualité, de rigueur et de clarté. En effet, nous devons déplorer actuellement l'absence d'un cadre méthodologique, interprétatif et terminologique commun à l'ensemble des domaines de la criminalistique, rendant peu accessibles les conclusions de ces expertises aux non-scientifiques, voire aux scientifiques de disciplines différentes entre eux. Une réflexion est en train d'être menée par les instances européennes afin de pallier cette situation préjudiciable.

Un document émanant du Conseil de l'Europe préconise trois principes de base devant gouverner l'interprétation de la preuve technique [1] :

1 « L'élément scientifique doit être interprété dans un canevas de circonstances propres à l'affaire en question.

Le scientifique se doit de disposer d'un certain nombre d'informations sur les circonstances de l'affaire qui lui permettront de replacer les résultats obtenus et leur interprétation dans un contexte pertinent.

2 L'élément scientifique ne peut être interprété de manière rationnelle et équilibrée que si la plausibilité des résultats est appréciée à la lumière d'une part de l'hypothèse suggérée par l'accusation, d'autre part des explications avancées par la défense.

3 Les questions auxquelles le scientifique doit répondre sont toujours relatives aux probabilités associées aux résultats techniques obtenus (au vu des thèses respectivement mises en avant) et non aux probabilités des thèses elles-mêmes. »

Un outil mathématique rencontrant ces trois principes est déjà employé dans plusieurs pays précurseurs en la matière comme le Royaume-Uni. Dans ce pays, l'expert scientifique peut s'adjoindre les services d'un expert en interprétation qui va guider ses pas vers la conclusion la plus fidèle à ses résultats d'expertise. Cet outil va permettre à l'expert d'évaluer ses résultats analytiques en regard d'au moins deux hypothèses en compétition – celle de l'accusation et celle de la défense –, en considérant un canevas de circonstances.

Cette approche repose sur un théorème de probabilités nommé théorème de Bayes. Il donne un canevas logique d'interprétation basé sur le concept de rapport de vraisemblance (LR pour « likelihood ratio »). Ce dernier traduit le degré avec lequel les résultats scientifiques (E pour « evidence ») viennent appuyer préférentiellement l'une ou l'autre des hypothèses (H pour « hypothesis ») en jeu.

Le théorème de Bayes est utilisé par les experts afin d'interpréter leurs résultats (E) en évitant tout risque lié à l'intuition. Il permet d'évaluer les résultats analytiques (E) en regard d'au moins deux hypothèses en compétition (H_p et H_d), en considérant les éléments circonstanciels (I pour « investigation »).

En effet, dans un dossier, il est tout à fait possible de raisonner en jeu d'hypothèses, à savoir :

- H_p : hypothèse à charge ou proposition du ministère public (« prosecutor ») ;
- H_d : hypothèse à décharge ou proposition de la défense (« defence »).

Ces hypothèses sont fixées par le magistrat en charge du dossier, en collaboration avec l'expert, sur la base de l'enquête tactique. Elles sont nécessaires à l'accomplissement d'une expertise dite évaluative. L'expert demeure responsable de ses résultats analytiques (E), mais

il peut ensuite les traduire dans un langage neutre fondé sur le jeu d'hypothèses fixées par le magistrat. Ainsi, l'expert peut se départir de son langage scientifique complexe sans risquer de s'immiscer dans le langage juridique qu'il ne maîtrise pas.

Le théorème de Bayes s'énonce comme suit :

$$\frac{\text{Pr}(H_p|E,I)}{\text{Pr}(H_d|E,I)} = \frac{\text{Pr}(E|H_p,I)}{\text{Pr}(E|H_d,I)} \times \frac{\text{Pr}(H_p|I)}{\text{Pr}(H_d|I)}$$

et ses différents termes se lisent de la manière suivante :

Terme « bleu » : les chances *a posteriori* sont un rapport de probabilités dont le numérateur correspond à la probabilité de l'hypothèse à charge connaissant les résultats scientifiques « E » et les éléments d'enquête « I », et dont le dénominateur correspond à la probabilité de l'hypothèse de la défense connaissant les résultats scientifiques « E » et les éléments d'enquête « I ». Ce rapport de probabilité représente la tâche des cours et tribunaux.

Terme « gris » : le rapport de vraisemblance est un rapport de probabilité dont le numérateur correspond à la probabilité d'obtenir les résultats scientifiques « E » connaissant l'hypothèse à charge « H_p » et les éléments d'enquête « I », et dont le dénominateur correspond à la probabilité d'obtenir les résultats scientifiques « E » connaissant l'hypothèse de la défense « H_d » et les éléments d'enquête « I ». Ce rapport correspond à l'avis de l'expert exprimé dans ses conclusions.

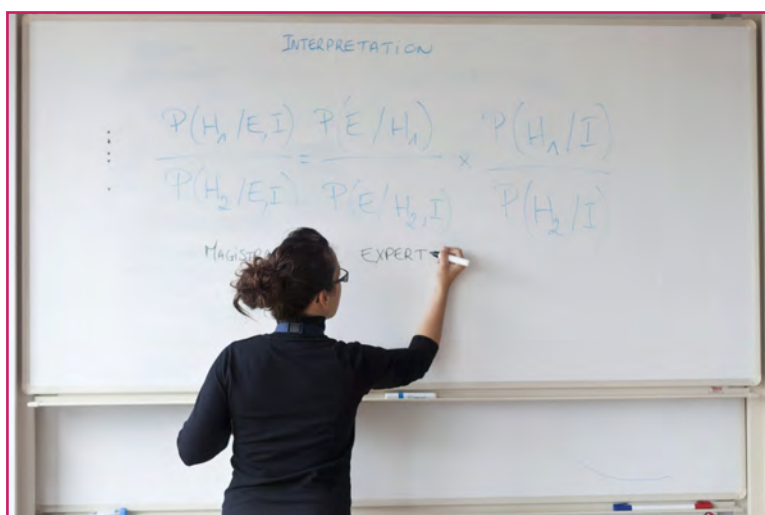
Terme « orange » : les chances *a priori* sont un rapport de probabilités correspondant aux chances *a posteriori*, excepté qu'il ne prend pas en compte les résultats scientifiques « E ». Il correspond à l'état du dossier avant l'expertise.

Un rapport de vraisemblance supérieur à 1 va apporter au magistrat un élément à l'appui de l'hypothèse à charge. Un rapport de vraisemblance inférieur à 1 va à l'inverse apporter au magistrat un élément à l'appui de l'hypothèse de la défense. Et enfin, un rapport de vraisemblance égal à 1 ne va apporter aucun nouvel élément à l'appui d'une des deux hypothèses.

Sur la base de cette approche, une expertise évaluative se définit comme l'évaluation de résultats analytiques (E) en regard d'au moins deux hypothèses (H_p et H_d) en compétition en considérant un canevas de circonstances (I).

Il faut comprendre par expertise évaluative, une expertise où il est demandé à l'expert de comparer ses résultats à une référence, comme par exemple le cas d'une expertise ADN où le profil génétique obtenu à partir d'une pièce à conviction doit être comparé avec le profil de référence obtenu à partir d'un échantillon d'ADN prélevé sur une personne liée au dossier.

Une expertise où l'expert va produire des résultats analytiques qu'il ne peut pas comparer avec des références est dite informative ou analytique ou investigative (différentes dénominations pour exprimer la même notion). Ce type d'expertise ne demande dès lors pas d'évaluer la probabilité de correspondance. Le rapport de l'expert se contentera de retranscrire les résultats analytiques obtenus, en suggérant parfois l'origine possible de ceux-ci. Un exemple serait la mise en évidence d'une population de fibres textiles de polyester de couleur noire sur le dossier du siège conducteur d'un



véhicule incriminé. L'expert fera part dans ses conclusions de la présence de cette population de fibres, et suggèrera une veste de type « polaire » de couleur noire comme matière textile pouvant être à l'origine des traces observées. On aura souvent recours à ce type d'expertise au début d'une information ou d'une instruction avant d'être en possession de matériel de référence. Si cela s'avère utile, une expertise évaluative complémentaire sera demandée dans un second temps.

Les acteurs judiciaires belges sont déjà confrontés depuis plusieurs années à des rapports d'expertise dont les conclusions sont rédigées selon le théorème de Bayes. L'expert exprime dans ses conclusions le rapport de vraisemblance qu'il a obtenu. Il s'agit des rapports d'expertise génétique. En effet, la plupart des experts généticiens belges rédigent leurs conclusions de la manière suivante : « Sur la base des fréquences des allèles dans les populations européennes, il est environ X fois plus probable d'observer ce profil génétique si la trace relevée sur la pièce Y provient de Z plutôt que d'une personne prise au hasard dans la population européenne et non apparentée à Z. »

Ce type de conclusions exprime parfaitement le rapport de vraisemblance. L'expert a exprimé de manière objective et transparente la probabilité de ses résultats au regard de l'hypothèse à charge et de l'hypothèse à décharge et en tenant compte des éléments du contexte (I). En effet, la valeur du rapport de vraisemblance est exprimée par X, qui dans ce domaine peut atteindre des valeurs très élevées (des milliards). Le résultat scientifique « E » est exprimé par le profil génétique obtenu à partir de la trace.

L'hypothèse à charge (H_p) correspond au fait que Z est à l'origine de la trace, et l'hypothèse à décharge (H_d) s'exprime par le fait que la personne à l'origine de la trace ne soit pas Z, mais une autre personne prise au hasard dans la population européenne et non apparentée à Z.

Les éléments du contexte (I) sont notamment le fait que, si Z n'est pas à l'origine de la trace, alors il s'agit d'une autre personne non apparentée. Si l'enquête avait démontré que si Z n'est pas à l'origine de la trace, il est possible que ce soit son frère, l'expert aurait intégré cette donnée dans le calcul du rapport de vraisemblance.

L'approche bayésienne : réalisable ou utopiste ?

Un des objectifs de l'INCC à moyen terme (dans les dix prochaines années) est que les différents experts, tous domaines d'expertise confondus, rédigent leurs conclusions conformément à l'approche bayésienne. Nous entendons également le domaine des empreintes digitales qui, à l'heure actuelle, identifie formellement un individu, sans prendre les mêmes précautions que l'expertise génétique.

Bien qu'un consensus se dégage au niveau des scientifiques pour procéder de la sorte, ce type de conclusions trouvent-elles un intérêt parmi les magistrats ? Sont-ils à même de mieux appréhender ce type de formulation par rapport au langage scientifique, sans parler de la problématique du jury populaire ?

Plusieurs publications rapportent que la compréhension des probabilités pose des difficultés à toute personne. Les probabilités sont le plus souvent contraires à l'intuition, et cela de manière égale pour les juristes, les scientifiques et forcément le simple citoyen. Fort de ces constatations, il est impératif de former autant les experts que les magistrats (voire les policiers et avocats) à pouvoir rédiger ce type de



© INCC.

conclusions pour les premiers et à pouvoir les comprendre pour les seconds. Le magistrat doit pouvoir apprécier pleinement ce type de conclusions afin d'en évaluer le bien-fondé et ne plus se baser sur la seule qualité de « l'homme de science » pour garantir un résultat correct. En ce qui concerne le jury populaire, une formation préalable à la session d'une cour d'assises serait également souhaitable.

Les scientifiques ont parfois le sentiment désagréable que les acteurs judiciaires (magistrats, policiers, avocats) accordent trop de valeur à leurs conclusions. Ces derniers aimeraient voir les choses de manière binaire. Or le scientifique va le plus souvent exprimer la force probante de ses résultats en termes de probabilités qui, même si elles sont très élevées, ne permettront jamais la certitude absolue.

Il ne faut jamais oublier qu'une même combinaison d'allèles génétiques avec une probabilité d'une personne sur cent millions correspondra forcément par hasard à un individu au niveau de la population mondiale. Or, avec l'internationalisation des bases de données ADN, ce type de coïncidence fortuite n'est peut-être plus un concept théorique. L'ADN doit être considéré comme un outil parmi d'autres, qui peut mener à des erreurs comme tout autre indice.

Il ne faut pas oublier que le scientifique est lui aussi mal à l'aise face aux probabilités et dès lors, il faut rester critique vis-à-vis de ses conclusions. Celles-ci peuvent être pseudo-transparentes et paraître objectives : il ne suffit pas d'une valeur chiffrée de probabilité pour qu'automatiquement les conclusions soient correctes. Ce type de conclusions devrait également faire l'objet d'une accréditation afin qu'un organisme externe et indépendant contrôle que l'expert

maîtrise la théorie et la mise en pratique de la statistique bayésienne, ainsi que la documentation scientifique à l'origine des données chiffrées qu'il utilise pour le calcul du rapport de vraisemblance.

De son côté, le magistrat doit pouvoir apprécier à sa juste valeur les conclusions de l'expert. Il est consternant de se rendre compte que des magistrats utilisent à charge des conclusions génétiques sans être à même d'apprécier les valeurs des probabilités présentes dans ces conclusions. Quelle est la différence de perception pour un magistrat entre un LR de un milliard et de un million ? Que représente ce facteur mille de différence ? Il ne faut pas leur jeter la pierre, ils ne sont pas formés pour appréhender les valeurs de rapport de vraisemblance et, indépendamment de la rigueur scientifique de leur travail, les experts doivent également intégrer le facteur de compréhension du « client » dans la qualité de leur prestation.

Le même document émanant du Conseil de l'Europe auquel nous avons fait référence ci-avant [1] explique qu'il est nécessaire de « *fixer un cadre terminologique précis à l'expression de la force des conclusions dans les rapports d'expertise et au tribunal.* » Il fait référence à un récent standard de l'AFSP (Association of Forensic Science Providers, 2009) consacrant des principes importants dans l'élaboration des rapports d'expertise et des dépositions des experts, comme notamment :

– la nécessité d'évaluer explicitement les résultats scientifiques obtenus aussi bien dans l'hypothèse des faits allégués par l'accusation que dans l'hypothèse des faits

soutenus par la défense. Cette évaluation doit être opérée dans un cadre logique formalisé et transparent ;

- la capacité de l'expert à articuler les bases scientifiques qui sous-tendent ses analyses ;
- la nécessité pour l'expert de « documenter » (expliquer de façon détaillée) les différentes étapes de son travail, ainsi que le raisonnement ayant permis d'aboutir aux conclusions.

De nombreux scientifiques du domaine légal sont en train de réaliser une autocritique et il leur appartient de démontrer leur fiabilité. L'accréditation selon la norme ISO est un premier pas, mais il faut maintenant élaborer un cadre interprétatif et terminologique transparent et objectif permettant à un non-scientifique de pouvoir appréhender à leur juste valeur les conclusions des expertises.

* La norme ISO 17025 est une norme internationale édictée en 2005 qui spécifie les exigences de qualité et de compétence propres aux laboratoires d'essais et d'analyses.

[1] Conseil de l'Europe, *Preuve scientifique en Europe*, mai 2010, cdpc/docs 2010/cdpc (2010) 10-f.



Fabrice Gason

est chef de la Section Chimie analytique générale à l'Institut National de Criminalistique et Criminologie (INCC)*.

* INCC, Chaussée de Vilvorde 100, B-1120 Bruxelles (Belgique).
Courriel : fabrice.gason@just.fgov.be
www.incc.fgov.be

**Mise à jour du catalogue
plus de 8 000 nouveaux produits**

Alfa Aesar, a Johnson Matthey Company, annonce la sortie de son catalogue 2013-2015 de produits chimiques, métaux et matériaux pour la recherche. Ce nouveau catalogue inclut plus de 8000 nouveaux produits parmi lesquels :

- des benzène sulfonamides,
- des benzamides,
- des catalyseurs homogènes à base de métaux précieux,
- des ligands chiraux,
- des thiourées,
- des composés hétérocycliques,
- des réactifs de click chemistry,
- des chlorures de sulfonyle,
- des acides carboxyliques,
- des acides boroniques,
- des organofluorés,
- des réactifs de Grignard,
- et bien d'autres encore.

Un grand nombre de ces nouveaux produits sont uniques et disponibles exclusivement auprès d'Alfa Aesar.

Demandez votre catalogue www.alfa.com

www.alfa.com

Alfa Aesar®
A Johnson Matthey Company

Nanosecure

Advanced nanotechnological detection and detoxification of harmful airborne substances for improved public security

Joël Barrault, Laurent Bedel, Éric Charikane, Chris Gwenin, Jana Jones, Peter Lieberzeit, Andrew Rowley, Thierry Soto, Stéphanie Thollon, Bernd Thorstensen et Neil Wright

Abstract	NANOSECURE is an European integrated project supported through the 6 th Framework Programme for Research and Technological Development. The overall objective of NANOSECURE is to harness breakthrough nanotechnologies in sensing and detoxification of a variety of key airborne substances in order to provide security for citizens against surprise attack in public buildings and in transport.
Keywords	Nanotechnologies, public security, chemical and biological warfare agents, explosives, drugs, detection, detoxification, forensic science.
Résumé	NANOSECURE : nanotechnologies pour la détection et la neutralisation de substances nocives dispersées dans les lieux publics NANOSECURE est un projet européen financé par le 6 ^e Programme Cadre pour le développement de la recherche et de la technologie. L'objectif de NANOSECURE est d'utiliser les nanotechnologies pour la détection et la neutralisation de substances toxiques ou illicites pouvant être diffusées dans des lieux publics.
Mots-clés	Nanotechnologies, sécurité du public, substances chimiques ou biologiques toxiques, stupéfiants, détection, neutralisation, criminalistique.

The increasing threat from terrorism is indicated by a wealth of literature on analysing security related compounds, such as chemical and warfare agents [1], and explosives [2]. Proliferation of illegal drugs also threatens the well-being of European citizens [3]. In enclosed places, such as public buildings and transport, citizens are susceptible to sudden attack, without warning, through the malicious introduction of toxic agents. There are currently no detection devices sensitive or specific enough to give the public the early warning that is essential to protect them in the indoor environment. Nanotechnology research promises to provide the solution in key areas, through sensing and detoxification methods that offer selectivity, sensitivity, and flexibility far beyond the capabilities of current systems, but the major potential benefits have not been realised in practice. NANOSECURE (*figure 1*) – an European integrated project supported through the 6th Framework Programme for Research and Technological Development (project ID: NMP3-CT-2007-026549) – will advance beyond the state of the art using nanostructured materials and devices, to provide not only high performance sensors, but also radically improved catalytic processes within an entirely new concept of intelligent integrated systems for *in situ* detoxification. Examples of the contributing technological advances are indicated in the *table 1* page 28.

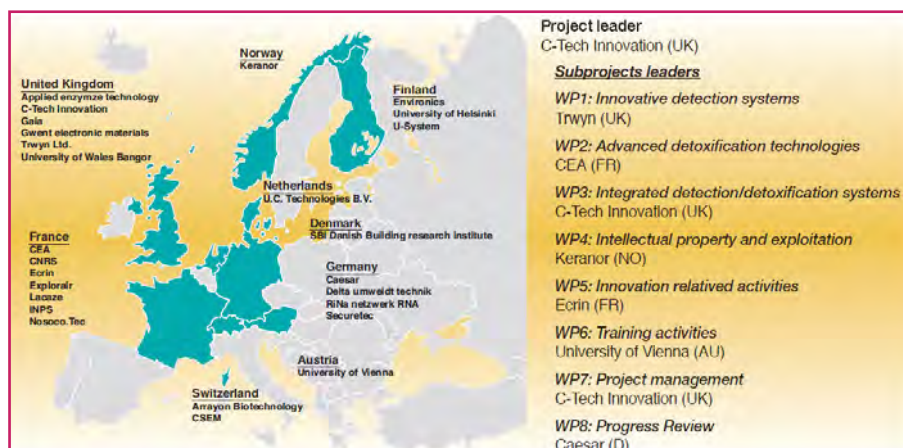


Figure 1 - NANOSECURE network.

Current technologies and methods

Chemical and biological warfare agents and their detection [4]

Chemical warfare agents are usually liquids, disseminated as vapours or aerosols to cause physiological damage to the eyes, nose, skin and respiratory tract. The most toxic agents (nerve agents such as Tabun, Sarin, Soman, VX, etc.) are typically organophosphates that are easily absorbed through the skin, eyes and lungs, and which irreversibly inhibit

Table I - Project advances goals beyond the state-of-the-art.

	State-of-the-art	NANOSECURE Improvement goals
DETECTION SYSTEM		
Model	High-speed GC & IMS	Sensor technology
Detect chemical agents	No	Yes
Detect biological agents	No	Yes
Detect explosives	Nitro group essentially	Yes
Detect drugs	No	Yes
Sampling	Discontinuous	Continuous
False alarm rate	<0.2%: summarising only false positive, but no false negative	1% real false alarm rate
Mobility	56 x 56 x 25 cm ³ – 25 kg	Hand held
Machinery cost	50 000 €	50% cheaper
Operational costs	2 000-5 000	30% cheaper
SENSORS		
Sensor layer costs	1-10 €/cm ²	0.1-1 €/cm ²
Labelling	Yes	No
Sensitivity	Parts per million	Parts per billion
Selectivity	Limited	Excellent
Recognition material	Biological	Artificial
Thermal stability	30 °C	100 °C
Shelf life	Some weeks	Up to years
Re-usability	Limited (~10x)	Theoretically unlimited; 1-2 years operational time at least
Sterilisability in autoclave	No	Yes
Calibration and referencing	System specific	Generic
DETOXIFICATION		
Substrates for detoxification and disintegration systems	No recorded applications for this purpose	Wide selection of materials: SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Thermal stability	Poor	> 200 °C
Mechanical stability in 100% RH air @ 100 °C	Prone to fooling and build-up	Excellent
Shelf life	Depends on above	Several years
Re-usability	Moderate, subject to above	Theoretically unlimited
Detox mechanism	Simple catalysis	UV/plasma enhanced catalysis
Suitable wave-length range	200-250 nm	200-380 nm
Energy consumption	20 W/g pollutant	1 W/g pollutant
Radiation time	0.5 s	< 0.05 s
Range of substances	Limited	Wide range of organic molecules and biological substances (e.g. anthrax)

acetylcholinesterase. The main aim is to induce significant disruptions in enclosed spaces such as subways and airports, and hence to disturb infrastructure services, and induce widespread loss of confidence in the state's ability to protect its citizens.

Bacteria, viruses, rickettsia and toxins are all potential biological warfare agents, taken in by inhalation, abraded skin, or mucous membranes. The most high profile bacterial pathogen is the anthrax causative agent *Bacillus anthracis*. Others include *Yersinia pestis*, *Brucella suis*, *Francisella tularensis*, *Burkholderia pseudomallei*, *Coxiella burnetii*, *Venezuelan equine encephalitis*. Toxins include ricin and botulism. Small pox is among the common viruses to be used. Other

possibilities include influenza, avian influenza, hepatitis A, rotavirus (tourist diarrhea), SARS, Ebola hemorrhagic fever, Marburg, Lassa, and Newcastle diseases.

Toxic agents are usually analyzed either by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ion-mobility spectrometry (IMS), gas chromatography and mass spectrometry (GC and GC-MS techniques), and immunochemical reactions. Spectrometry and chromatography are flexible and sensitive, but are off-line laboratory techniques that are costly in purchase and upkeep. Attempts to miniaturize them for in-field use have been unsatisfactory. Detection of bacteria is also an "off-line" process – by culture analysis which takes several hours. DNA biosensors and microarrays [5], enzyme-linked immunosorbent

assays, “label” samples with fluorescent or radioactive tags, immunochemistry or polymerase chain reaction techniques (PCR), are also detection methods used. Most are still expensive, time-consuming laboratory methods. Antibodies for immunoreactions can in principle be used as sensor layers, but are limited by their poor long-term stability and limited re-usability. Colorimetric techniques for warfare agent detection are used by the military, but lack the necessary selectivity and fail with biological weapons.

Latest advances come from microfluidics technologies [6-7]. There is a need for sensing methods that are suitable for widespread deployment in public places to give early warning against terrorist attack [8].

Explosives and their detection

Explosives are commonly based on nitro groups. Non-nitro explosives such as acetone peroxide (TATP) and other home made explosives (HME) are also used [9]. The two main difficulties in detection of explosive are the very low vapour pressures [10], and the high selectivity that is essential in order to avoid false positives. Hence detection of explosives ideally requires a limit of detection in at least the ppt range [11], limits that are currently reached only by dogs in the field [12]. Techniques include: LIBS, Raman, FTIR, terahertz, neutron scattering, NQR (nuclear quadrupole resonance spectroscopy), X-ray scattering, IMS, mass spectrometry... Attempts to reduce their size to facilitate field use result in reduced sensitivity and high costs. The detection devices that are available are either too bulky, too expensive or sense only particulates. To compete with dogs, a sensor must be portable, and able to identify the target chemical from amongst a background with great sensitivity [13].

Illegal drugs and their detection

The most prevalent illegal drugs are cocaine, heroin, cannabis and amphetamine-type stimulants (ATS). All have low vapour pressure. Detection is normally done by a remote instrument with techniques similar to those used for explosives (Raman, IMS, LIBS). Airborne samples must be taken into water, yet most drugs (and warfare agents and explosives) have very low solubility, so running aqueous buffers are needed (lateral flow immunoassays) to increase the analyte flux. These devices can give false positives, and some substances are unsuitable because of their slow kinetics. They are incapable of instantaneous indication and high sensitivity, yet remain state-of-the-art due to the lack of alternatives. Drug biosensors are researched, but performance is limited. Customs authorities seek improved methods that not only overcome these limitations, but are also capable of more demanding applications such as detecting drugs within sea containers [14].

General gas sensors [15]

For *in situ* gas detection, flame and photo ionisation detectors are commonly used, but are unspecific, require careful calibration, and are unsuited to long-term operation. Chromatography and spectroscopy provide better quality data, but are expensive and complex laboratory instruments. New sensors based on polymer absorption or oxides are suitable for simple gases, but are not specific for more complex chemicals, and can be affected by other gases. In addition, the catalysts and conventional oxide types operate at elevated

temperatures in order to prevent build up of surface contamination, and long-term stability is in doubt. Under development are sophisticated “electronic noses” that utilise more advanced sensing surfaces, but these are not adequate for this task, designed only to give a qualitative odour profile, usually of mixtures of volatiles.

Biosensors are increasingly favoured for selective detection of complex compounds. No difficult fractionation of samples is needed to identify single reagents, and signal amplification can be achieved using enzymes and fluorescent molecules. Biomolecules such as enzymes, antibodies and aptamers are designed by nature to specifically bind to a given target molecule. Biosensors are amenable to miniaturisation and parallelisation, by exploiting the same mode of detection for all binders. For antibody functionalisation, large antigens like proteins are necessary. Small molecules have to be conjugated to larger carriers like proteins to be recognised, but not all such conjugates elicit an immune response, particularly hydrophobic haptens. Phage display technology can circumvent the immunisation process, but still fails for hydrophobic molecules. Another problem is that biosensors need to operate in fluids, yet toxins and explosives are often insoluble, and so need to be first dissolved in a liquid. This can be done using organic solvents like methanol or acetone, but these are not tolerated by most proteins. Poor solubility in water also rules out concentration by passage through a buffer solution. Current bio-methods have the added disadvantage that the surface needs frequent replenishing. Selectivity can be achieved by systems that utilise “labels” that can be recognised by specific equipment. These need an incubation step for the label species, and so cannot respond rapidly. Security applications need the major breakthrough of direct sensing without labelling.

Detoxification

Air treatment systems are aimed mainly at pollution remediation. They are usually based on non-woven particle filters (typically polypropylene), which fail to remove noxious gases or the most dangerous microorganisms. Some domestic models contain nanoparticle elements, but the uncontrolled structures give extremely limited capability against toxins. Combinations of activated carbon adsorptive filters with particulate filters are the norm for treating gaseous pollutants, but the technology remains severely limited. Intensive maintenance of filter systems is essential to prevent deterioration in performance from accumulation of impurities. Other research covers bio-filtration, thermal oxidation, chemical treatments, ionisation, condensation, optimisation of adsorbing filter solutions and air circulation. However, systems that can satisfactorily detoxify chemical and biological agents to protect the public in indoor spaces are not available.

Catalysis

Catalytic reactions result from interactions between molecules and a specific surface site of the catalyst, whose structure and chemistry enhance the reactivity and selectivity without being consumed in the process. Semiconducting oxides (TiO₂, ZnO) also have high photocatalytic activity, as exploited in photovoltaics and self-cleaning panels. The ultimate goal is the ability to design a catalyst for any given reaction [16]. Contacts between the reagents and catalyst must be as numerous as possible, so that recent developments in nanoparticles and nanostructures are of great interest. The low efficiency of current catalysts often requires severe

experimental conditions, and the oxidation reactions need careful control in order to avoid high local temperatures which can damage the catalyst.

UV-assisted and plasma-assisted catalysis

Much research has been devoted to photocatalytic oxides: such as titania which exhibits a gap in the near UV, and ZnO [17]. Japan is the most advanced country, and has commercialised self-cleaned products and purification processes [18]. Several studies have covered the use of membranes to retain photoactive particles inside a photocatalytic reactor loop. Although it is not the same application, this work confirms the potential of the NANOSECURE concept for achieving the required breakthrough using nanostructured oxide layers. Thermal and thermo-catalytic decontamination of air work well if the concentration is high enough to support an auto thermal regime, with noble metal, manganese oxide or mixed oxide catalysts giving the best performance. However, high air flow and low contaminant concentration (1 to 1 000 ppm) require either pre-concentration to initiate auto thermal conditions, or expensive heating of the air flow to reach the catalyst working temperature (500-1 000 °K). Such conditions can induce some modification of the catalyst, carbonaceous deposits, and other unwanted traces formed from the normal pollutants of the ambient air. Traces of micro-organisms may also accumulate. There is therefore a strong incentive to search for new very efficient catalytic processes that overcome these problems.

The specific nanotechnologies that were investigated and the potential combinations are summarised in *figure 2*.

Results

Preliminary research phase

The research phase of the NANOSECURE project focussed on fundamental nanotechnology research, working towards the breakthroughs in sensing and detoxification technologies that are necessary to achieve the performances required for security applications. An important initial activity was to specify the target materials to be addressed for optimum public protection. Furthermore, it was necessary to identify

model substances that could be safely used in the laboratory to accurately represent the selected target substances.

The initial fundamental research on detection and on detoxification proceeded in parallel. For detection, there were two scientific aspects: 1) functionalisation of some materials surfaces to facilitate capture of the specific chemical or organism; 2) transduction to provide a measurement signal indicating that capture. These two elements also proceeded in parallel, with up to five nanotechnologies investigated in each case. At the same time, results were collated in order to assess which functionalisation was appropriate for each selected target, and to identify the most suitable matches between functionalisation and transduction to provide detection sub-systems. The combinations of functionalisation, transduction and target led to a great number of possibilities for the NANOSECURE partners to investigate during the research phases of the project.

For detoxification, the initial research covered new catalytic materials (which facilitate or enhance specific chemical reactions), and the further enhancement of catalytic activity through application of additional excitation energy. Various options were explored in both the chemical composition and the nanostructure of the catalysts including the supports. As with the detection technologies, this again led to a wide array of potential combinations, which were investigated in parallel [19].

The advances made in the fundamental detection and detoxification technologies were realised in working sub-systems that could be incorporated readily, without further modification, into integrated systems considered as technical demonstrators.

Prototype definition

The NANOSECURE project ultimately produced two items of equipment (ISD-1 and ISD-2) that embodied the innovative principles originally proposed in the objectives. Each unit incorporated an array of sensors developed within the project, which were integrated to provide detection of representative classes of target materials.

The first technical demonstrator ISD-1 devoted to chemical and biological toxic agents also integrated detoxification systems for the safe conversion of these substances. This was designed to demonstrate the capability to provide protection within an enclosed public space.

The second technical demonstrator ISD-2 was developed for the detection of illegal drugs and explosives. This was designed to demonstrate interception of these substances by locating their presence in luggage. For this, an innovative device was developed that extracted vapours from sealed packages.

Both technical demonstrators were tested in circumstances that allowed their ultimate potential for exploitation to be assessed.

Detection and detoxification of chemical and biological agents (ISD-1)

ISD-1 incorporated four detection modules and two detoxification modules. The sensors were selected from a range that was developed during the research phase of the project. ISD-1 brings together separate detection

Sensor Technologies			Targets
Surface Functionalisation	...coupled with any of...	Transduction	Chemical agents; Biological agents; Explosives; Drugs.
Molecular imprint polymers; Immobilised enzyme; Aptamers; Bio-engineered anti-bodies; Novel sol-gel preparations.		Microcantilever; Nanostructured waveguide; Surface acoustic wave; Nanoscaled impedance.	
Detoxification Technologies			Targets
Catalyst Support & Surface	...coupled with any of...	Process	Chemical agents; Biological agents.
Monolithic nanostructuring; Carbon nanotube layer; High porosity sol-gel; CVD with liquid injection; Nanocomposite slurry; Spray impregnation.		Catalytic surface reactivity; UV enhancement; Plasma.	

Figure 2 - Combinations of nanotechnologies addressed in NANOSECURE.

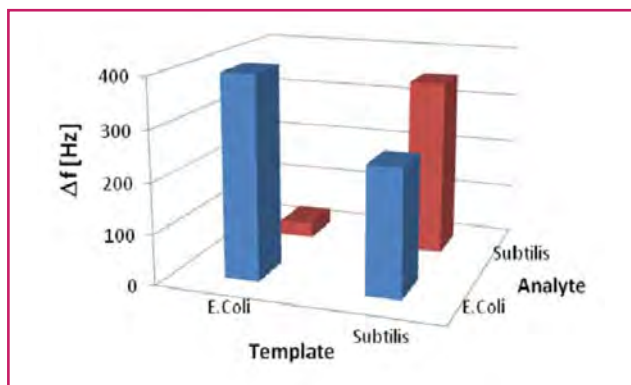


Figure 3 - Selectivity test results of MIP layers for *E. coli* and *B. subtilis* bio-analytes.

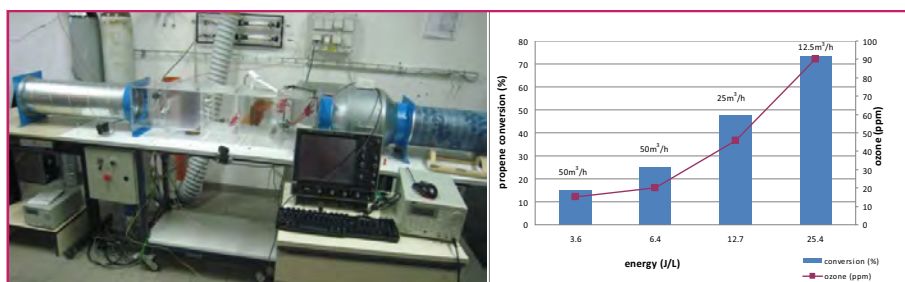


Figure 4 - Semi-industrial non-thermal plasma reactor and VOC conversion as a function of the input energy (© LACCO and © UCT).

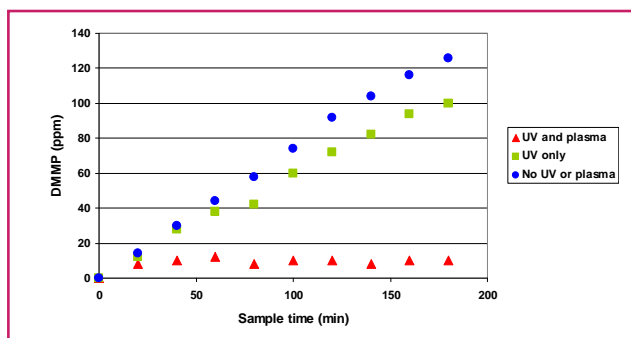


Figure 5 - Detoxification performance of ISD-1 on DMMP.

subsystems – one for chemical agents and one for biological agents – together with detoxification reactor modules. The preferred subsystems and modules were chosen according to their capability and suitability for integration and testing in the final phase of the project. The NANOSECURE detection subsystem for chemical agents was based on immobilised enzymes in conjunction with an electrochemical cell. The selected enzymes are sensitive to both diisopropyl methylphosphonate (DIMP) and dimethyl methylphosphonate (DMMP), which have a similar structure and represent suitable model compounds for toxic agents, thereby allowing assessment of the detection technology in standard laboratories. Laboratory batch trials had demonstrated that sensitivities up to 1 ppb are possible with this system. Although in continuous mode the sensitivity was lower, in practice this could be regained to some extent through the sampling/pre-concentration system that was developed. The final results showed substantial enzyme inhibition (sensor response) from 10 ppb

down to the target level of 10 ppb. In addition, good long-term stability was achieved (see figure a in the supplementary material**).

The subsystem for the detection of biological agents was based on molecularly imprinted polymer (MIP) functionalisation combined with a transduction system based on quartz crystal microbalance (QCM) [20]. The MIP sensor surface was shown to be compatible also with a surface acoustic wave (SAW) transducer that was developed within the NANOSECURE project. The early results of selectivity tests for two key analytes – *E. coli* as a target representing anthrax plague and *B. subtilis* as a bacteria agent – are shown in figure 3. These results demonstrate the excellent performance of the MIP layers and their suitability in this application [21].

These artificial bio-recognition MIP sensors were also developed to give extremely long shelf-life, giving them a major advantage over their conventional bio-sensor counterparts. From the systems studied in the project, two detoxification reactor modules were selected for incorporation into ISD-1: one based on a microwave plasma-catalyst reactor and one based on a UV-catalyst reactor. In each case, the catalyst structures in the reaction chamber are activated to a greater degree than by normal thermal excitation: by the action of reactive plasma species in the first case, or by UV light in the second case. A dielectric barrier discharge system had also shown initial promising results in the project: a non thermal plasma reactor associated with catalysts was developed (figure 4). Performances in VOCs detoxification place it as an optional solution, with results showed an exponential increase of the conversion with the input energy. In addition, this technical option demonstrates the opportunity to access to a low consumption energy semi-industrial scale reactor for VOC detoxification.

The selected systems were successfully scaled up for integration into the demonstrator ISD-1, allowing treatment of air flows up to 100 m³/h. Both systems utilised high quality catalytic plates that had been developed in the project using a variety of advanced deposition and nanostructuring techniques. The outcome was catalytic performances that surpassed the state-of-the-art. Furthermore, the combination of the two detoxification systems led to a considerable synergy with a significant enhancement of the performances [22]. Commissioning trials demonstrated the effectiveness of the detoxification systems in combination, achieving over 95% destruction of target gaseous contaminants when their concentrations was up to 200 ppm and flow rates of about 100 m³/h (figure 5). In detoxification tests using the biological analyte *E. coli*, bacteria were totally eliminated in the microwave plasma catalysis detoxification process.

Finally, following the commissioning trials, which were carried out in steady state through-flow conditions, the unit was transferred for testing in controlled climate test chambers, representing the detoxification of an enclosed room, as would be encountered in practical implementations of the system. The volume of the climate chamber (room volume) attached to the demonstrator was 32 m³, and the flow rate through the demonstrator was again about 100 m³/h, allowing the room to be “emptied” (if in exhaust mode rather than recirculation mode) in around 20 minutes. The climate chamber test room and the connection of the technical demonstrator are shown in figure 6.

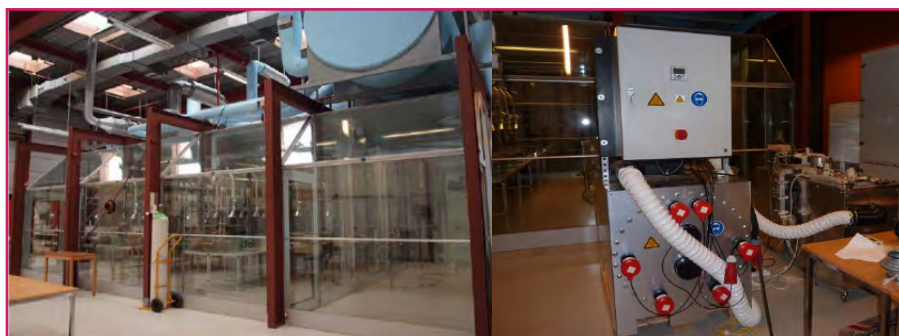


Figure 6 - Left: climate chambers; right: ISD-1 connected to chamber.

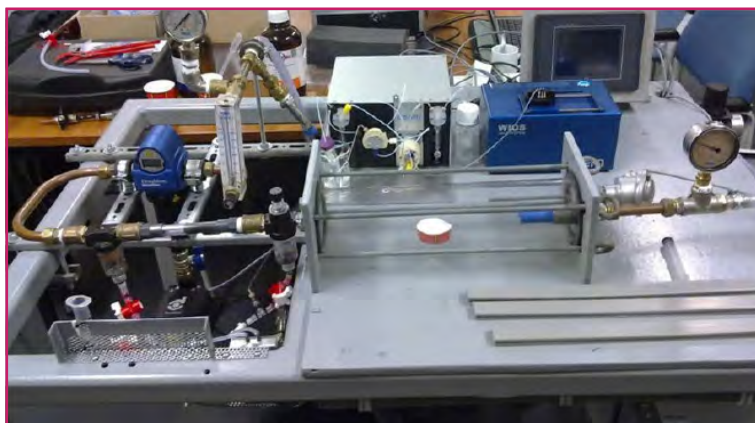


Figure 7 - Sampling system for explosives and narcotics.

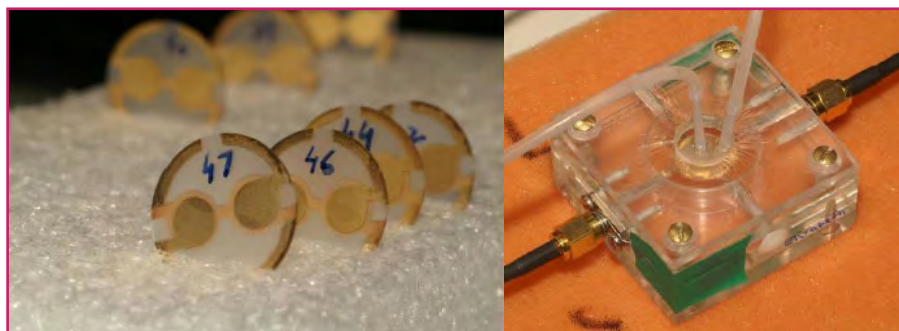


Figure 8 - Left: MIP coated QCM elements for BMK detection; right: QCM flow cell.

Tests with toluene as simulating agent show the rapid disappearance of the VOC target molecule present in the test chamber, matching the performance indicated during the commissioning tests.

Detection of illegal drugs and explosives (ISD-2)

Within the integrated system for detection of explosives and illegal drugs, the NANOSECURE project developed a pressure oscillation technique to speed up the release of explosives or narcotics vapours from potentially highly sealed containers (see scheme shown in *figure b* in the *supplementary material***). The final integrated sensor and sampling system for narcotics and explosives is shown in *figure 7*.

Two distinct sensor subsystems were developed for the detection of narcotics in ISD-2: one for the detection of cocaine, and one for the detection of the amphetamine precursor chemical, BMK (benzylmethylketone). The cocaine detection system was based on a functionalisation including bioreagents (bio-engineered antibodies) and photolinkers.

The fluidics and transduction for this system were built around a nanostructured waveguide transducer system developed in the project (see *figure c* in the *supplementary material***). With this equipment the cocaine detection was lowered at the ppt level [23].

The sensing system for BMK detection was based on a molecularly imprinted polymer (MIP) functionalisation in combination with a QCM transducer, again with SAW as a proven alternative. The QCM elements with MIP coatings are shown in *figure 8* along with the QCM flow cell.

A typical response obtained for the MIP on QCM system to the BMK molecule is shown in *figure 9*. Intense development resulted in a detection limit of better than 6 ppm. A good selectivity was also obtained: a BMK positive signal can be discriminated in samples containing a cocktail of chemicals (acetone, ethyl acetate, toluene and benzoic acid).

The explosives detection sub-system was based on immobilised enzymes as the sensing functionalisation (*figure 10*) combined with electrochemical cell transduction system. When this system was combined with a "cold trap" sampling and pre-concentration unit, laboratory trials showed extremely high sensitivity with detection levels in the ppt range for TNT and TATP [24]. An example is shown in *figure 11* where the detected current is plotted against concentration.

A sensor interface system was developed for the explosives detector subsystem for ease of integration into ISD-2 (see *figure d* in the *supplementary material***).

Measurement of background contaminants at a representative location

In a highly significant achievement for the project, authorization was obtained for tests at Saint-Exupéry Airport (Lyon, France), as a representative public place relevant to the exploitation of the technologies. Saint-Exupéry Airport has three terminals and is the fourth largest airport in France with

nearly 8 millions passengers and 28 000 tons of airborne freight passing through in 2009. It was agreed that partners

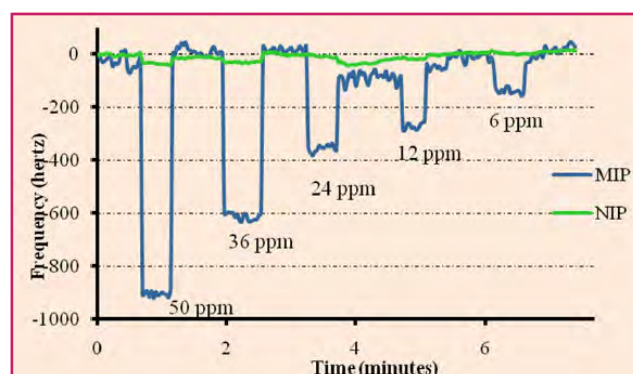


Figure 9 - BMK detection sensitivity results with MIP on QCM system compared to reference material (NIP, non imprinted polymer).

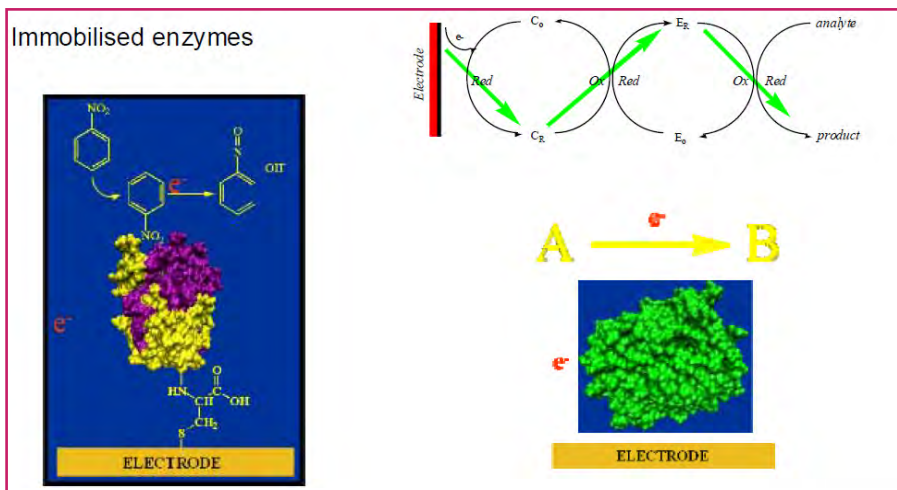


Figure 10 - Immobilised enzymes for explosives detection (Bangor University).

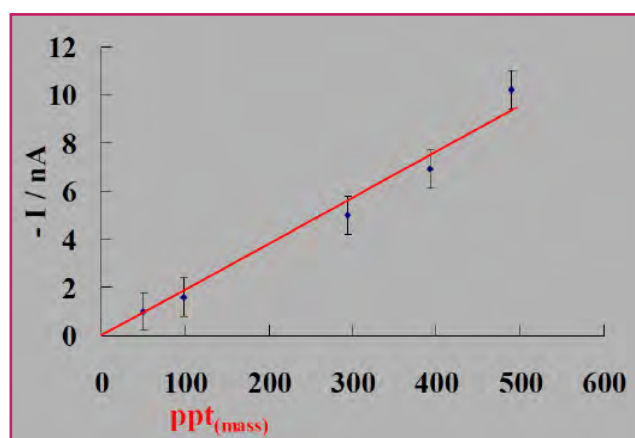


Figure 11 - Explosives detection demonstrating ppt level sensitivity (Bangor University).

– INPS, CEA, Nosoco. Tech and Explorair – could undertake a survey of the typical backgrounds to be found at a number of locations within the airport, including the baggage handling area. This information will be highly valuable for the ultimate implementation of the technologies derived from NANOSECURE. This background campaign took place over one complete week (*i.e.* including a weekend) (*figure 12*).



Figure 12 - Gas analysis (© Explorair) and microbiological sampling (© Nosoco.Tech) in Saint-Exupéry Airport (Lyon, France).

The results established the background in an airport in terms of VOC and bacteria. The broad conclusions were that VOC concentration is dominated by cleaning activities and in some places (terminal 3) by take off and landing of planes. Microbial content ranges from extremely low to much higher levels that correlate to some degree with high passenger footfall, although other effects were also apparent [25].

Conclusion

NANOSECURE has achieved a wide-ranging programme of research, addressing a total of fourteen different detection, sampling and detoxification technologies. Twelve of these are incorporated in “Integrated System Demonstrator 1” (ISD-1, detection and detoxification of chemical and biological agents) and another twelve are incorporated in “Integrated System Demonstrator 2” (ISD-2, detection of explosives and illegal drugs).

Particularly high sensitivities were achieved for drugs and explosives, some obtained using a completely new combination of surface preparation and transducer method. Detection of explosives and of cocaine at the ppt level was achieved, representing the new state-of-the-art. The first sensor for bio-agents using fully artificial recognition material (molecularly imprinted polymers, MIP) has been developed for biological species. Sampling and preconcentration systems were implemented that greatly enhanced detection levels. The sampling of cocaine in the vapour phase was achieved; this facility was not previously available. New catalytic materials were produced that substantially improved the performance of both UV and plasma detoxification systems. Project established the beneficial synergy when operating a UV-catalytic reactor and a plasma-catalytic reactor in series, and the energy requirement of the dielectric barrier discharge reactor was reduced by 40%.

In addition to the prototype tests and validation, NANOSECURE conducted the first comprehensive survey of background contaminants at a major public space: an airport.

Funding: European Commission FP6 NMP Project 026549.

* The complete list of the authors is available on the *supplementary material***.

** *Supplementary material* is published freely online (pdf file) on www.lactualitechimique.org (page linked to this article).

References

- [1] Frinking E., Sweijs T., Van Dongen T., Ethembabaoglu A., Navigating the CBRN landscape of 2010 to beyond: towards a new policy paradigm, *The Hague Center for Strategic Studies*, 2010, N° 01/01/10.
- [2] Strobel R.A., Czarnopys, G., Analysis and detection of explosives and explosives residues, Review: 2007 to 2010, *Proceedings of the 16th International forensic science symposium INTERPOL*, Lyon, oct. 2010, p. 453.
- [3] UNODC, *World Drug Report 2012*, United Nations Publication, Sales No. E.12.XI.1.
- [4] Eubanks L.M., Dickerson T.J., Janda K.M., Technological advancements for the detection

- and protection against biological and chemical warfare agents, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, p. 458.
- [5] Sassolas A., Leca-Bouvier B.D., Blum L.J., DNA biosensors and microarrays, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, p. 109.
- [6] Borowsky J., Collins G.E., Chemical and biological threat-agent detection using electrophoresis-based lab-on-chip devices, *Analyst*, **2007**, 132, p. 958.
- [7] Regan J.F., Makarewicz A.J., Hindson B.J., Metz T.R., Gutierrez D.M., Corzett T.H., Hadley D.R., Mahnke R.C., Henderer B.D., Breneman J.W. 4th, Weisgraber T.H., Dzenitis J.M., Environmental monitoring for biological threat agents using the autonomous pathogen detection system with multiplexed polymerase chain reaction, *Anal. Chem.*, **2008**, 80, p. 7422.
- [8] Steropoulos R., A review of chemical warfare agent (CWA) detector technologies and commercial-off-the-shelf items, DSTO-GD-0570, Australian Government Department of Defense, DSTO-HPPD, **2008**.
- [9] Zitrin S., Kraus S., Glatstein B., Identification of two rare explosives, *Proc. Int. Symp. Anal. Det. Explosives*, Quantico, VA, FBI, Washington DC, **1983**.
- [10] Kolla P., The application of analytical methods to the detection of hidden explosives and explosives devices, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, p. 800.
- [11] Yinon J., Field detection and monitoring of explosives, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **2002**, 21, p. 292.
- [12] Oxley J.C., Waggoner L.P., Detection of explosives by dogs, *Aspects of Explosives Detection*, Chap. 3, M. Marshall, J.C. Oxley (eds), Elsevier B.V., **2009**.
- [13] Singh S., Sensors: An effective approach for the detection of explosives, *J. Hazard. Mater.*, **2007**, 144, p. 15.
- [14] Staples E.J., Viswanathan S., Detection of contrabands in cargo containers using a high-speed gas chromatograph with surface acoustic wave sensor, *Industrial & Engineering Chem. Res.*, **2008**, 47, p. 8361.
- [15] Sensor trends 2014, *Trends in Future-Oriented Sensor Technologies*, Association for Sensor Technology, **2010**.
- [16] Cot L., Ayrat A., Durand J., Guizard C., Hovnanian N., Julbe A., Larbot A., Inorganic membranes and solid states sciences, *Solid State Sci.*, **2000**, 3, p. 313.
- [17] *Photocatalysis, Science and Technology*, M. Kaneko, I. Okura (eds), Kodansha, Tokyo, **2002**.
- [18] *TiO₂ Photocatalysis, fundamentals and applications*, A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe (eds), BKC Inc., Tokyo, **2001**.
- [19] NANOSECURE, *Periodic Activity Report – Year 1*, avril **2008**.
- [20] Lieberzeit P.A., Findeisen A., Mähner J., Samardzic R., Pitkänen J., Anttalainen O., Dickert F.L., Artificial receptor layers for detecting chemical and biological threats, *Procedia Engineering*, **2010**, 5, p. 381.
- [21] Findeisen A., Wackerlig J., Samardzic R., Pitkänen J., Anttalainen O., Dickert F., Lieberzeit P.A., Artificial receptor layers for detecting chemical and biological agent mimics, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2012**, 170, p. 196.
- [22] Maciucă A.L., Batiot-Dupeyrat C., Tatibouet J.M., Synergetic effect by coupling photocatalysis with plasma for low VOCs concentration removal from air, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2012**, 125, p. 432.
- [23] Wenger B., Kugelbrey K., Gao H., Sigrist H., Voirin G., Au-labeled antibodies to enhance the sensitivity of a refractometric immunoassay: detection of cocaine, *Biosensors and Bioelectronics*, **2012**, 34, p. 94.
- [24] Gwenin C.D., Kalaji M., Kay C.M., Williams P.A., Tito D.N., An *in situ* amperometric biosensor for the detection of vapours from explosive compounds, *The Analyst*, **2008**, 133, p. 621.
- [25] Frendrich O., Mayer H.A., Freney J., Renaud F., Vettese A., Étude préliminaire d'aérocontamination au sein de l'aéroport Saint-Exupéry de Lyon, Rapport interne NANOSECURE, 15 mai **2010**.



T. Soto

Joël Barrault (CNRS¹, France), **Laurent Bedel** (CEA², France), **Éric Charikane** (ECRIN³, France), **Chris Gwenin** (University of Wales Bangor⁴, U.-K.), **Jana Jones** (Gaia Technologies⁵, U.-K.), **Peter Lieberzeit** (Univie⁶, Austria), **Andrew Rowley** (C-Tech⁷, U.-K.), **Thierry Soto** (corresponding author) ("coordinateur chimie" INPS⁸, France), **Stéphanie Thollon** (CEA², France), **Bernd Thorstensen** (KeraNor AS⁹, Norway), **Neil Wright** (NANOSECURE project coordinator, C-Tech⁷, U.-K.).

The complete list of the authors is available on the *supplementary material***.

- 1 Institut de chimie des milieux et des matériaux de Poitiers (IC2MP, UMR CNRS 7285), exLACCO/Laboratoire de catalyse en chimie organique, ENSIP, 1 rue Marcel Doré, 86022 Poitiers Cedex (France).
- 2 Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), 25 rue Leblanc, Immeuble Le Ponant, 75015 Paris (France).
- 3 Échange et coordination recherche industrie (ECRIN), 32 boulevard de Vaugirard, 75015 Paris (France).
- 4 University of Wales Bangor (UWB), School of Chemistry, Bangor, Gwynedd, LL57 2UW (U.-K.).
- 5 Gaia Technologies Ltd (GAIA), Woodlands House, Parc Britania Bangor, Gwynedd, LL57 4FA (U.-K.).
- 6 Vienna University (Univie), Dr. Karl-Lueger Ring 1, A-1010 Vienna (Austria).
- 7 C-Tech Innovation Ltd., Capenhurst Technology Park, Chester, CH1 6EH (U.-K.).
Email: info@ctechinnovation.com
- 8 Institut National de Police Scientifique (INPS), Service central des laboratoires, 31 avenue Franklin Roosevelt, BP 30169, 69134 Écully Cedex (France).
Email: inps@interieur.gouv.fr
- 9 KeraNor AS (Keranor), Brobekkveien 104 A, NO-0582 Oslo (Norway).

1^{er} laboratoire pharmaceutique français indépendant



1^{er} laboratoire pharmaceutique français indépendant. Plus de **20 000** collaborateurs. Près de **3 000** chercheurs y préparent les médicaments du futur. Plus de **25 %** du chiffre d'affaires consacrés à la recherche et au développement. **44** nouvelles entités chimiques et biologiques actuellement en cours de recherche dans les domaines thérapeutiques suivants : les maladies cardiovasculaires, le système nerveux central et la psychiatrie, la cancérologie, le diabète et le métabolisme, la rhumatologie. Une présence sur les **5** continents, dans **140** pays. **92 %** des médicaments SERVIER sont consommés à l'international. Un chiffre d'affaires de **3,9** milliards d'euros pour **2012**. SERVIER contribue à hauteur de **57 %** à l'excédent de la balance commerciale française pour l'industrie pharmaceutique.

Trahi par ses vêtements

L'expertise de fibres textiles en criminalistique

Laurent Lepot, Kris De Wael et Fabrice Gason

Résumé	Chaque jour, nos activités impliquent de multiples contacts avec des personnes et des objets. Chacun de ces contacts va laisser, par l'intermédiaire de nos vêtements, des traces microscopiques : les fibres textiles. Ces fibres sont la plus petite unité composant une matière textile. Elles peuvent être d'origine naturelle ou fabriquées par l'Homme et sont par conséquent différenciables par le matériau qui les constitue. Au-delà du matériau, les fibres textiles sont généralement teintes à l'aide de différents colorants. Ainsi leur morphologie, leur nature chimique et les colorants utilisés sont autant de composantes qu'il est possible d'analyser pour les caractériser. Leur expertise consiste alors à comparer des fibres retrouvées à l'état de traces sur les lieux du crime à celles composant un vêtement de référence suspecté à l'aide d'une même séquence analytique basée essentiellement sur la microscopie et sur des techniques de micro-analyse (spectrophotométrie, spectroscopie Raman, infrarouge...).
Mots-clés	Criminalistique, fibres textiles, microscopie optique, microspectrophotométrie, spectroscopie Raman, spectroscopie infrarouge.
Abstract	Betrayed by his clothes: the expertise of fibers in forensic science Our activities generate every day multiple contacts with people or objects. Each of these contacts will leave, through our clothes, some microscopic traces: textile fibres. These fibres are the smallest component of a textile material. They may have a natural or a man-made origin and are consequently differentiated by the material they are made from. Beyond this material, textile fibres are generally dyed. So their morphology, their chemical composition and the dyes used are all components available to characterize them. Forensic fibre examination consists in comparing trace fibres to the ones composing a reference garment. Both reference and trace fibres follow a similar analytical sequence essentially based on microscopy and on micro-analytical techniques as spectrophotometry, Raman and infrared spectroscopy.
Keywords	Forensic science, textile fibres, optical microscopy, microspectrophotometry, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy.

Le criminel quitte la scène de crime... il pense avoir commis le crime parfait ! En portant une cagoule et des gants, il évite de laisser ses empreintes digitales, son ADN ou de perdre un poil ou un cheveu. « On ne pourra jamais prouver ma présence sur la scène de crime », se dit-il naïvement... C'était sans compter les fibres textiles !... Car plus tard le juge s'exclamera : « Des fibres de vos vêtements ont été retrouvées sur les vêtements de la victime, des fibres de vos gants sur son cou et des fibres de votre cagoule sur le chambranle de la fenêtre contre lequel vous vous êtes cogné en quittant les lieux... vous y étiez ! »

Origine des fibres textiles

Les matières textiles sont omniprésentes dans notre société, à commencer par notre environnement le plus proche. Il ne s'agit pas seulement des vêtements que nous portons chaque jour, mais aussi des textiles présents dans nos habitations – tapis de sol, habillages des fauteuils, literie, tentures et autres textiles domestiques – ou encore à l'intérieur de nos voitures. De plus, certains d'entre nous utilisent quotidiennement des cordes, tant dans l'exercice de leur métier que, plus simplement, dans la pratique d'un sport

ou d'un hobby. Les textiles sont aussi utilisés dans des applications plus techniques : vêtements de protection, articles de sport ou pour la construction de maisons.

Les matières textiles sont en général des étoffes qui présentent, au niveau macroscopique, différentes structures selon leur mode de fabrication (tissage, tricotage...). Un tissu, par exemple, est généré par entrecroisement de fils dans deux directions perpendiculaires (*figure 1*). Le plus souvent, ces fils présentent eux-mêmes une structure élaborée par torsion de plusieurs brins. Ces brins sont à leur tour constitués d'une multitude de fibres textiles alignées et torsadées entre elles. En résumé, les matières textiles sont un assemblage de différentes sous-unités dont l'unité de base est la fibre textile.

Les fibres textiles ont une morphologie caractéristique selon qu'elles sont d'origine naturelle – comme la laine (*figure 1a*), le coton (*figure 1b*), le lin ou la soie – ou qu'elles sont manufacturées par l'Homme. Ces dernières regroupent les fibres synthétisées à partir de produits chimiques – comme l'acrylique, le polyamide ou le polyester (*figure 1c*) –, mais également des fibres générées à partir de matières naturelles – comme la viscose (*figure 1d*) à partir de cellulose, ou les nouvelles fibres protéiniques à partir de soja, par exemple [1].

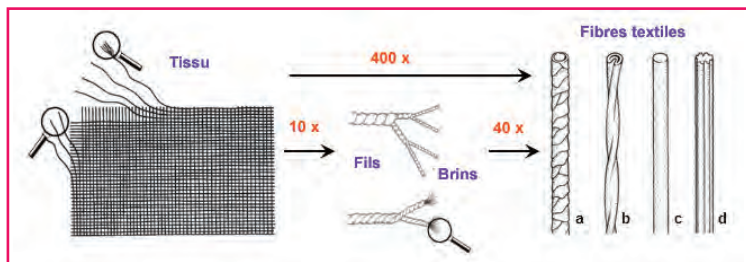


Figure 1 - Structure d'une matière textile de type tissu par enchevêtrement perpendiculaire de fils, qui sont construits par torsion de différents brins, eux-mêmes torsadés à partir de centaines, voire de milliers de fibres textiles. Morphologie typique d'une fibre de laine avec ses écailles (a), d'une fibre de coton avec ses convolutions (b) et de fibres manufacturées de section transversale circulaire (c) ou irrégulière (d).

Intérêt des fibres textiles en criminalistique

Les matières textiles sont souvent considérées comme un produit de masse : elles suivent un long chemin qui va de la fabrication des fibres textiles à la confection d'un vêtement. La production d'un même modèle de vêtement précis en milliers d'exemplaires génère un nombre gigantesque de fibres indiscernables entre elles, même avec les meilleures techniques analytiques. C'est pourquoi il est difficile d'attribuer la provenance de traces de fibres à un vêtement en particulier, car la possibilité que ces fibres proviennent d'un autre textile identique ne peut jamais être exclue. Par conséquent, l'expertise de fibres n'apporte qu'un indice matériel « indicatif » pour l'enquête, mais qui peut prendre tout son sens dans un contexte connu ou dans des circonstances particulières [2].

Les fibres textiles font partie de la grande famille des microtraces qui se transfèrent lors de contacts, comme n'importe quelle trace macroscopique, conformément au principe énoncé par Edmond Locard, le fondateur du tout premier laboratoire de police scientifique à Lyon en 1910 : « *Nul ne peut agir avec l'intensité que suppose l'action criminelle sans laisser de marques multiples de son passage. Tantôt le malfaiteur a laissé sur les lieux les marques de son*

activité ; tantôt par une action inverse, il a emporté sur son corps ou sur ses vêtements les indices de son séjour ou de son geste » [3].

Prenons l'exemple du scénario fictif présenté sur la figure 2, dans lequel un individu arrive au volant de sa voiture chez la victime. Le pull-over mauve de l'auteur de l'agression est composé de fibres mauves, mais est aussi porteur, en faibles proportions, de fibres de son environnement, notamment dans ce cas précis, de fibres rouges du siège de sa voiture. Durant les faits, les contacts engendrent un transfert des fibres du pull-over mauves sur le pull-over blanc de la victime. Durant ce transfert, appelé « transfert primaire ou direct », des centaines de fibres peuvent être échangées, en fonction des qualités de donneur et d'accepteur des deux pull-overs.

Après les faits, l'examen du pull-over de la victime démontre effectivement la présence importante de fibres mauves provenant du pull-over de l'auteur de l'agression, mais aussi une faible proportion de fibres rouges provenant du siège de la voiture (figure 2). Bien entendu, la victime n'a eu aucun contact direct avec le siège de voiture, et le transfert entre le siège et la victime s'est réalisé par l'intermédiaire des vêtements de l'agresseur. Ce transfert, appelé « transfert secondaire ou indirect », devrait en théorie être systématiquement observé, puisque toute matière textile présente dans l'environnement de l'agresseur est également susceptible d'être transférée. Cependant, il y a généralement moins d'une dizaine de fibres échangées lors d'un transfert secondaire, et par conséquent, ce transfert est très difficile à mettre en évidence, surtout si l'environnement du suspect n'est pas connu. Un transfert secondaire est particulièrement utile pour individualiser un vêtement : en effet, le pull-over mauve n'est certainement pas unique, mais combiné aux fibres du siège de voiture ou encore d'un fauteuil de salon, il laissera sur la victime une combinaison de traces plus spécifique.

En outre, ces transferts primaires et secondaires peuvent aussi être examinés dans le sens de la victime vers l'auteur de l'agression, à condition de veiller à la saisie correcte des vêtements du suspect. La combinaison des transferts de l'agresseur vers la victime et de la victime vers l'agresseur porte le nom de « transfert croisé ». La force de l'indice basé sur les fibres, ou en d'autres termes le poids des conclusions du rapport d'expertise, dépend intimement de la nature et du nombre de transferts mis en évidence par l'expertise. Ainsi, la combinaison de plusieurs transferts croisés et de transferts secondaires permettra d'atteindre une valeur maximale de l'indice.

En résumé, l'expertise de fibres ne se borne pas à la détermination de la rareté d'un seul type de fibres incriminé. La réalité des expertises nous confronte souvent simultanément à plusieurs types de fibres, ainsi qu'à plusieurs modes de transferts (primaires, secondaires et/ou croisés), qui tendent à individualiser le textile expertisé comme source la plus probable des traces de fibres retrouvées [4].

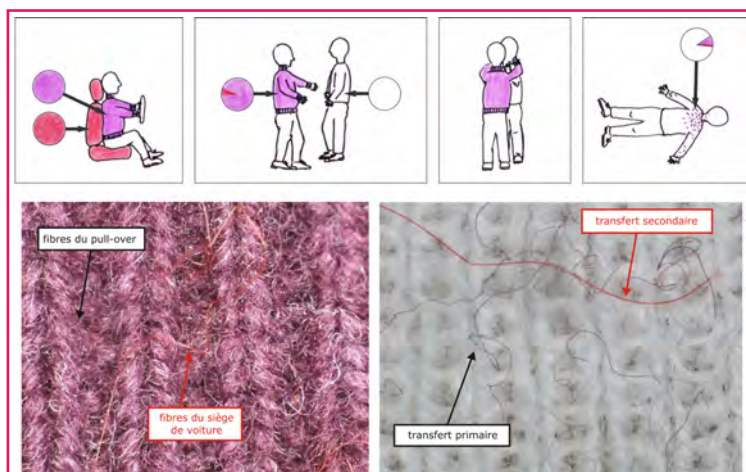


Figure 2 - Présentation schématique d'un transfert primaire et d'un transfert secondaire.

En haut : scénario d'une victime étranglée par un individu vêtu d'un pull-over mauve, arrivant sur les lieux à bord d'une voiture aux sièges rouges. En bas, à gauche : photographie (à son arrivée sur les lieux) de la structure textile mauve du pull-over de l'agresseur, à la surface duquel sont visibles des fibres rouges provenant du siège de la voiture. En bas, à droite : photographie (après les faits) de la structure textile du pull-over blanc de la victime, à la surface duquel sont visibles des fibres mauves provenant du pull-over de l'agresseur (transfert primaire) et, en plus petite quantité, des fibres rouges provenant du siège de sa voiture (transfert secondaire).

Prélèvement et recherche des traces

Les fibres textiles font partie de la famille des microtraces, c'est-à-dire des traces peu ou pas visibles à l'œil nu. Leur collecte au niveau de la scène de crime ou sur des objets saisis doit donc être systématique. Les prélèvements de fibres sont réalisés par la technique du « tape lifting », qui consiste à appliquer des bandes collantes sur les surfaces à prélever afin de récolter les traces liées aux faits, mais également

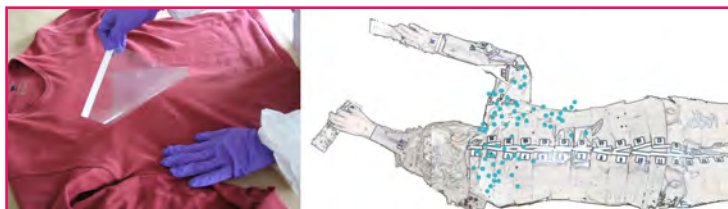


Figure 3 - Méthode de prélèvement de microtraces par application d'une bande collante sur le t-shirt à examiner (photo de gauche). Cartographie des bandes de prélèvement sur un corps par application de bandes collantes prénúmerotées sur toute la surface du corps (photo de droite). Les points verts représentent la localisation sur le corps d'un même type de fibres pertinentes, au regard des faits de strangulation commis sur la victime.

une partie des fibres présentes sur ces surfaces (appelée « background ») (figure 3). Afin de prévenir toute contamination, la bande collante est ensuite recollée sur une feuille plastique transparente, de laquelle elle ne peut plus être enlevée. Ainsi réalisé, le prélèvement porte le nom de « taping » et constitue, à différentes variantes près, la technique de prélèvement la plus répandue au niveau européen dans le domaine des microtraces. Les bandes collantes garantissent une efficacité de l'ordre de 80 % dans la collecte des fibres présentes en traces [5].

La mise en œuvre de cette technique requiert également de porter les protections adéquates permettant d'éviter toutes contaminations venant des opérateurs de scène de crime – salopette blanche en textile non-tissé, couvre-chef, masque buccal et gants – tant en ce qui concerne les fibres que pour les cheveux/poils, les traces biologiques ou les empreintes digitales.

Dans les dossiers de décès suspect, le corps de la victime est souvent une surface difficile à prélever directement sur la scène de crime. Pour y parvenir, la technique du « taping 1:1 » est utilisée ; elle consiste à recouvrir la totalité du corps à l'aide de petites bandes collantes prénúmerotées (figure 3). Cette technique facilite le prélèvement quelles que soient la position et la géométrie du corps et permet surtout de réaliser une véritable cartographie des traces laissées par l'auteur de l'agression. Dans l'exemple du scénario fictif présenté sur la figure 3, la victime est retrouvée étranglée par l'arrière dans son appartement et plusieurs dizaines de fibres du même type sont retrouvées en traces sur les bandes collantes appliquées au niveau du cou et du haut du dos. Cette observation traduit un contact direct et localisé d'une matière textile particulière avec la zone du corps directement liée à la strangulation. Il sera donc très pertinent de comparer ces fibres à celles composant, par exemple, des vêtements ou des gants saisis chez un suspect. Dans d'autres cas, la localisation des traces peut aider à mettre en évidence des zones de maintien de la victime, ou encore à vérifier les déclarations de plusieurs suspects quant à leur rôle respectif dans les faits.

La recherche des traces sur les bandes collantes est réalisée au laboratoire à l'aide d'un microscope optique à faible grossissement (stéréomicroscope, grossissement 10 à 100 ×). Ce dernier ne fournit pas un grossissement suffisant pour caractériser la morphologie des fibres textiles, mais permet d'examiner facilement les bandes collantes et d'opérer une première sélection de fibres présentant une même couleur et des caractéristiques communes. Les fibres sélectionnées sont alors retirées de la bande collante et préparées individuellement sur une lame porte-objet pour être soumises à la séquence analytique.

Polymorphisme des fibres textiles : diversité de forme, de couleur et de composition

Des formes, des couleurs et des tailles très variées confèrent aux fibres textiles un très grand polymorphisme (figure 4). Ces particularités ne sont pas visibles à l'œil nu mais apparaissent sous le grossissement d'un microscope optique (en pratique 400 ×), tout comme une grande variété d'autres caractéristiques morphologiques des fibres.

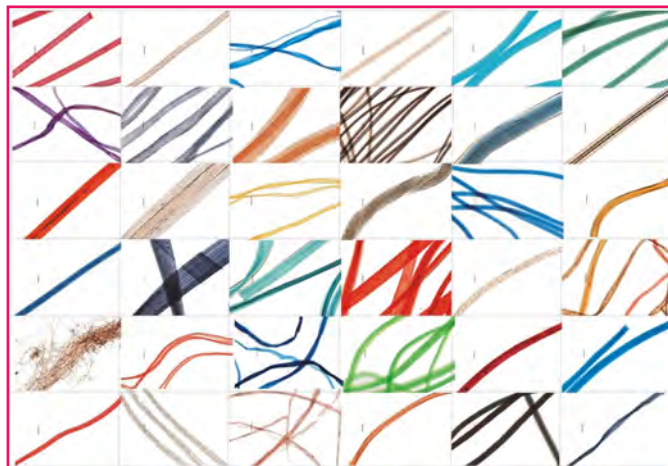


Figure 4 - Polymorphisme des fibres textiles observées sous l'œil du microscope optique (grossissement 400 × ; le repère métrique correspond à 25 µm) : très grande diversité de couleurs, de formes et de diamètres.

L'observation en microscopie optique en champ clair permet de distinguer directement une fibre naturelle d'une fibre synthétique. En effet, les fibres naturelles les plus courantes comme la laine, le coton et le lin se différencient aisément par leurs morphologies typiques respectives (figure 1). Cependant, leur composition à base de kératine (pour la laine) ou de cellulose (pour le coton et le lin) varie peu et d'autres caractéristiques internes leur font défaut. Leur discrimination est par conséquent essentiellement basée sur leur couleur.

Les fibres synthétiques sont quant à elles manufacturées à partir de différents polymères ou matériaux en fonction des propriétés désirées. Elles présentent une plus grande variété de caractéristiques morphologiques (diamètre, section transversale de la fibre, présence/absence d'agents de matage), ainsi que des différences notables dans leur composition chimique (variations de la classe chimique du polymère, voire de la sous-classe). La classe chimique d'une fibre synthétique peut être estimée en microscopie optique de polarisation sur la base des couleurs d'interférences obtenues en croisant perpendiculairement le polariseur et l'analyseur, et mesurée à l'aide des spectroscopies infrarouge et Raman. Ces caractéristiques de morphologie et de composition leur assurent, conjointement à une grande variété de couleurs, un très grand polymorphisme.

La couleur des fibres est due à l'application de matières colorantes qui ne représentent pas plus de 10 % du poids total de la fibre. À l'heure actuelle, il existe sur le marché une multitude de colorants permettant une infinité de combinaisons. En d'autres termes, une fibre, définie au premier coup d'œil comme bleue, peut revêtir de nombreuses nuances de bleu en fonction du colorant utilisé. En pratique, un mélange de deux ou trois colorants est généralement appliqué lors du

processus de teinture et ces mélanges génèrent des gammes encore plus larges de nuances, déjà différenciables sous l'oculaire du microscope (figure 4). Par ailleurs, deux fibres présentant des couleurs visuellement très proches peuvent en réalité résulter de teintures impliquant des mélanges très différents de colorants, donc aisément différenciables lors des analyses. Beaucoup de techniques analytiques sont utilisées pour caractériser les colorants : la microspectrophotométrie (visible et UV-visible), la spectroscopie Raman et la chromatographie sur couche mince (TLC), ou encore d'autres techniques chromatographiques (LC/MS, pyrolyse-GC/MS) [1, 6].

La morphologie (caractéristiques externes et internes), la couleur (mélange de colorants) et le matériau (composition chimique) de la fibre déterminent conjointement le « type » de fibre. Un même vêtement de référence peut être composé de plusieurs types de fibres, par exemple s'il possède plusieurs couleurs ou si son étiquette mentionne un mélange de matières textiles.

Séquence analytique des fibres textiles

La séquence analytique choisie dans notre laboratoire pour la comparaison de fibres textiles retrouvées en traces avec celles provenant d'une matière textile de référence consiste à utiliser successivement plusieurs techniques, de la plus simple à la plus spécifique. Prenons l'exemple du scénario fictif de strangulation présenté sur la figure 3, dans lequel plusieurs dizaines de fibres du même type sont retrouvées dans une zone du corps directement liée à la strangulation. Ces fibres ont été sélectionnées en microscopie à faible grossissement et montées individuellement dans une préparation constituée d'une lame porte-objet en verre, de résine de montage transparente et d'une lame couvre-objet en verre.

Microscopie optique

La microscopie optique en champ clair à haut grossissement permet d'observer que la plupart des fibres sélectionnées présentent la même morphologie et la même couleur : le type de fibre est de teinte gris/noir, de section transversale circulaire de 12,5 µm de diamètre, et inclue des agents de matage (petites inclusions visibles tout au long de la fibre). La section transversale est estimée en microscopie optique mais peut être contrôlée par la réalisation de coupes au microtome, qui seront également observées en microscopie.

Plusieurs matières textiles de référence saisies sur quatre suspects sont fournies pour comparaison. Il s'agit de trois vestes et d'une paire de gants en matière polaire de couleur noire (figure 5). Sachant que les quatre suspects confessent leur présence sur les lieux mais nient tous les faits de strangulation, l'expertise des fibres va aider le juge d'instruction à déterminer quel suspect a pu commettre l'acte. Sur la base de la microscopie, deux références (figure 5, photographies de gauche) sont compatibles avec le type de fibres retrouvées sur la victime. Par conséquent, seuls ces deux types de fibres vont subir la séquence analytique. Les deux autres références (figure 5, photographies de droite) se différencient par leur diamètre et leur section transversale et sont dès lors exclues de la suite de l'expertise : au stade de la microscopie, deux suspects peuvent déjà être écartés.

Microspectrophotométrie

Cette technique intervient en deuxième position dans la séquence analytique et permet une caractérisation objective



Figure 5 - Photographies des fibres composant les quatre références en matière polaire noire (grossissement 800 x), saisies sur plusieurs suspects.

Dans le coin supérieur gauche de chaque photographie : représentation schématisée de la section transversale de la fibre (circulaire ou à trois lobes) avec la mesure du diamètre en micromètres. Dans le coin inférieur droit : matière textile de référence dont la fibre est issue.

de la couleur des fibres, par opposition à sa description subjective par l'œil humain en microscopie optique. Sur la platine du microscope, la fibre est alignée sur une fenêtre de mesure d'où provient la source de lumière qui la traverse et qui poursuit son chemin vers le détecteur de l'appareil. Le résultat de cette mesure est un spectre d'absorption combinant les bandes d'absorption propres aux différents colorants utilisés pour la teinture de la fibre, et cela proportionnellement à la teneur de chaque colorant dans le mélange. La mesure dans le domaine visible (380 à 800 nm) autorise l'emploi de la préparation sur lame porte-objet en verre, alors que le domaine UV impose l'utilisation de lames en quartz. La mesure de la composante UV du spectre d'absorption nécessite donc un changement de préparation de la fibre, avec un risque de la perdre – ce qui serait grave pour une éventuelle contre-expertise – et elle n'est donc que rarement effectuée.

Dans le cas des fibres de coton, la teinture est inhomogène et apporte des fluctuations dans l'intensité des maxima d'absorbance (shift vertical de la totalité du spectre), mais leur position en longueur d'onde reste généralement inchangée. La présence d'épaulements ou de plateaux à côté des maxima est également significative et indique la présence de bandes supplémentaires. Le coton jaunit lui-même avec le temps et contribue légèrement au spectre d'absorption de la fibre, alors que dans les fibres synthétiques, l'absorption optique est en général uniquement liée aux colorants [7].

Pour revenir au scénario fictif, le spectre d'absorption dans le domaine visible est successivement mesuré sur les traces retrouvées sur la victime et sur les deux références jugées compatibles en microscopie optique. La figure 6 compare les spectres obtenus et montre la concordance du spectre des traces avec celui des fibres de référence composant la paire de gants. Les fibres de référence composant la veste montrent un profil d'absorption qui diffère par plusieurs bandes d'absorption et épaulements : à ce stade des analyses, le propriétaire de cette veste peut à son tour être écarté.

Spectroscopie Raman

Cette technique intervient en troisième position dans la séquence analytique et permet une caractérisation

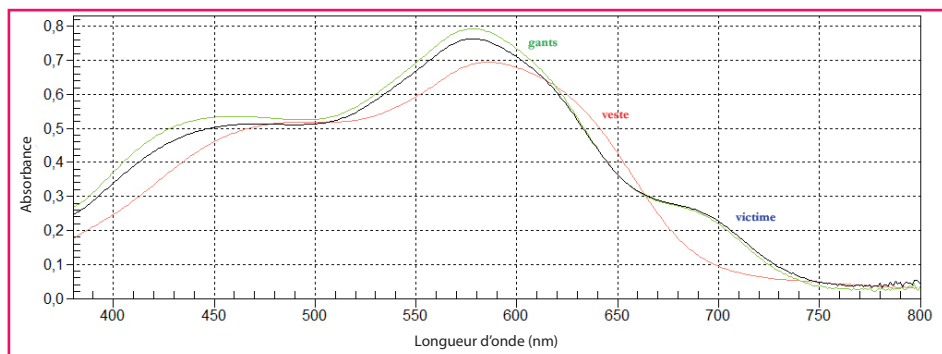


Figure 6 - Comparaison entre les spectres d'absorption optique dans le domaine visible (380-800 nm) des fibres prélevées sur la victime et les fibres références.

Le spectre des fibres retrouvées en traces sur la victime (spectre noir) est superposable avec celui de la référence des fibres des gants (spectre vert), et tous deux diffèrent par plusieurs bandes et épaulements du spectre des fibres de la veste (spectre rouge).

moléculaire de la fibre analysée. L'analyse implique l'illumination de l'échantillon par une source laser et la détection en retour d'une composante particulière de la lumière diffusée, appelée l'effet Raman. Le spectre Raman ainsi obtenu est spécifique du matériau analysé. Dans le cas des fibres teintées, une double information peut être retirée de l'analyse Raman : l'identification du matériau constituant la fibre (la composante majoritaire en quantité de matière) et la caractérisation, voire l'identification, du (des) colorant(s) utilisé(s) pour la teinture (la composante minoritaire en quantité de matière). Cette double détection est facilitée par l'utilisation de plusieurs sources lasers, afin de générer l'effet Raman dans différentes zones du spectre visible ou infrarouge proche. L'emploi de sources excitatrices visibles (typiquement à 532 et 633 nm) provoque un phénomène d'absorption de la lumière excitatrice par les colorants de la fibre teintée qui peut amplifier sélectivement le signal Raman d'un ou plusieurs colorants (phénomène de résonance) et faciliter leur détection. Un phénomène parasite d'émission de fluorescence peut aussi fréquemment apparaître et masquer partiellement, voire totalement, le signal Raman. L'emploi d'une source excitatrice dans le proche infrarouge (typiquement à 785 nm) permet d'atténuer la fluorescence mais diminue aussi les phénomènes de résonance. Le spectre Raman obtenu contient parfois davantage d'information relative au matériau constituant la fibre, principalement pour les fibres synthétiques [7-8].

Concernant le matériau constituant la fibre, la technique est capable d'identifier les classes de polymères fréquemment rencontrées dans les expertises comme le polyester – presque exclusivement le polyéthylène téréphtalate (PET) –, le nylon – elle peut notamment différencier le polyamide 6 du polyamide 6.6 – et l'acrylique – le polyacrylonitrile (PAN) mais pas ses copolymères –, ainsi que le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP) [7, 9].

L'analyse Raman des fibres teintées ne détecte donc pas nécessairement la totalité des molécules composant l'échantillon, mais elle apporte, grâce à la combinaison de plusieurs sources lasers, une information spécifique additionnelle aux résultats de la microspectrophotométrie. Cette analyse est d'autant plus appréciable qu'elle est rapide et non destructive, et qu'elle peut être effectuée directement sur la préparation sur la lame porte-objet en verre déjà utilisée en microscopie optique et en microspectrophotométrie [7, 10].

Dans le scénario fictif qui nous occupe, la microscopie optique et la microspectrophotométrie ont montré la concordance entre les traces retrouvées sur la victime et les fibres de référence composant la paire de gants du dernier suspect en lice, sur la base de leur morphologie et du mélange de colorants utilisé pour leur teinture. Avant de conclure, traces et références ont tout de même été soumises à l'analyse Raman pour identifier le polymère composant la fibre et obtenir une information supplémentaire sur les colorants. Les spectres Raman obtenus sont comparés entre eux et concordent, tant avec la source laser de 532 nm qu'avec celle de 785 nm (figure 7). Ces résultats traduisent l'utilisation d'un même colorant (voire d'un même mélange de colorants) détecté en spectroscopie Raman. L'analyse Raman permet en plus d'identifier le polyéthylène téréphtalate (PET) comme le matériau composant ces fibres.

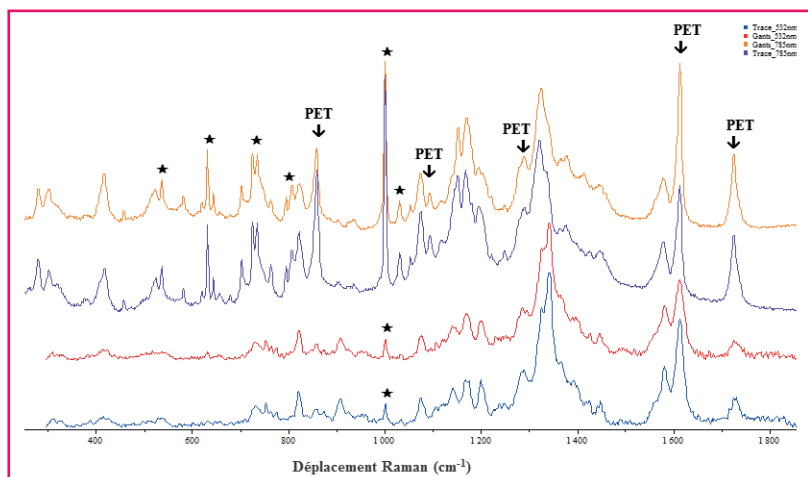


Figure 7 - Comparaison entre les spectres Raman mesurés (en unités arbitraires) sur les fibres retrouvées en traces sur la victime et celles de référence composant la paire de gants du dernier suspect en lice.

Trace (spectre bleu) et référence (spectre rouge) concordent sous excitation par le laser 532 nm avec des spectres dominés par le signal du (des) colorant(s) dans lesquels sont néanmoins présents les pics les plus intenses du polyéthylène téréphtalate (PET). Trace (spectre mauve) et référence (spectre orange) concordent sous excitation par le laser 785 nm avec des spectres combinant les pics Raman du (des) colorant(s), ceux du polyéthylène téréphtalate (PET) et ceux de la résine de montage utilisée pour la préparation des échantillons (pics fins marqués d'une étoile). Ces superpositions concordantes rendent hautement probable l'implication du porteur de gants.

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Cette technique intervient en complément de la spectroscopie Raman dans la séquence analytique car elle permet également une caractérisation moléculaire de la fibre analysée. L'information obtenue est proportionnelle à la quantité de matière analysée et le spectre infrarouge caractérise principalement le matériau constituant la fibre aux dépens des colorants présents en très faible quantité. Cependant, la mesure nécessite le démontage de la fibre de sa préparation sur la lame porte-objet en verre, car ce matériau absorbe dans l'infrarouge [7].

La technique est par conséquent utilisée seulement lorsque l'information fournie en spectroscopie Raman est insuffisante, et en particulier dans le cas de fibres acryliques pour lesquelles la spectroscopie infrarouge permet de préciser

la sous-classe en identifiant par exemple le copolymère du polyacrylonitrile (PAN) [11].

Autres techniques

Les autres techniques d'analyses impliquant la destruction de la fibre ou l'extraction de ses colorants ne sont que rarement utilisées. Elles sont envisagées seulement lorsque suffisamment de matière est disponible, comme par exemple dans la comparaison de morceaux de fils. En effet, la plupart des expertises impliquent des fibres unitaires à traiter comme des traces individuelles et à conserver pour une éventuelle contre-expertise.

Conclusion

Loin d'être des produits de masse, les fibres textiles sont des traces microscopiques particulières qu'il est possible de faire parler dans bon nombre de dossiers criminels. Les fibres ont pour origine les matières textiles que nous portons ou côtoyons quotidiennement. Leur grande diversité et les combinaisons infinies de divers types de fibres peuvent parfois transformer un simple contact entre matières textiles en un événement unique. L'expertise de fibres est généralement associée à des faits lourds et peut apporter une contribution importante à l'enquête judiciaire lorsque les indices traditionnels (ADN, empreintes dactyloscopiques) font défaut. Dans la plupart des cas, la combinaison des disciplines criminalistiques conduit à un faisceau d'indices solide basé sur plusieurs types de traces matérielles.

Du point de vue analytique, l'expertise comparative de fibres nécessite généralement d'analyser des dizaines, voire des centaines d'échantillons, selon la complexité du dossier. La séquence analytique a donc été optimisée pour éviter les changements de préparation des échantillons, privilégier les techniques rapides et non destructives, ainsi que l'utilisation des techniques les plus simples dans les premières étapes de comparaison entre traces et références. Cette séquence fait donc intervenir successivement la microscopie optique, la microspectrophotométrie dans le domaine visible et la spectroscopie Raman. À l'issue de cette séquence, traces et références peuvent être décrétées analytiquement indiscernables comme dans l'exemple de notre scénario fictif : les fibres retrouvées en traces dans la zone d'étranglement de la victime sont dites indiscernables de celles composant les gants de l'un des quatre suspects.

Au-delà de cette simple concordance analytique, les résultats d'une expertise de fibres sont souvent interprétés dans le contexte des faits. Dans notre exemple, sachant que les quatre suspects admettent leur présence sur la scène de crime et s'accusent mutuellement, l'un des quatre est forcément l'auteur de la strangulation. Dès lors, les résultats de l'expertise comparative de fibres permettent de soutenir avec une très haute probabilité que les gants de l'un des suspects sont la source des traces retrouvées sur le cou de la victime, plutôt que les vêtements des autres suspects, ou encore – pour répondre à la question première du juge d'instruction –, que le suspect porteur de la paire de gants, plutôt que l'un des autres suspects, a étranglé la victime.

Références

- [1] *Forensic Examination of Fibres*, 2nd ed., J. Robertson, M. Grieve (eds), Taylor & Francis, 1999.
- [2] de Wael K., Lunstrook K., Lepot L., Gason F., Les fibres textiles... produit de masse ou traces microscopiques uniques, *Journal de Police*, Ed. Politeia, 2011, mars(3), p. 22.
- [3] Martin J.-C., *Investigation de scène de crime*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2002.
- [4] Lepot L., de Wael K., Expertise de fibres et de textiles, dans *Manuel : l'enquête forensique - Les possibilités de l'enquête forensique*, P. Boel, G. de Boeck, V. de Cloet, J. de Kinder, M. Mons delle Roche, Politeia, 2011, p. 487-511.
- [5] Pounds C.A., The recovery of fibres from the surface of clothing for forensic examinations, *J. Forensic Sci. Soc.*, 1975, 15(2), p. 127.
- [6] European Textile and Hair Group, *Best Practice Guidelines for the Forensic Examination of Fibres*, European Network of Forensic Science Institutes, 2001.
- [7] Lepot L., *Application de la spectroscopie Raman à l'analyse de colorants sur fibres de coton dans le contexte de la criminalistique*, Thèse de doctorat, Université de Liège, 2011.
- [8] Smith E., Dent G., *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*, Wiley & Sons, 2005, chap. 4-6.
- [9] Keen I.P., White G.W., Fredericks P.M., Characterization of fibers by Raman microprobe spectroscopy, *J. Forensic Sci. Soc.*, 1998, 43(1), p. 82.
- [10] Lepot L., de Wael K., Gason F., Gilbert B., Application of Raman spectroscopy to forensic fibre cases, *Science & Justice*, 2008, 48(3), p. 109.
- [11] Grieve M., Another look at the classification of acrylic fibres using FTIR microscopy, *Science & Justice*, 1995, 35(3), p. 179.



L. Lepot



K. De Wael



F. Gason

Laurent Lepot (auteur correspondant) et **Kris De Wael** sont experts judiciaires au Laboratoire Fibres et Textiles et **Fabrice Gason** est chef de la Section Chimie Analytique Générale de l'Institut National de Criminalistique et de Criminologie (INCC)*.

L'INCC est sous l'autorité du Ministère belge de la Justice mais constitue une institution publique indépendante, sollicitée par la magistrature pour réaliser des expertises scientifiques. Il a pour mission de couvrir un large éventail de domaines d'expertise et de gérer les banques de données nationales balistique et génétique. La recherche et le développement en matière criminalistique font aussi partie de ses attributions.

* Laboratoire Fibres et Textiles, Section Chimie analytique générale, Institut National de Criminalistique et de Criminologie (INCC), Chaussée de Vilvorde 100, B-1120 Bruxelles (Belgique).
Courriel : laurent.lepot@just.fgov.be
<http://nicc.fgov.be>

Caractérisation d'indices criminels colorés par spectrométrie de masse

Bertrand Frère, Gilles Bernier, Frédéric Cottin et Patrick Arpino

Résumé Des traces colorées retrouvées sur une scène de crime sont identifiées au moyen de méthodes analytiques combinant en ligne la chromatographie en phase liquide, la spectrophotométrie UV-visible et la spectrométrie de masse sous ionisation à pression atmosphérique (APCI) ou en mode electrospray (ESI). L'analyse permet de déterminer la nature du colorant sur les indices matériels et de les comparer avec celui relevé sur les objets ayant appartenu à un suspect appréhendé.

Mots-clés **Criminalistique, couleurs, méthodes analytiques, couplage LC/MS, APCI, ESI, pigments azoïques.**

Abstract **Characterization of colored criminal evidence by mass spectrometry**
Colored traces found on object present on the crime scene are identified by means of analytical methods combining liquid chromatography, UV-visible spectrophotometry and mass spectrometry under atmospheric pressure chemical ionization (APCI) or electrospray ionization (ESI) mode. The combined method identifies the colorant observed on the sampled items, and can be compared with coloring agents possessed or manipulated by suspects.

Keywords **Forensic sciences, colours, analytical methods, LC/MS coupling, APCI, ESI, azo-dyes.**

Plusieurs contributeurs de ce numéro thématique mettent en exergue l'importance de la couleur dans notre environnement quotidien, ainsi que celle des indices colorés retrouvés sur une scène de crime, ce qui nous autorise à ne pas en faire un rappel exhaustif ici.

La spectrométrie de masse figure au nombre des méthodes analytiques capables d'identifier la nature chimique d'une substance colorée. Nous décrivons d'abord quelques contextes particuliers où la caractérisation par spectrométrie de masse apporte des solutions élégantes, puis nous dresserons une revue succincte des méthodes de spectrométrie de masse capables d'ioniser et identifier les molécules colorées. Enfin, nous donnerons quelques exemples d'applications tirés de cas réels traités au laboratoire de l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN).

Quelques situations en criminalistique où la spectrométrie de masse apporte une aide

Certains objets solides ou liquides sont colorés naturellement, en raison de leur composition chimique intrinsèque ; d'autres voient leur aspect colorimétrique modifié après ajouts de colorants, teintures ou pigments afin de les marquer de manière persistante pour les distinguer dans leur contexte ou les embellir. Souvent, ces couleurs naturelles, ou bien intentionnellement ajoutées, ont pour caractéristiques de persister longtemps, de ne pas s'atténuer ou disparaître après contact avec l'air, l'eau, ou au contraire des solvants non aqueux. Pour cette raison, les colorants sont



Figure 1 - Billets de 20 € maculés par une encre de sécurité.

fréquemment des substances sans tension de vapeur importante à pression ambiante, de nature chimique polaire pour se lier de manière non covalente à leur support, et sont peu solubles dans les solvants usuels, dont l'eau, y compris en présence de détergents. Les pigments se différencient des colorants ou des teintures par leur grande insolubilité dans la majorité des solvants usuels.

Maculage de billets de banque

Des dispositifs anti-effraction inclus dans des valises, des véhicules de transport ou des distributeurs de billets de banque visent à dissuader le vol de leur contenu en maculant les billets d'une encre indélébile lors d'une action criminelle (figure 1 p. 41). Ces encres dites « de sécurité », de formulation généralement confidentielle, souvent à base d'un seul ou de plusieurs pigments mélangés, ont été ainsi mises au point afin d'être à la fois distinctes des encres utilisées communément dans des stylos, des marqueurs ou des cartouches d'imprimantes, et également indélébiles. Elles peuvent également contenir des traceurs permettant de les individualiser, par rapport aux encres d'usage courant. Souvent les malfaiteurs tentent de laver ces billets, que des enquêteurs peuvent récupérer en train de sécher sur des cordes à linge ! La mise en évidence au laboratoire de traces de telles encres de sécurité sur des billets retrouvés chez des malfaiteurs permettra au pénal d'établir un lien entre un fait criminel et un individu, ou plus simplement de déterminer la provenance des billets découverts. La spectrométrie de masse permet dans certaines circonstances de caractériser des résidus de ces encres de sécurité, même après tentatives de lavage.

Dégradations criminelles au moyen de colorants

Parfois au contraire, des actes malveillants sont commis au moyen d'agents contenant des composés colorés pour rendre inutilisables des objets, dégrader des espaces, profaner des tombes de cimetière, exercer des actes de vengeance... Les enquêteurs sont conduits à comparer les traces colorées sur les articles maculés aux colorants retrouvés en possession de suspects appréhendés. L'approche analytique est ici la même que précédemment – caractériser des traces de colorants par spectrométrie de masse –, seul le contexte diffère. Cette recherche est effectuée le plus souvent par spectrométrie infrarouge, et plus rarement par pyrolyse couplée à la spectrométrie de masse, mais l'utilisation des couplages GC/MS et LC/MS (chromatographie en phase gazeuse ou liquide/spectrométrie de masse) est parfois nécessaire.

Traces colorées échangées lors d'une action criminelle

Selon le principe formulé au début du XIX^e siècle par Edmond Locard que « tout contact laisse une trace », celle-ci est d'autant plus facile à mettre en évidence si elle « saute aux yeux » de l'enquêteur grâce à sa couleur ! Nous montrons plus loin un exemple dans le cadre d'un accident de la circulation où cette situation s'est présentée, avec la mise en évidence de la substance colorée échangée lors d'un choc avec un véhicule, au moyen de la spectrométrie de masse.

Principales méthodes de spectrométrie de masse pour caractériser les colorants

GC/MS en mode d'ionisation électronique

Les méthodes classiques de séparation telles la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse (GC/MS) en mode d'ionisation électronique n'ont permis d'étudier qu'un nombre restreint de colorants à cause de leur

manque de volatilité ou de leur fragilité à la chaleur. Toutefois, plusieurs exemples d'application de la méthode GC/MS ont été répertoriés [1], par exemple pour révéler la présence de dérivés chlorés d'encres de sécurité à base de 1-(méthylamino)anthraquinone sur des billets de banque dérobés que les malfaiteurs avaient tenté de laver au moyen de détergents chlorés [2].

Le choix entre LC/UV-visible, LC/UV-visible/MS ou MS sans préparation chromatographique

La chromatographie en phase liquide associée à un détecteur à barrettes de photodiodes, qui permettent d'enregistrer rapidement un spectre UV-visible complet (LC/UV-visible), a été très utilisée au cours des années 1990 pour séparer et identifier de nombreux colorants, la méthode étant simple et modérément onéreuse [3-5]. Néanmoins, cette approche est peu sélective et souvent incapable de distinguer des colorants de structures chimiques proches. Progressivement, les détecteurs UV-visibles ont été complétés par des spectromètres de masse en ligne avec la méthode de chromatographie en phase liquide (LC/UV-visible/MS). L'enregistrement simultané des signaux des deux détecteurs procure souvent des informations complémentaires qui aident à identifier et doser les mélanges de colorants.

Le caractère polaire de la plupart des pigments et autres colorants – certains étant naturellement des ions préformés à pH neutre – les rend à même d'être analysés par des méthodes de spectrométrie de masse, selon deux approches : soit par couplage LC/MS, combinant la séparation chromatographique et l'analyse par spectrométrie de masse ; soit par des méthodes de désorption à pression ambiante agissant directement sur les pigments colorés déposés à l'état solide sur des cibles diverses. La première approche est possible au moyen de tous les appareils LC/MS commerciaux actuels, mais doit être précédée de la mise en solution liquide des échantillons analysés. Les pigments étant par définition peu solubles dans les solvants usuels, la solubilisation préalable des échantillons dans des solvants compatibles avec les conditions LC/MS est une étape délicate à franchir. La seconde approche par désorption *in situ* est plus directe. Elle minimise les étapes préalables de préparation des échantillons, mais nécessite que le spectromètre de masse soit équipé d'accessoires ou de sources d'ions spécifiques (voir l'article de Hopfgartner *et coll.* p. 94). De ce fait, elle a été moins souvent employée jusqu'à présent.

LC/UV-visible/MS en mode d'ionisation APCI ou ESI

Les colorants azoïques sulfonés sont parmi les premières classes de substances chimiques testées au milieu des années 1980, lors du développement de la méthode d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) comme moyen de détection des séparations LC [6]. Les pigments analysés par APCI/MS doivent être rapidement vaporisés par la chaleur à pression atmosphérique, sans entraîner de pyrolyse, ce qui convient pour les colorants et pigments de polarité faible ou moyenne, comme dans le cas d'une série de pigments azoïques mono- ou disulfonés [7]. Cependant, l'analyse par APCI atteint ses limites pour des pigments de masses moléculaires et de polarités élevées. Il est plus efficace d'utiliser l'ionisation en mode électrospray (ESI) qui

opère à partir des substances présentes sous forme ionisée en solution liquide. Selon les fonctions chimiques présentes sur les molécules à analyser, la forme ionique est parfois inhérente à la structure de la molécule (cation ou anion préformé). Parfois, elle résulte de l'addition ou de la soustraction de protons, ou de l'addition de cations ou d'anions, obtenus après avoir ajusté le pH et la composition saline de la solution [8-9]. Plusieurs indices colorés prélevés sur une scène de crime ont été ainsi caractérisés au moyen du couplage LC/ESI/MS, par exemple pour des pigments extraits de fibres textiles [10-11] ou des traces de stylo à bille [12].

Appareillage en modes LC/UV-visible/ (APCI ou ESI)/MS utilisé à l'IRCGN

Dans les exemples qui suivent, nous ne donnerons pas de détails précis de la préparation des échantillons depuis leur prélèvement sur la scène de crime, puis des conditions d'acquisition et de traitement des analyses LC/UV/MS, au moyen d'une chaîne analytique centrée autour d'un modèle LCQ de ThermoFisher. Il s'agit généralement de séparations chromatographiques en mode de gradient d'éluion sur des colonnes de 2 mm de diamètre interne, garnies de particules de silice greffées par des chaînes alkyles (C_8 ou C_{18}), au moyen de mélanges d'eau et d'acétonitrile acidifiés par de l'acide formique ou acétique. L'éluant en sortie de colonne traverse d'abord un détecteur UV-visible à barrettes de photodiodes, puis est introduit dans un appareil LC/MS à trappe ionique tridimensionnelle munie d'une source d'ions à pression atmosphérique, pouvant être configurée au choix en mode d'ionisation APCI ou ESI. Selon les cas, ce sont les ions positifs, ou bien les ions négatifs qui procurent les meilleurs résultats qualitatifs et quantitatifs.

Exemples de résultats à partir de situations réelles

La trace d'un stylo à bille rouge

Les encres de sécurité, telles celles ayant maculé les billets de 20 € de la *figure 1*, ont des formulations complexes dont leurs fabricants sont propriétaires. Pour des raisons de confidentialité, aucun détail ne peut être donné ici quant à la préparation préalable effectuée au laboratoire sur des billets maculés avant de les soumettre à une analyse en mode LC/UV-visible/(APCI ou ESI)/MS. Nous avons choisi de montrer l'exemple d'une encre rouge banale contenue dans certains stylos à bille du commerce. Les chimistes connaissent bien ce pigment rouge, car ils l'utilisent parfois pour révéler des plaques de chromatographie sur couches minces. Il s'agit de la rhodamine B – ou sulforhodamine B, $C_{27}H_{29}N_2NaO_7S_2^-$, de masse monoisotopique $M = 580,3$ Da quand elle est sous la forme de monosulfonate de sodium. Elle est également dénommée « Acid red 52 » dans le *Colour Index*, une banque internationale des couleurs accessible sur Internet qui répertorie les informations analytiques d'une multitude de colorants [13].

Les deux spectres de masse très simples de la *figure 2* sont les seuls qui soient présentés dans ce texte. Ils sont caractéristiques des informations moléculaires obtenues à partir de pigments introduits en solution, en sortie d'une colonne chromatographique, dans la source d'un spectromètre de masse réglé en mode APCI ou ESI, soit pour

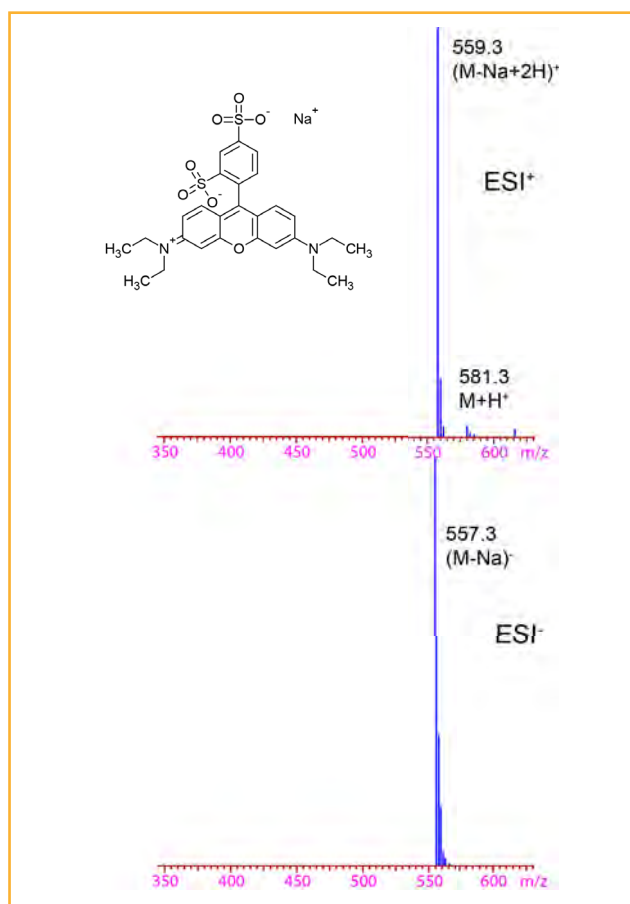


Figure 2 - Spectres de masse sous ionisation electrospray en mode positif ou négatif de la sulforhodamine B.

l'analyse des ions positifs, soit pour celle des ions négatifs. Les ions dérivés des molécules intactes confirment l'hypothèse des masses moléculaires. Ils peuvent être ensuite sélectivement dissociés selon des processus MS/MS, conduisant à des fragments spécifiques aux structures analysées. Associées à la valeur de la longueur d'onde d'absorption dans l'UV-visible, ces données sont ensuite comparées à celles répertoriées dans le *Colour Index*, ainsi qu'à celles de témoins authentiques disponibles sur le marché et analysés au laboratoire dans les mêmes conditions.

La plupart des pigments entrant dans la composition secrète des encres de sécurité fournissent des informations spectrales semblables à celles montrées ici. Elles servent à prouver que des billets tachés retrouvés proviennent bien d'un vol avec effraction d'un dispositif de sécurité.

Pourquoi cette eau est-elle devenue soudainement bleue ?

Une famille dépose plainte auprès de la gendarmerie. L'eau du puits situé sur le terrain en milieu rural où elle réside, utilisée pour tous ses usages domestiques et alimentaires – cette eau alimente les robinets des équipements sanitaires – est soudainement devenue de couleur bleu intense. Quelle est la cause de cette coloration ? Crée-t-elle un risque sanitaire pour les habitants, la faune ou la flore environnante ? Comment peut-on la faire cesser ? Qui est responsable ? Pour tenter de répondre à ces questions, des échantillons de l'eau, de couleur bleu translucide, sont prélevés dans le puits et en sortie d'un robinet, mis sous scellés



Figure 3 - Scellé de l'eau colorée en bleu prélevée en sortie de robinet dans la cuisine.

(figure 3) et transférés pour analyse au laboratoire de l'IRCGN.

L'analyse révèle la présence d'un composé caractérisé en spectroscopie UV-visible par une absorption à une longueur d'onde maximale de 660 nm, et une molécule protonée sous APCI à $m/z = 286,1$. Ceci induit qu'il pourrait s'agir de chlorure de méthylthionium. Cette substance est en vente libre en droguerie sous la dénomination de « bleu de méthylène » (répertoriée au *Colour Index* comme « CI basic blue 9 »). Elle est connue pour ses propriétés colorantes, ses applications médicales comme antiseptique, ou comme agent de lutte contre les méthémoglobinémies. Cependant, ce colorant n'est pas autorisé pour un usage alimentaire.

L'injection du produit de référence conduit aux mêmes résultats en termes de temps de rétention, de spectre d'absorption dans le visible et de spectres de masse, mais

offre une petite curiosité scientifique intéressante. L'espèce moléculaire protonée sous ionisation APCI⁺ apparaît bien à $m/z = 286,1$, qui se fragmente en partie en éliminant un radical hydrogène ; mais en mode ESI⁺, l'ion à $m/z = 284,1$ est le seul observé : pourquoi cette différence entre les deux modes d'ionisation ? Le bleu de méthylène est une molécule connue pour être très sensible aux conditions redox. C'est un sujet classique de travaux pratiques de chimie, qui met en jeu la réaction du bleu de méthylène en présence de glucose (expérience dite de « la bouteille bleue »). Le bleu de méthylène est un leuco-colorant, c'est-à-dire qu'il peut exister sous deux formes moléculaires : une forme colorée, abrégée MB (« methylene blue »), et une forme réduite transparente, la forme *leuco*, abrégée LMB (« leukomethylene blue »). Dans les conditions ESI, le cation préformé est désorbé intact et forme l'ion à $m/z = 284,1$. Une source APCI est riche en électrons libres susceptibles d'être capturés pour des réactions de réduction. Dans les conditions APCI, le cation MB est réduit en LMB, puis protoné pour former l'ion à $m/z = 286,1$ (figure 4). Ainsi, au détour d'une analyse criminalistique, une séance de travaux pratiques scolaires a été reproduite à l'échelle moléculaire dans la source d'un spectromètre de masse !

Dans l'enquête décrite ici, il s'agissait d'un acte de malveillance d'un propriétaire visant à chasser les occupants de leur habitation.

Qu'ont donc utilisé ces manifestants anti-OGM pour maculer ainsi des champs de maïs ?

Ce mercredi 5 septembre 2007, les membres d'une organisation anti-OGM manifestent, reprochant à l'exploitant d'un champ de maïs, non seulement d'utiliser des semences

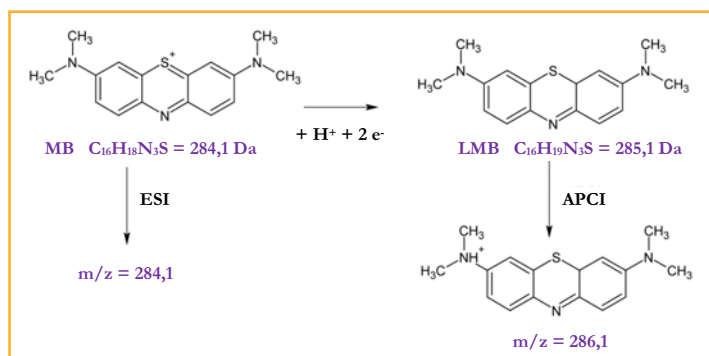


Figure 4 - Structure du bleu de méthylène et ions observés sous ESI⁺ par désorption naturelle, ou sous APCI⁺ après réduction électrochimique dans la source, suivie de protonation.

MON-810 de Monsanto, dont la culture est cependant autorisée depuis mi-mars en vertu d'une directive européenne, mais également de ne pas se conformer à la législation, car depuis cette date, les exploitants sont dans l'obligation de déclarer au Ministère de l'Agriculture les parcelles transgéniques qu'ils cultivent [14].

Plutôt que de piétiner ou faucher les plants de maïs, comme d'autres manifestants anti-OGM ont pu le faire dans le passé, ceux-ci trouvent plus efficace et rapide de les maculer par un colorant leur conférant un aspect rose qui les rend invendables (figure 5). Indépendamment de l'action répréhensible, la question qui se pose, comme dans le cas de la dégradation par du bleu de méthylène, est de savoir si le colorant employé par les manifestants présente un risque sanitaire pour la faune, la flore environnante ou les personnes susceptibles de manipuler le maïs maculé.



Figure 5 - Maculage en rouge d'un champ de maïs par des manifestants anti-OGM, le 5 septembre 2007.

L'analyse au laboratoire de l'IRCGN d'échantillons prélevés dans le champ de maïs concerné (figure 6) indique la présence d'un colorant mélangé à un autre produit de nature minérale. Le colorant n'est pas un pigment, car il est bien soluble dans l'eau et le méthanol. L'analyse en infrarouge de l'extrait sec suggère que ce pourrait être le colorant désigné au *Colour*



Figure 6 - Épi de maïs maculé transmis au laboratoire pour analyse du colorant.

obtenues à partir des échantillons sont identiques à celles enregistrées à partir d'un témoin authentique de ce colorant, de même que la longueur d'onde d'absorption maximale dans le visible à 510 nm.

Les manifestants avaient ainsi pris la précaution de maculer les plants de maïs transgénique au moyen d'un colorant inoffensif, largement utilisé dans l'industrie agroalimentaire.

La preuve par la betterave

Sur une route, un véhicule dont la conduite ne nécessite pas de permis, dénommé « voiturette », effectue le dépassement d'une cycliste qui tombe dans le fossé. Le conducteur de la voiturette s'arrête, alerte les secours, mais la dame âgée qui roulait à bicyclette décèdera plus tard des suites de cet accident. La chute dans le fossé était-elle la conséquence d'un choc avec la voiturette, ou d'une perte de contrôle de la cycliste sous le coup d'une émotion lors du

Index comme « Acid red 18 » (aussi connu sous une multitude d'appellations : E124, Ponceau 4R, Rouge cochenille A...) (figure 7). Les spectres obtenus après chromatographie par un mélange eau/méthanol, tamponné par de l'acétate d'ammonium et de l'acide acétique, et l'enregistrement des ions formés sous ESI en mode positif ou négatif, de même que les spectres de collisions obtenus par fragmentation contrôlée des espèces moléculaires intactes formées dans la source d'ions, confirment cette hypothèse. Les données

dépassement ? La cycliste transportait sur le porte-bagage un cagnot rempli de betteraves. L'officier de gendarmerie chargé de l'enquête relève sur le côté avant droit de la voiturette une trace rouge foncé, pouvant résulter d'un choc. Un prélèvement sur place de cette trace au moyen d'un écouvillon est mis sous scellé, puis est transmis pour analyse au département ECX de l'IRCGN.

La couleur pourpre foncée caractéristique de la betterave est due principalement à deux bétacyanines épimères. La première est la bétanine, ou E162 lorsqu'elle est employée dans l'industrie agroalimentaire en tant que colorant naturel rouge. La bétanine présente dans le jus de betterave est un hétéroside de glucose (5-O-glucose bétanidine) et son aglycone est la bétanidine (figure 8a).

La bétanine est accompagnée de son épimère, l'isobétanine, qui de la même façon est un glycoside de l'isobétanidine (figure 8b). Bétanidine et isobétanidine ne se différencient que par la stéréochimie d'un atome d'hydrogène (marqué ici en rouge).

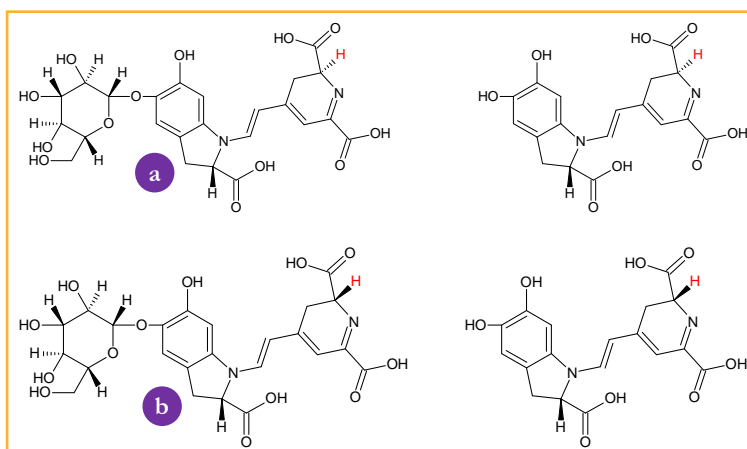


Figure 8 - Formules de a) la bétanine et son aglycone, la bétanidine ; b) l'isobétanine et son aglycone, l'isobétanidine.

Ces deux glycosides naturels sont très solubles dans l'eau. Ils ne sont pas directement analysables par GC ou par spectrométrie de masse sous ionisation électronique. En revanche, la bétanine et l'isobétanine présentes dans le jus de betterave absorbent dans le visible à 535 nm, sont aisément séparées par chromatographie en phase liquide sur support de silice greffée C₁₈, et sont facilement mises en évidence par LC/ESI/MS.

Dans un éluant à pH acide, la bétanine ou son épimère sont protonés et forment dans une source ESI l'ion intact C₂₄H₂₇N₂O₁₃⁺ à m/z = 551,2 (par commodité, la stéréochimie de l'hydrogène rouge est remplacée par une liaison non définie). Cet ion peut être dissocié sélectivement par collision avec un gaz neutre (CID pour « collision induced dissociation »), qui élimine une molécule neutre de déhydroglucose pour former l'aglycone protonée (bétanidine ou isobétanidine) C₁₈H₁₇N₂O₈ à m/z = 389,1 (figure 9).

L'analyse de l'extrait de la trace rouge prélevée sur la carrosserie de la voiturette montre deux pics chromatographiques, possédant toutes les caractéristiques de la bétanine et de l'isobétanine. Ce sont notamment la bande d'absorption maximale dans le visible ; les pics de base pour les deux épimères protonés à m/z = 551,2 ; les fragments à m/z = 389,1 obtenus par CID des ions MH⁺ ; les données identiques acquises à partir de l'extrait de l'écouvillon et

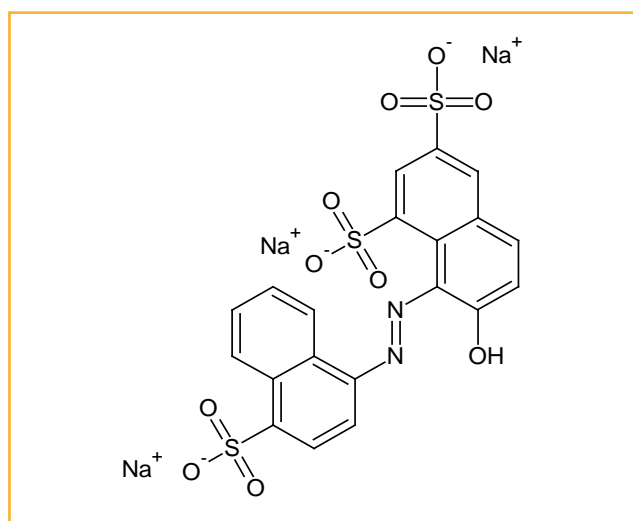


Figure 7 - Formule du colorant CI Red 18 identifié sur des prélèvements de maïs maculés.

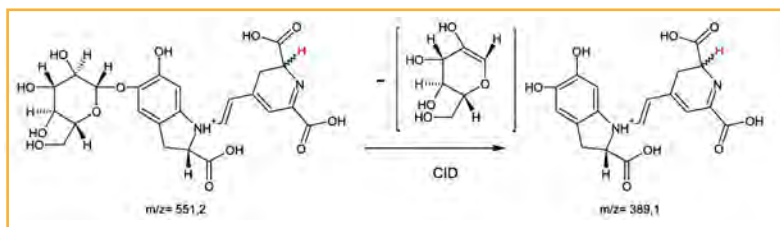


Figure 9 - Mécanisme de dissociation des ions précurseurs sous CID, et rapports m/z des ions précurseurs et fragments observés expérimentalement.

d'une solution de colorant E162 authentique. Tous ces résultats prouvent que la trace colorée sur la voiturette est bien celle laissée par un contact avec de la betterave. Ceci n'explique pas les circonstances de l'accident, ni n'indique le moment où la trace a été laissée, mais induit la présomption qu'un choc s'est produit entre la voiturette et la cycliste au moment du dépassement.

Conclusion

Ces quelques exemples illustrent la nature des renseignements que procurent aujourd'hui les méthodes de couplage LC/MS pour l'analyse des colorants, et leur intérêt lors d'enquêtes criminelles. Longtemps limitée à ne pouvoir analyser qu'un nombre restreint de colorants, soit directement, soit après des étapes fastidieuses de préparations de dérivés volatils, la spectrométrie de masse est aujourd'hui à même d'indiquer la masse moléculaire et celles de fragments caractéristiques d'un très grand nombre de colorants. Ces données peuvent soit être interprétées afin de déduire la structure chimique, en complément avec la panoplie des méthodes spectroscopiques également disponibles au laboratoire (UV-visible, IR...), soit être comparées à des données spectrales incluses dans des banques de données chimiques désormais facilement accessibles.

Références

- [1] Martz R., Reutter D., Lasswell L., A comparison of ionization techniques for gas chromatography/mass spectroscopy analysis of dye and lachrymator residues from exploding bank security devices, *J. Forensic Sci.*, **1983**, 28, p. 200.
- [2] Egan J.M., Rickenbach M., Mooney K.E., Palenik C.S., Golombek R., Mueller K.T., Bank security dye packs: synthesis, isolation, and characterization of chlorinated products of bleached 1-(methylamino)anthraquinone, *J. Forensic Sci.*, **2006**, 51, p. 1276.
- [3] Laing D.K., Gill R., Blacklaws C., Bickley H.M., Characterisation of acid dyes in forensic fibre analysis by high-performance chromatography using narrow-bore columns and diode array detection, *J. Chromatogr.*, **1988**, 442, p. 187.
- [4] Fischer C.H., Bischof M., Rabe J.G., Identification of natural and early synthetic textile dyes with HPLC and UV/VIS spectroscopy by diode array detection, *J. Liquid Chromatogr.*, **1990**, 13, p. 319.
- [5] Blanc R., Espejo T., Lopez-Montes A., Torres D., Crovetto G., Navalon A., Vilchez J.L., Sampling and identification of natural dyes in historical maps and drawings by liquid chromatography with diode-array detection, *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1122, p. 105.
- [6] Bruins A.P., Weidolf L.O.G., Henion J.D., Budde W.L., Determination of sulfonated azo dyes by liquid chromatography/atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **1987**, 59, p. 2647.
- [7] Rafols C., Barcelo D., Determination of mono- and disulphonated azo dyes by liquid chromatography-atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, **1997**, 777, p. 177.
- [8] Holcapek M., Jandera P., Zderadicka P., High performance liquid chromatography-mass spectrometric analysis of sulphonated dyes and intermediates, *J. Chromatogr. A*, **2001**, 926, p. 175.
- [9] Holcapek M., Volna K., Vanerkova D., Effects of functional groups on the fragmentation of dyes in electrospray and atmospheric pressure chemical ionization mass spectra, *Dyes and Pigments*, **2007**, 75, p. 156.
- [10] Tuinman A.A., Lewis L.A., Lewis S.A. Sr., Trace-fiber color discrimination by electrospray ionization mass spectrometry: a tool for the analysis of dyes extracted from submillimeter nylon fibers, *Anal. Chem.*, **2003**, 75, p. 2753.
- [11] Huang M., Yinon J., Sigman M., Forensic identification of dyes extracted from textile fibers by liquid chromatography mass spectrometry (LC-MS), *J. Forensic Sci.*, **2004**, 49, p. 238.
- [12] Ng L.K., Lafontaine P., Brazeau L., Ballpoint pen inks: characterization by positive and negative ion-electrospray ionization mass spectrometry for the forensic examination of writing inks, *J. Forensic Sci.*, **2002**, 47, p. 1238.
- [13] www.colour-index.com
- [14] Vitkine B., Greenpeace dénonce la présence de cultures OGM illégales dans le Gers, *Le Monde*, 5 sept. **2007**.



B. Frère



G. Bernier



F. Cottin



P. Arpino

Bertrand Frère est chef du département Environnement, Incendie et Explosifs (ECX) de l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN)*, **Gilles Bernier** et **Frédéric Cottin** y sont techniciens.

Patrick Arpino** (auteur correspondant) est ingénieur ENSCS (Strasbourg), ancien directeur de recherche au CNRS, conseiller scientifique auprès du département ECX de l'IRCGN, et collaborateur

bénévole à Chimie-ParisTech. Il est membre du Comité éditorial de *l'Actualité Chimique*.

* Département Environnement, Incendie et Explosifs (ECX), Pôle judiciaire 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

** Laboratoire d'Électrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Énergie (LECIME), Chimie-ParisTech, UMR 7575 du CNRS, F-75231 Paris Cedex 05.
Courriel : patrick-arpino@chimie-paristech.fr

La SCF sur Facebook, vous aimez ?
Parlez-en autour de vous,
et invitez vos amis et collègues à nous rejoindre !
www.facebook.com/SocieteChimiquedeFrance?ref=profile

Analyse et identification de peintures aérosols

Stéphane Milet, Magali Bertrand, Richard Gosse, Antoine Devémy et Bruno Espanet

Résumé Des dégradations volontaires sont fréquemment commises au moyen de peintures aérosols (tags, profanations de tombes, revendications de groupuscules...). Les preuves échantillonnées sur les sites ainsi marqués sont traitées au Département Véhicules de l'IRCGN qui a développé un ensemble de méthodes fines appliquées aux peintures aérosols à des fins de comparaison et d'identification. Une même peinture aérosol peut provenir de fabricants ou de distributeurs sous différentes références. La principale méthode employée est la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier par transmission (IRTF). L'analyse de différentes peintures aérosols fournies par les fabricants et leurs distributeurs a permis de créer une base de données, désormais mise en œuvre chaque fois que l'analyse d'un cas réel est requise pour les besoins d'une enquête. Une seconde méthode d'analyse, la microfluorescence X, complète les résultats de l'analyse par IRTF. Dans certaines circonstances, d'autres méthodes telles la spectrométrie Raman et le couplage de la pyrolyse/chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse sont parfois mises en œuvre.

Mots-clés **Criminalistique, peintures aérosols, spectrométrie infrarouge, base de données, microfluorescence X.**

Abstract **Analysis and identification of spray paints**
Acts of degradation are frequently committed using spray paints (tags, desecration...). Paint fragments sampled on the crime scene are analyzed on the site of the Vehicle Department of the IRCGN. This forensic laboratory has developed several analytical methods for the identification and comparison of spray paints marketed in France. A same spray paint formulation may come from manufacturers or distributors under different commercial names. The main technique is Fourier transform infrared transmission spectroscopy (FTIR). A database of spray paints was created based on results from various spray paints either supplied by manufacturers and distributors, or directly purchased. FTIR is frequently supplemented with X-ray microfluorescence spectroscopy (XRF), and to a lesser extent by Raman spectroscopy or pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry coupling.

Keywords **Forensic science, spray paints, Fourier transform infrared transmission spectroscopy (FTIR), databases, X-ray microfluorescence spectroscopy (XRF).**

Dans certaines circonstances criminelles, des taches de peintures sont retrouvées sur une scène de crime et sont susceptibles de constituer des preuves dans l'enquête qui est ensuite menée. Des véhicules sont parfois identifiés après analyse par spectrométrie infrarouge [1], à partir des traces de peinture retrouvées sur des carrosseries, sur des débris provenant d'un véhicule, sur des vêtements de victime ou sur du mobilier urbain. Il peut aussi s'agir de dégradations criminelles commises au moyen de peintures aérosols : murs tagués, tombes profanées (figure 1). Après avoir été prélevés sur la scène de crime et mis sous scellés, les échantillons sont analysés et caractérisés par l'Unité d'expertise Identification chimique de l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN).

Après avoir rappelé les principales caractéristiques chimiques des peintures aérosols et les techniques employées au laboratoire pour les étudier, nous verrons que les résultats de ces analyses ont servi à constituer une base de données spectrales, utilisée dans des cas réels où l'expertise d'éléments d'enquête a été requise.

Principales caractéristiques des peintures

Une peinture est une substance plastique fluide qui, lorsqu'elle a été appliquée sur des matériaux dits subjectiles, forme après séchage un revêtement solide et adhérent [2]. Cet enrobage donne au support des qualités particulières de



Figure 1 - Profanation de tombes musulmanes au cimetière militaire Notre-Dame-de-Lorette près d'Arras, le 8 avril 2008.

protection et de présentation. Il n'y a pas de grandes différences entre les peintures de carrosseries automobiles [1] et celles des bombes aérosols. Les formulations des peintures classiquement produites de manière industrielle sont variées et parfois très complexes, mais leurs principaux composants peuvent être classés en différentes catégories :

- Le **liant** (ou **résine**) est le composé le plus important en volume. Il assure les propriétés mécaniques, la cohésion de l'ensemble des constituants et l'adhésion au subjectile. Les

Dénominations des peintures aérosols**selon la nature chimique de leurs liants (ou résines)**

Acrylique
 Acrylique - Silicone
 Acrylique - Styrene
 Acrylique - Styrene - Silicone
 Acrylique - Nitrocellulose - Styrene
 Alkyde orthophtalique
 Alkyde orthophtalique - Nitrocellulose
 Alkyde orthophtalique - Nitrocellulose - Mélatmine
 Alkyde orthophtalique - Silicone - Mélatmine
 Silicone

peintures sont habituellement classées selon une dénomination dérivée de la nature chimique du liant (voir encadré).

- Les **pigments** sont de fines particules solides, pratiquement insolubles dans le liant. Leurs propriétés optiques confèrent à la peinture non seulement sa couleur, mais aussi son pouvoir couvrant et opacifiant, tout en assurant un rôle de protection et de décoration. Leurs formules chimiques peuvent être de nature minérale ou organique.
- Les **colorants** naturels ou synthétiques communiquent la couleur recherchée au produit dans lequel ils sont dissous, la solubilité étant la propriété qui les distingue des pigments.
- Les **charges** n'ont qu'un faible pouvoir colorant et opacifiant, mais elles améliorent l'adhérence de la peinture sur le support. Étant moins onéreuses que les pigments, elles diminuent le prix de revient des peintures.
- Les **solvants** sont des liquides volatils ajoutés à la peinture pour permettre sa fabrication. Ils rendent également fluide et homogène le film déposé, et facilitent ainsi son application. Les solvants sont éliminés totalement par évaporation pendant le séchage.
- Contrairement aux solvants, les **plastifiants** sont des solvants non volatils, qui confèrent aux films des propriétés durables de flexibilité, de souplesse après évaporation du solvant. Sans plastifiants, les films deviendraient cassants et friables.
- Les **additifs** sont des substances de nature minérale ou organique ajoutées en petites quantités afin d'améliorer ou de modifier une ou plusieurs propriétés.

Cas particulier des peintures aérosols

Ce nom n'est pas lié à la formulation des peintures, mais à leur méthode d'application, plus précisément au contenant servant à les appliquer. Communément désigné par le terme « aérosols », il serait plus exact de parler de « générateur d'aérosols » (figure 2). Ce récipient maintenu sous pression contient la peinture et un gaz ou un mélange de gaz propulseur (gaz liquéfié ou comprimé). Une pression sur le diffuseur ouvre la valve. Le gaz propulseur sous pression fait remonter la solution de produit actif par le tube plongeur vers l'orifice du diffuseur, où elle est expulsée sous forme de gouttelettes en même temps que le gaz propulseur en direction du support sur lequel elle forme une application monocouche. Cette dernière caractéristique est particulière aux peintures aérosols qui se distinguent des peintures de véhicules souvent constituées de trois ou quatre couches.

Création d'une base de données de peintures aérosols

Les situations requérant l'expertise au laboratoire de traces de peintures aérosols sont très nombreuses, comme par exemple : comparer un graffiti sur un mur ou une tombe

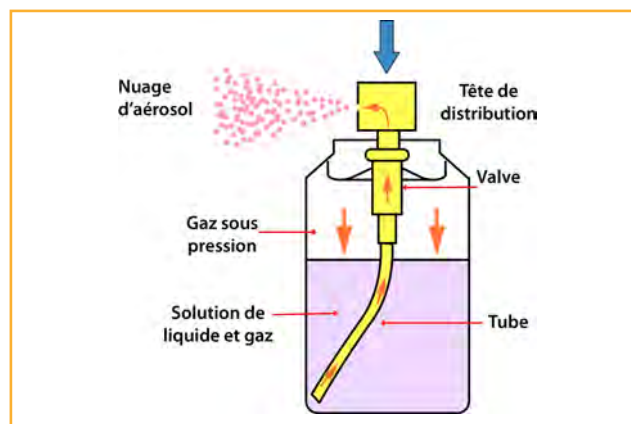


Figure 2 - Schéma d'un générateur d'aérosols destiné à diffuser des peintures.



Figure 3 - Lames de verre supportant des peintures aérosols.

et le contenu d'une bombe aérosol retrouvée ; comparer des tags commis à différents endroits ; rechercher une correspondance entre le contenu d'une bombe aérosol ou le prélèvement d'un tag et des traces sur un vêtement. Il peut également s'agir d'identifier le fabricant ou le distributeur de la marque de l'aérosol utilisé.

La principale méthode d'analyse des peintures est la microspectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) par transmission [3-4], qui permet d'obtenir un résultat rapide sur des échantillons, souvent de petites tailles (inférieures au mm^2). Pour cette raison, le spectromètre infrarouge est couplé à un microscope infrarouge pour réunir de bonnes conditions. Les absorptions dans le moyen infrarouge ($\lambda = 2,5$ à $25 \mu\text{m}$) permettent notamment de déterminer les particularités de structure dans le cas d'un produit unique et d'identifier certains composants d'un mélange [5-7].

Les nombreux cas traités au laboratoire ont fourni les éléments permettant de constituer une base de données de peintures aérosols de référence. Les peintures répertoriées ont soit été fournies par les fabricants ou distributeurs, soit directement achetées en droguerie ou magasin de bricolage.

Préparation et analyse de l'échantillon

Les peintures aérosols devant être incrémentées dans la base de données sont préalablement pulvérisées sur des lames de verre préalablement nettoyées à l'éthanol. Après séchage à l'étuve (1 h à 100°C) (figure 3), un échantillon de peinture aérosol est prélevé à l'aide d'un scalpel, observé sous loupe binoculaire, puis analysé dans le microscope IR en mode transmission avec pour référence le diamant.

Les résultats des divers prélèvements traités au laboratoire ont été regroupés dans deux bases de données distinctes :

MARQUE: DUPLI COLOR
 DISTRIBUTEUR: MOTIP DUPLI
 FABRIQUANT: MOTIP DUPLI
 COULEUR: NOIR
 EFFET: Solide
 ASPECT: Brillant
 NOM: []
 FAMILLE: COLOR SPRAY
 ID: []
 MEB: []
 PY-GC-MS: []
 FLUO-X: []
 RAMAN: []
 MICROSCOPIE: []
 STOCKAGE LAMES / PRET: []
 Emplacement: 40
 Date d'enregistrement (Y-M-D): 2011-01-01
 Emprunt: []
 N° de l'analyse: []
 Par (nom) : [] Date: []

Figure 4 - Une fiche de la base de données « Physique ».

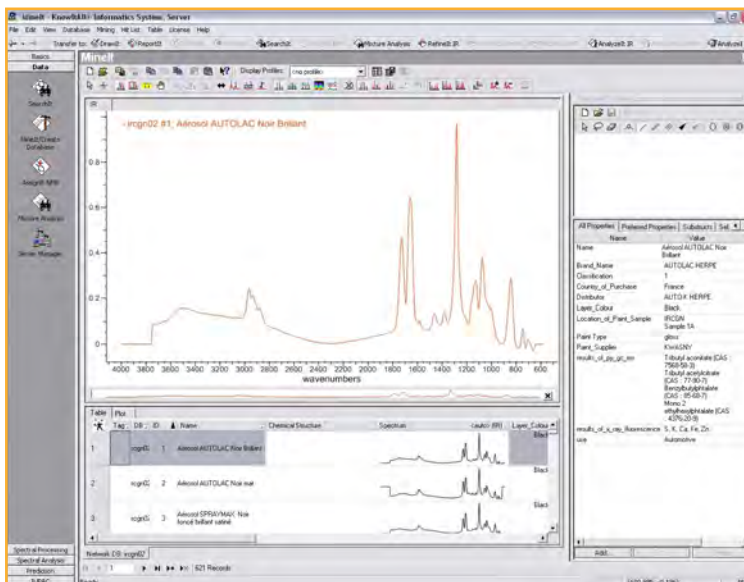


Figure 5 - Une fiche de la base de données « Analytique ».

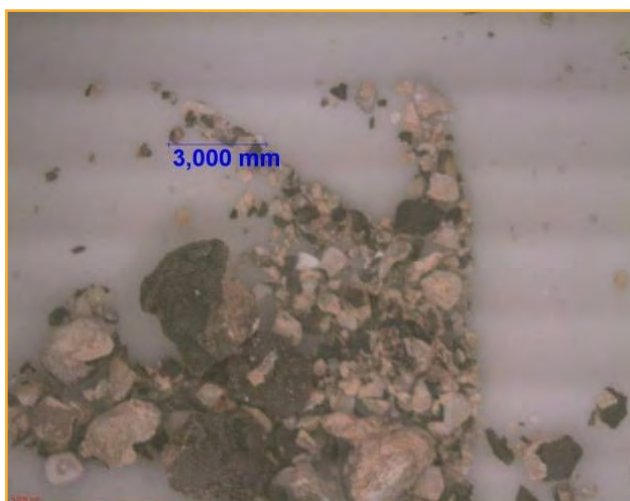


Figure 6 - Exemple d'échantillon occasionnant des difficultés de prélèvement.

- une base de données « Physique » (codée en php/mysql), qui regroupe les différentes informations disponibles sur une peinture aérosol donnée (fabricant, distributeur, marque, famille, teinte, date de l'incrémation, etc.) (figure 4) ;
- une base de données « Analytique » (au format du logiciel KnowItAll, Biorad), dans laquelle sont enregistrés les spectres infrarouges de ces peintures (figure 5).

Le logiciel permet d'effectuer une recherche en utilisant une ou plusieurs techniques analytiques (spectrométrie infrarouge, spectrométrie RAMAN...) et emploie des mots-clés présents dans des champs associés à chaque donnée analytique.

Identification d'une peinture aérosol sur des échantillons réels

Dans les cas réels, des difficultés sont parfois rencontrées dès l'échantillonnage sur la scène de crime : faibles quantités de peinture à analyser, échantillons de peinture fortement adsorbés ou pollués par le support mural selon sa nature (crépi, revêtement mural, etc.). Il peut en résulter un échantillon de peinture pollué, voire impossible à prélever de manière sélective (figure 6).

Après avoir transféré des échantillons au laboratoire de l'IRCGN, une fine pellicule solide de peinture est généralement prélevée par simple grattage à l'aide d'un scalpel, d'une pointe ou d'une pince sous loupe binoculaire.

Pour des cas rendus difficiles par la nature du support, une dissolution du carbonate de calcium des supports muraux par l'acide chlorhydrique à 10 % est réalisée (méthode inspirée du protocole utilisé par l'Institut National de Criminalistique et de Criminologie (INCC) à Bruxelles). La solution acide dissout facilement les supports calcaires sur lesquels ont été pulvérisées les différentes peintures aérosols. Cette méthode peut endommager les peintures contenant des résines de silicones ou des pigments métalliques, mais elle est efficace et précise pour toutes les autres peintures aérosols testées.

Le prélèvement de traces de peintures aérosols sur des vêtements est effectué directement sous loupe binoculaire si elles sont visibles (figure 7). Sinon, on tamponne les zones présentant la plus forte densité de gouttelettes à l'aide de supports en gélatine blancs ou noirs [8].

Les particules de peinture ainsi prélevées sont ensuite analysées au moyen des appareillages et des protocoles opératoires identiques à ceux ayant servi à incrémenter la base de données.

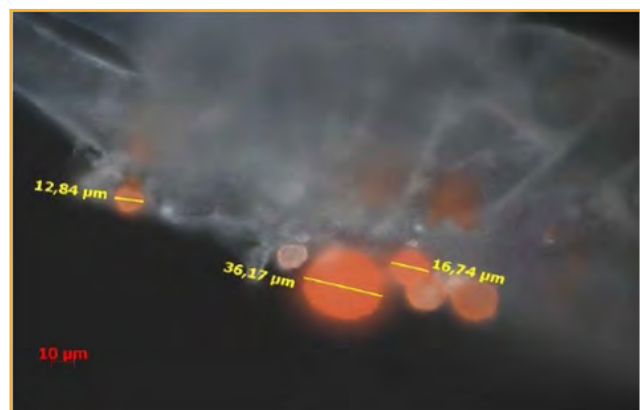


Figure 7 - Observation de particules de peinture aérosol sur un vêtement en microscopie optique (grossissement x 500).

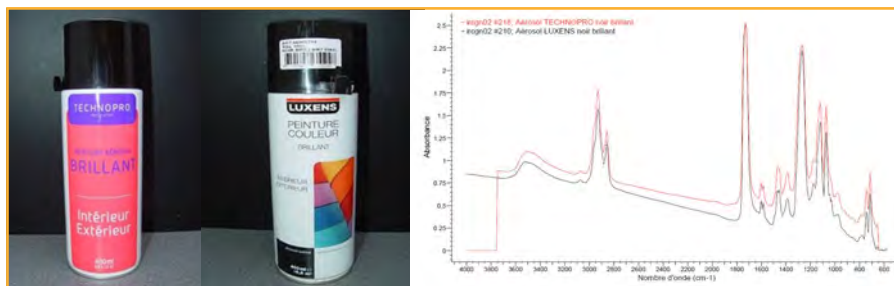


Figure 8 - Cas de deux peintures aérosols d'un même fabricant (COLORPACK), commercialisées sous des marques différentes et qui donnent les mêmes spectres infrarouges.

Les différentes résines présentes dans les peintures aérosols (voir encadré p. 48) permettent d'identifier certaines marques. Cependant, certaines d'entre elles peuvent être communes à plusieurs marques d'un même fabricant, voire à plusieurs fabricants (figure 8). Il devient alors délicat ou impossible d'identifier ces peintures uniquement au moyen de la spectrométrie infrarouge.

Méthodes d'analyse complémentaires

Pour lever certaines ambiguïtés après l'analyse par spectrométrie infrarouge, des techniques d'analyse complémentaires sont mises en œuvre. Ainsi, l'aspect de la peinture aérosol utilisée, par exemple le type brillant ou satiné/mat, peut être révélé au moyen de la microfluorescence X, en s'appuyant sur la réponse du silicium (figure 9). Cette technique occupe le deuxième rang en importance parmi les méthodes mises en œuvre au département Véhicules de l'IRCGN.

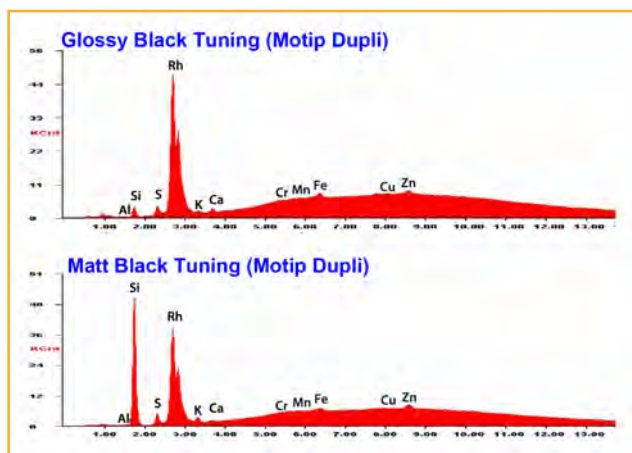


Figure 9 - Analyses par microfluorescence X d'une peinture aérosol brillante (glossy) et d'une peinture aérosol mate (matt). La différence de réponse du pic du silicium distingue les deux peintures.

De manière plus sporadique, d'autres méthodes viennent compléter la panoplie de celles qui sont disponibles au laboratoire. Pour comparer entre elles les peintures aérosols, par exemple celle prélevée sur des tags avec celle d'une bombe suspectée, leurs différences de colorants peuvent être mis en évidence par spectrométrie Raman. Enfin, les résines et les additifs sont parfois révélés au moyen du couplage pyrolyse/chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (Py/GC/MS).

Exemple d'application

Le cas d'une revendication nationaliste taguée sur un mur en Corse (la date et le lieu exact ne peuvent être cités) est un exemple de dossier récent traité au moyen des méthodes décrites précédemment (figure 10). L'analyse de la peinture a permis d'identifier la teinte commerciale (noir mat) et le lieu du point de vente (un magasin d'une grande chaîne de bricolage), mais n'a pas permis l'interpellation des auteurs. La peinture a été entrée dans la base de données pour des rapprochements avec d'autres affaires du même type, antérieures et ultérieures. L'analyse des peintures aérosols permet ainsi de faire le lien entre différentes affaires sur l'ensemble de l'île.



Figure 10 - Revendication nationaliste en Corse taguée sur un mur au moyen d'une bombe de peinture aérosol.

Conclusion

Il est aujourd'hui possible d'identifier certains constituants entrant dans la composition d'une peinture aérosol, ainsi que les détails de son origine tels la marque, le distributeur, le fabricant, voire une bombe précise, grâce aux méthodes modernes de chimie analytique, notamment la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier par transmission et la microfluorescence X. Les résultats viennent enrichir la base de données constituée par le département Véhicules de l'IRCGN. Ils apportent des renseignements importants dans le cadre d'enquêtes judiciaires concernant des tags, des dégradations, des profanations de tombes ou des revendications d'attentats.

Références

- [1] Marion P., Un fichage chimique inattendu : l'analyse des peintures automobiles, *L'Act. Chim.*, **2010**, 342-343, p. 85.
- [2] Grandou P., Pastor P., *Peintures et vernis. Les constituants : liants, solvants, plastifiants, pigments, colorants, charges, adjuvants*, Hermann, **1966**.
- [3] Michael Hollas J., *Spectroscopie - Cours et exercices*, Dunod, **1998**.
- [4] Rouessac F., Rouessac A., *Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes*, Dunod, **2004**.

- [5] Govaert F., De Roy G., Decruyenaere B., Ziernicki D., Analysis of black spray paints by Fourier transform infrared spectrometry, X-ray fluorescence and visible microscopy, *Problems of Forensic Sciences*, **2001**, XLVII, p. 333.
- [6] Buzzini P., Massonnet G., A market study of green spray paints by Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy, *Science & Justice*, **2004**, 44, p. 123.
- [7] Govaert F., Bernard M., Discriminating red spray paints by optical microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray fluorescence, *Forensic Science Int.*, **2004**, 140, p. 61.
- [8] Krausher C.D.J., Characteristics of aerosol paint transfer and dispersal, *Canadian Society of Forensic Science Journal*, **1994**, 27, p. 125.



S. Milet



M. Bertrand



R. Gosse



B. Espanet



A. Devémy

Stéphane Milet (*auteur correspondant*) est chef du département Véhicules de l'Institut de recherche criminelle de la Gendarmerie nationale*. **Magali Bertrand** (*auteur correspondant*) est chef de l'Unité d'expertise Identification Chimique du département Véhicules*. **Richard Gosse** et **Bruno Espanet** sont experts et **Antoine Devémy** est officier criminalistique dans cette Unité.

* Département Véhicules (VHC), Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN), F-93111, Rosny-sous-Bois.
Courriels : stephane.milet@gendarmerie.interieur.gouv.fr, magali.bertrand@gendarmerie.interieur.gouv.fr

ChemistryViews

Videos & Blogs

News & Articles

Alerts & Events

Join – register – benefit
with 300.000+ users on the platform!

Easy – fast – exciting
updated every day for you and your work!

Spot your favorite content:
www.ChemistryViews.org

ChemPubSoc Europe

WILEY-VCH

PSB_12_30112_0_04

Chimie des couleurs et investigations préliminaires en police scientifique

Laurence Dujourdy, Bénédicte Santin et Thierry Soto

Résumé	La mise en œuvre de réactions colorimétriques pour l'identification de molécules, ou de familles de molécules, est une stratégie analytique simple, peu onéreuse et robuste, qui reste très utile pour de nombreux applicatifs de la vie courante. Ces tests, dits d'orientation, offrent également diverses applications dans la chaîne de l'enquête scientifique. Par delà leurs limites de spécificité, une bonne utilisation de ces tests, qui continuent à être étudiés et améliorés, permet d'avoir une première orientation, pouvant être capitale dans une enquête de police. Cet article présente quelques exemples d'analyses appliquées aux stupéfiants et aux explosifs.
Mots-clés	Criminalistique, tests d'orientation colorimétriques, mécanismes réactionnels, stupéfiants, explosifs.
Abstract	Chemistry of colors and preliminary forensic investigations The use of color reactions for the identification of molecules or group of compounds is a simple analytical strategy, inexpensive and robust, which is very useful for many applications in everyday life. These tests, called "presumptive tests", also offer various utilities in the chain of forensic investigations. Beyond the limits of their specificity, a good use of these tests, which continue to be studied and improved, provides a first orientation, which can be crucial in a police investigation. This article presents some examples applied to narcotics and explosives.
Keywords	Forensic science, presumptive tests, reaction mechanisms, controlled substance, explosives.

La lumière joue dans notre vie un rôle essentiel : elle intervient dans la plupart de nos activités. Les Grecs de l'Antiquité le savaient bien déjà, eux qui pour dire « mourir » disaient « perdre la lumière » (Louis de Broglie, 1941).

Au cœur de la matière, une molécule peut interagir de façon plus ou moins marquée avec la lumière. Le paramètre mesurable de cette interaction, et de la réponse induite, est une grandeur physique homogène, dénommée longueur d'onde.

Sans aborder les nombreux domaines et exemples livrés par la Nature, la propriété des molécules à interagir avec la lumière est recherchée, mise en œuvre et exploitée depuis des siècles dans d'innombrables domaines développés par l'Homme.

La police scientifique, discipline dont l'émergence remonte à la fin du XIX^e siècle, n'échappe pas à l'utilisation des propriétés de la lumière. Bénéficiant largement des avancées et découvertes faites dans d'autres domaines et développées au cours de l'ère industrielle, certaines réactions chimiques induisant fluorescence, phosphorescence, chimiluminescence et autres phénomènes « lumineux » ont été largement utilisées et améliorées pour une efficacité accrue [1]. À une époque où les techniques chromatographiques et spectrométriques offrent au quotidien des capacités de détection se rapprochant de l'échelle moléculaire, ces réactions, dénommées génériquement « tests colorimétriques »,

souvent très anciennes, peuvent apparaître poussiéreuses, scientifiquement obsolètes, non écologiques, voire toxiques, en résumé inutiles. Par ailleurs, les recommandations des groupes de travail spécialisés classent les tests colorimétriques en « groupe 3 » [2], c'est-à-dire que leur résultat doit être impérativement confirmé par une ou deux autres techniques plus spécifiques.

Néanmoins, la robustesse d'utilisation des tests colorimétriques et la praticité de leur mise en œuvre leur assurent des utilisations très variées, d'une part sur le terrain où il est parfois nécessaire d'avoir une information rapide sur la ou les substance(s) rencontrée(s) afin de prendre des décisions adéquates, et d'autre part dans les pays émergents où les conditions des réseaux (électricité, eau, gaz) et les approvisionnements (consommables, pièces détachées) ne permettent pas la mise en place de techniques élaborées. Sans rechercher l'exhaustivité, nous aborderons certains de ces tests au travers de leurs mécanismes réactionnels, qui pour beaucoup restent méconnus et parfois inexplorés. L'utilisation des principes de ces tests dans des développements modernes sera également illustrée.

Réactifs et réactions pour les stupéfiants

Les stupéfiants ou « drogues » sont une classe de composés de structures très variées, dont l'Organisation

mondiale de la santé (OMS, WHO en anglais) donne une définition très large : ce sont des substances qui peuvent modifier la conscience et le comportement de l'utilisateur. Un médicament peut ainsi être classé comme une drogue en raison de son activité sur la fonction psychique [3]. Ces substances sont classées selon leurs effets pharmacologiques : stimulants, hallucinogènes, sédatifs, avec au sein de chaque famille une échelle de dangerosité selon la puissance des effets. Toutefois, la législation au niveau mondial [4], avec ses déclinaisons communautaires ou nationales, vise à classer et interdire en priorité sous cette terminologie les substances susceptibles de modifier de façon très négative l'activité mentale, les sensations, les comportements... Les plus grandes classes sous surveillance mondiale sont ainsi des familles de molécules : la cocaïne et ses dérivés, les opiacés et ses dérivés, le cannabis et ses dérivés, les amphétaminiques...

Le dernier rapport de l'ONU sur le sujet estime que 230 millions de personnes (population adulte) ont utilisé au moins une fois une drogue durant l'année 2010 [5]. La disponibilité sur le marché mondial est également évaluée pour les quatre familles précitées (tableau I).

D'un point de vue économique, le marché mondial des produits stupéfiants a été estimé à 320 milliards de dollars pour l'année 2003 [6], soit quasiment 1 % du PIB annuel mondial (valeur marchande totale des biens et services produits au cours d'une période), avec des mécanismes financiers de blanchiment parfaitement adaptés à l'économie contemporaine [7].

Pour préserver, autant que possible, la sécurité et la santé de ses citoyens, ainsi que son équilibre économique, un État s'attache donc à développer une politique cohérente pour limiter les conséquences néfastes des substances classées comme produits stupéfiants. Un axe de la lutte répressive est la traque aux fins de saisie des produits et d'inculpation des trafiquants, avec une reconnaissance souvent empirique des produits découverts (RPP ou reconnaissance présumptive des produits), confortée par un premier niveau d'orientation réalisé à l'aide de tests dits présumptifs. Malgré certaines limites quant à leur spécificité, les réactions colorimétriques permettent une première orientation et restent, en raison de leur bas coût et de leur facilité de mise en œuvre, couramment utilisées sur le terrain, mais aussi dans les laboratoires.

Hydroxyalkylation, vanilline et cannabinoïdes

Les principaux constituants actifs du cannabis sont des cannabinoïdes : le Δ^9 -tétrahydrocannabinol (THC), le cannabidiol (CBD) et le cannabinol (CBN). Historiquement, un protocole associant un examen macroscopique de la plante, combiné avec le test de Duquenois-Levine, est recommandé [8]. Ce test met en œuvre une solution alcoolique de vanilline et d'acétaldéhyde (solution 1), d'acide chlorhydrique concentré (solution 2) et d'un solvant d'extraction (solution 3). Le mécanisme de réaction proposé repose sur une hydroxyalkylation du fragment hydroxy aromatique de la

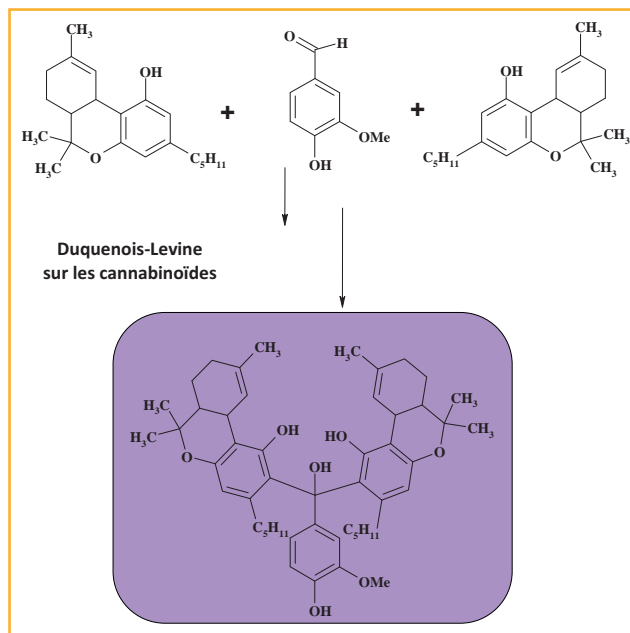


Figure 1 - Hydroxyalkylation du Δ^9 -THC par le test de Duquenois-Levine.

structure des composés actifs du cannabis (figure 1). Un test positif donne une coloration violette.

Ce protocole a fait l'objet de mises en cause critiques, principalement sur l'argument initial d'infaillibilité du test de Duquenois-Levine [9]. De surcroît, le cannabis ne se présente pas toujours sous forme de plante au consommateur final. La substitution du solvant d'extraction contenu dans la solution 3 permet dans des kits actuellement commercialisés de s'affranchir de certains faux positifs, sans garantir toutefois une spécificité absolue [10].

Réaction de Griess ou formation des cannabinoïdes diazoïques

Une alternative au test de Duquenois-Levine met en œuvre le réactif azoïque Fast Blue BB (le Fast Blue B utilisé à l'origine est considéré comme plus cancérigène [11]), largement employé pour les tests histochimiques de l'activité de la phosphatase alcaline des leucocytes [12]. La structure aromatique activée des cannabinoïdes permet un couplage diazoïque avec ce réactif issu de la chimie des colorants (figure 2). Le test positif donne une couleur rouge-violet.

Ce réactif a été très utilisé pour la visualisation des cannabinoïdes sur plaques CCM (chromatographie sur couche mince) ou sur papier filtre [13]. Néanmoins, sa conservation doit se faire à basse température car la solution se dégrade à température ambiante (formation d'un précipité puis d'un solide inutilisable), ce qui limite son utilisation dans les régions chaudes et lorsqu'il n'est pas possible de le maintenir au frais [14].

Tableau I - Estimation de la disponibilité des quatre principales familles de stupéfiants sur le marché mondial.

^aPureté chimique supérieure à 95 % ; ^bsous forme de résine – pour l'herbe, production estimée à 38 000 tonnes (2010) ;

^cATS : « amphetamine-type stimulants » ; ^dsaisies mondiales réalisées par les services dits répressifs (douanes, police-gendarmerie).

Familles	Opium (2011)	Cocaïne (2010) ^a	Cannabis (2010) ^b	ATS (2010) ^c
Production ou saisies (tonnes)	7 000	800 - 1 000	1 900 - 4 500	68 ^d

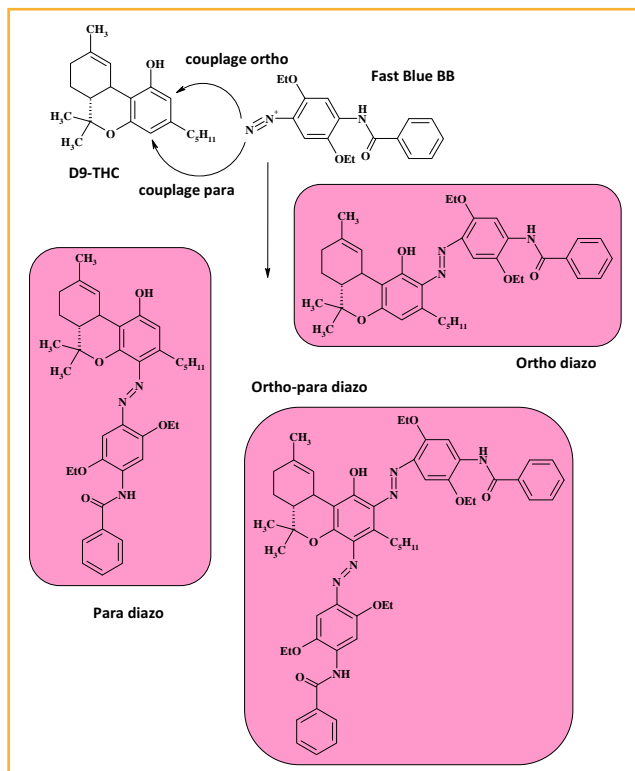


Figure 2 - Formation des cannabinoïdes diazoïques par réaction du Fast Blue BB.

Chimie du cobalt et cocaïne

Le thiocyanate de cobalt(II) réagit avec la cocaïne pour former un complexe organométallique de couleur bleue. L'addition d'acide chlorhydrique entraîne un changement de couleur de la solution, qui devient rose (figure 3). Ce changement de coloration est induit par une modification de la coordination : tétraédrique (bleu), octaédrique (rose). L'addition d'un solvant organique (chloroforme dans la recette originelle) transfère le complexe sous sa forme tétraédrique (bleu) dans la phase organique (figure 4).

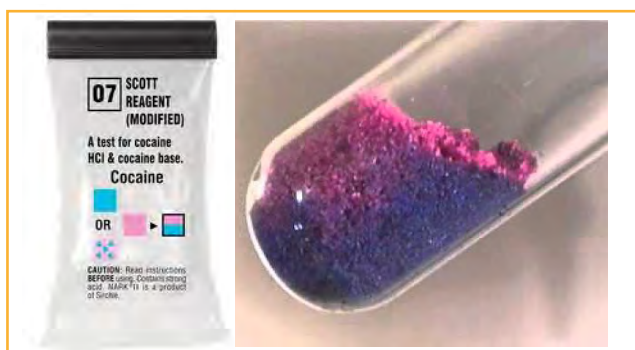


Figure 3 - Test de Scott commercial explicitant les changements de couleur en fonction de la coordination du complexe au cobalt (source : tests NARK® II).

Les modifications de coordination et les changements de coloration permettent d'orienter la suspicion vers un composé illicite (cocaïne en l'occurrence). Toutefois, de nombreuses structures organiques peuvent réagir comme ligands du thiocyanate de cobalt, par exemple le diltiazem ou la lidocaïne, souvent utilisées comme produits de coupage de la cocaïne par les trafiquants [15].

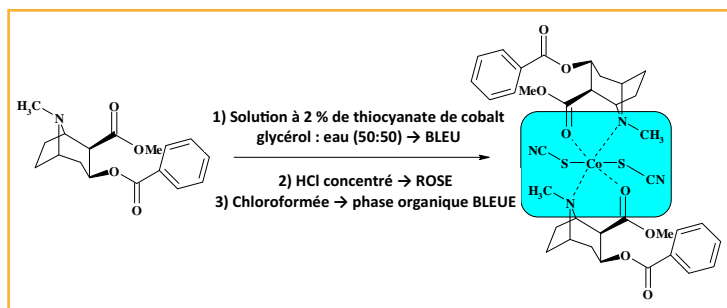


Figure 4 - Formation d'un complexe du cobalt à partir de la cocaïne.

Une amélioration récente des tests commercialisés consiste à compléter le test de Scott précédemment décrit par une étape de confirmation utilisant un dérivé de la phénolphthaléine. Celle-ci forme un complexe de transfert de charge de couleur verte avec la cocaïne, tandis que les structures amine tertiaire donnant des faux positifs à l'étape précédente conduisent à un complexe ammonium de couleur rouge-violet (figure 5).

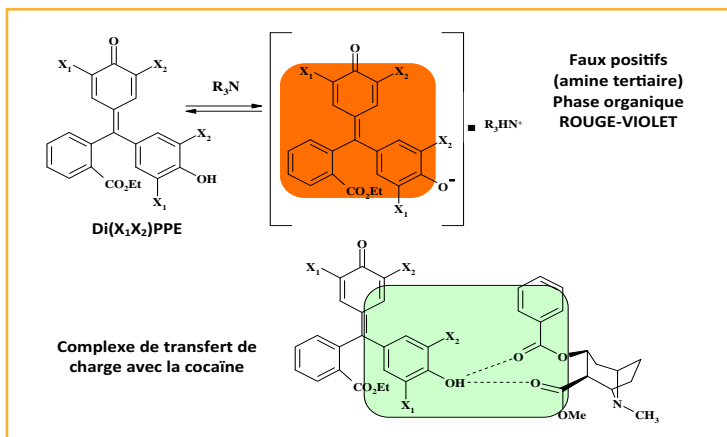


Figure 5 - Confirmation du test de Scott avec un dérivé de la phénolphthaléine ; formation d'un complexe de couleur verte avec la cocaïne.

L'utilisation du glycérol permettrait également de stabiliser le complexe formé et de rendre ce test plus spécifique [16].

Polycondensation phénolique et opiacés

La structure des principaux alcaloïdes de l'héroïne est montrée à la figure 6.

La condensation entre deux molécules de phénol et une molécule de méthanal est une réaction de substitution électrophile sur aromatique, de type Lederer-Manasse [17]. Cette condensation est à la base du premier plastique dérivé de polymères synthétiques (Bakélite®), qui a donné accès à la famille des résines phénol-formaldéhyde. Le test de Marquis (formaldéhyde dans l'acide sulfurique) fonctionnerait selon ce mécanisme sur la structure des opiacés.

Une structure dimérique intermédiaire conduit à un équilibre tautomérique carbénium-oxonium responsable de la couleur pourpre-violet (figure 7).

Amphétamines, Marquis et nitroprusside

Les amphétamines et leurs dérivés forment une classe de structure chimique relativement simple. La présomption de leur présence est déterminée essentiellement par dimérisation

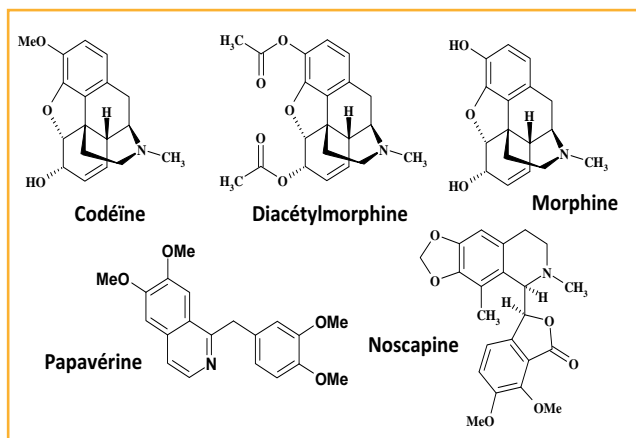


Figure 6 - Structure des principaux alcaloïdes de l'héroïne.

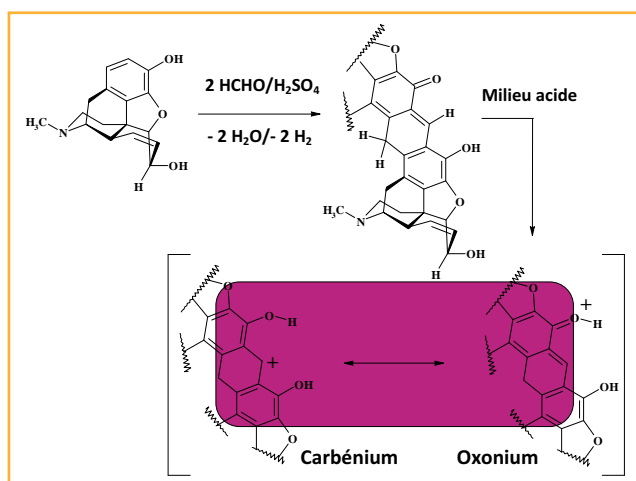


Figure 7 - Mécanisme du test de Marquis sur la morphine.

(réactif de Marquis) ou formation d'un complexe d'Awe-Simon.

Dans le premier cas, le mélange formaldéhyde/acide sulfurique est utilisé sur les structures des amphétamines pour former une structure carbénium dimérique, prenant différentes teintes selon le groupement fonctionnel (figure 9).



Figure 8.

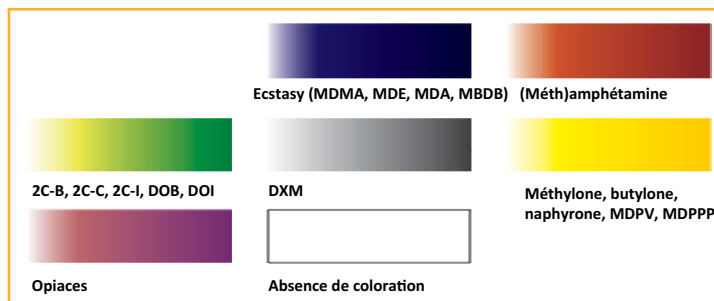


Figure 9 - Colorations du test de Marquis en fonction des différentes structures de produits illicites (source : EZTEST®).

L'origine historique du second test est intéressante : le nitroprusside de sodium (NPNa) Na₂[Fe(CN)₅NO], ou disodium-pentakis(cyano-C)-nitrosylferrate(II), est surtout connu pour ses propriétés dans la pathologie de l'hypertension. Mais ce composé fut utilisé à la fin du XIX^e siècle par le chimiste français Simon pour identifier les amines aliphatiques secondaires [18]. Cette réactivité est mise à profit dans le test dit de Simon, qui permet de différencier les amphétamines dont le groupement amine est secondaire, une spécificité intéressante pour différencier l'amphétamine de la méthamphétamine, les deux structures les plus couramment rencontrées dans les saisies répressives. Après condensation de la fonction amine secondaire sur l'acétaldéhyde, l'énamine formée réagit avec la fonction nitrosyle du NPNa, puis l'iminium organométallique intermédiaire s'hydrolyse en complexe de Simon-Awe de couleur bleue [19] (figure 10).

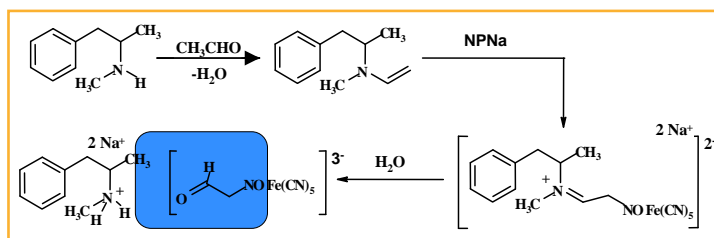


Figure 10 - Complexe de Simon-Awe à partir de la méthamphétamine.

De nombreuses autres réactions colorimétriques sont utilisées dans les tests présomptifs appliqués sur des substances suspectées d'être illicites, les exemples précédents donnant un aperçu des plus communément rencontrées. Certains kits commerciaux font l'objet d'améliorations visant à faciliter leur mise en œuvre et la rapidité de l'orientation (figure 11).



Figure 11 - Kit de « screening » général mis au point par la firme Identia® (EP Patent No. 0983514 & US Patent No. 7829019).

Validation analytique et capacités de détection

Les exigences normatives font maintenant partie intégrante de l'activité des laboratoires d'analyse. La nécessité de démontrer que l'on maîtrise les méthodes utilisées implique de valider le processus au travers de tests et d'un traitement statistique des résultats obtenus.

La plupart des réactions colorimétriques ont été découvertes il y a de nombreuses années et ont donc rarement été confrontées à un processus de validation. Il existe néanmoins quelques recommandations en ce sens dans le domaine des stupéfiants. Ainsi, le National Institute of Justice (États-Unis) a édité en 2000 un standard à destination des fabricants de kits d'orientation colorimétrique pour les drogues [20], explicitant les différents réactifs communément utilisés, leur préparation, la spécificité connue, et recommandant la classification des couleurs obtenues selon le système de Munsell⁽¹⁾, ainsi que la nécessité de spécifier la limite de détection du kit proposé. Parallèlement, la validation de douze tests était publiée [21], indiquant des limites de détection variant de 1 à 50 µg, avec cinq répétitions.

Réactifs pour les explosifs et compositions énergétiques

Les compositions énergétiques et les explosifs sont couramment utilisés pour certaines activités humaines, mais également dans tout conflit armé, et de façon récurrente pour des actions terroristes. Par delà les souffrances humaines induites, une attaque terroriste peut potentiellement provoquer des dommages matériels colossaux et induire des impacts économiques désastreux. À titre illustratif, les attentats du 11 septembre 2001 restent par leur ampleur et leur impact psychologique un événement régulièrement commenté, quelques données économiques peuvent être citées. Le premier impact des attaques, selon une estimation de l'OCDE [22], a été une perte économique cumulée pour le revenu national (des États-Unis) jusqu'à la fin de 2003 atteignant 5 points de PIB annuel, soit 500 milliards de dollars (sans correctif des prévisions de croissance naturelle de l'époque). Même si certains indicateurs boursiers ont indiqué une reprise assez rapide de l'activité économique (*tableau II*), c'est sur le moyen terme que les conséquences indirectes lourdes apparaissent : système commercial ralenti, chaîne d'approvisionnement perturbée, production en baisse, investissements diminués... Les projections et recherches sur le sujet sont rares, mais une étude de cas consacrée à une région sujette au terrorisme, le Pays basque espagnol,

indique ainsi un processus de diminution permanente de l'activité économique [23].

Comme pour la lutte contre le trafic de drogue précédemment exposée, le recours à un premier niveau d'orientation à l'aide de révélateurs colorimétriques est un des outils des forces de sécurité intérieure dans le domaine des explosifs [24]. Il n'est donc pas rare que les services de terrain spécialisés (douane, police, gendarmerie), mais aussi les équipes de la sécurité civile (déminage), utilisent certains kits commerciaux pour disposer d'une première information. Dans le cadre de scènes d'explosion, ces kits sont également mis en œuvre dans certains pays pour effectuer une première sélection des fragments les plus pertinents pour les analyses d'identification par des méthodes discriminantes de laboratoire. Ce type d'outil est également utilisé par les équipes de sécurité aéroportuaire dans certains pays. Dans tous les cas, les conséquences judiciaires d'un faux positif ou d'une interprétation erronée de la réponse de ces réactifs nécessitent, comme précédemment, l'utilisation de techniques analytiques plus discriminantes pour confirmer ou infirmer l'orientation donnée.

Classification générale des explosifs

Le domaine des explosifs recouvre de nombreuses molécules, macromolécules ou compositions dites énergétiques, c'est-à-dire susceptibles de se décomposer en entraînant la libération brutale d'une grande quantité d'énergie pendant un temps très court. Les explosifs (ou compositions) sont en général classés en fonction de leur structure organique, de leurs caractéristiques physico-chimiques (vélocité, sensibilité, volume des gaz dégagés...) ou de leur usage (civil ou militaire). À titre indicatif, dans le domaine du génie civil, les compositions autorisées en France sont actuellement classifiées en six catégories [25]. Nous nous limiterons aux catégories classiques présentées dans un article précédent [26], complétées par certains explosifs artisanaux (*figure 12*).

Griess, esters nitrés et nitramines

Le test de Griess est basé sur la détection des ions nitrites, libérés classiquement par l'action d'une base alcaline sur la fonction ester nitré ou nitramine du composé énergétique testé. Après formation des ions nitrite [27], ceux-ci réagissent avec un dérivé de l'aniline (acide sulfanilique ou sulfanilamide) en milieu acide pour former un ion diazonium. Cet ion réagit facilement selon un mécanisme de substitution

Tableau II - Redressement du cours des actions après différents conflits ou événements terroristes (indicateur S&P 500, variation en pourcentage).

^aSix mois plus tard dans le cas des attentats du 11 septembre ; ^bla période de réaction se termine lorsque débute la concentration des forces militaires américaines.

Sources : Bank of England, *Financial Stability Review*, déc. 2001 et OCDE.

	Période de réaction	Réaction	Un an plus tard ^a
<i>Pearl Harbor</i>	7-29 déc. 1941	- 10,2	15,3
<i>Guerre de Corée</i>	23 juin-17 juillet 1950	- 12,9	31,4
<i>Crise de Cuba</i>	23 août-26 oct. 1961	- 8,8	36,6
<i>Offensive du Têt, guerre du Vietnam</i>	31 janv.-5 mars 1968	- 5,6	13,7
<i>Invasion du Koweït par l'Irak</i>	2 août 1990-16 janv. 1991	- 11,1	32,3
<i>11 septembre 2001</i>	11-19 sept. 2001 ^b	- 7,0	15,0

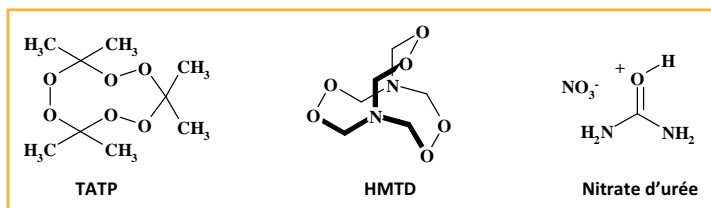


Figure 12 - Quelques explosifs artisanaux.

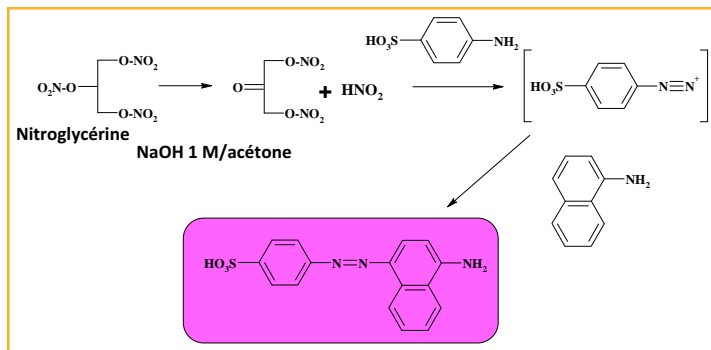


Figure 13 - Réaction de Griess sur un ester nitré, la nitroglycérine.

électrophile sur un composé aromatique riche en électrons, tel que l' α -naphtyl-amine (figure 13).

Ce test réagit avec les esters nitrés tels que la nitroglycérine (NG), la nitrocellulose (NC), l'éthylène glycol dinitraté (EGDN), le pentaérythritol tétranitrate (PETN), et les nitramines RDX (1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane) ou HMX (1,3,5,7-tétrinitro-1,3,5,7-tétra-azacyclooctane).

Les limites de spécificité, et d'interprétation, du test de Griess ont conduit à une erreur judiciaire majeure dans un double attentat revendiqué par l'IRA (Irish Republican Army). Le 21 novembre 1974, deux bombes explosent à Birmingham (Grande-Bretagne), tuant 21 personnes et en blessant 162. Six suspects sont rapidement interpellés [28]. Les tests préliminaires (prélèvements par frottis sur les mains et application du réactif de Griess) réalisés au poste de police donnent deux résultats positifs, avec une suspicion d'utilisation d'explosifs à base de nitroglycérine. Ultérieurement, ces résultats ne sont pas validés par la technique de chromatographie sur couche mince (CCM), traditionnellement utilisée dans le protocole du laboratoire de police local, ni par les analyses de chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, technique récemment mise à disposition des « policiers scientifiques ». Néanmoins, seul le résultat des tests d'orientation sera considéré comme probant lors du procès, avec une forte conviction de culpabilité portée par la partie accusatoire. En raison de l'émotion provoquée par les attentats de l'IRA à cette époque, les questions remettant en cause le résultat des tests d'orientation ne furent examinées que bien plus tard. Les études réalisées en 1986 et 1987 montrèrent ainsi que le résultat positif était certainement dû à la nitrocellulose, potentiellement présente dans les tampons de frottis utilisés, ou dans différents objets manipulés par les suspects (magazines, cartes de jeu, etc.). Les « Birmingham Six » furent acquittés et libérés le 27 mars 1991, après 17 ans d'incarcération (figure 14).

Explosifs nitroaromatiques, complexe de Meisenheimer et réactif de Bratton-Marshall

Les composés polynitroaromatiques (déficients en électrons) réagissent facilement avec les bases fortes. Cette



Figure 14 - Libération des « Birmingham Six » (© Rex Feature).

substitution nucléophile conduit à un intermédiaire réactionnel, chargé négativement, coloré, appelé complexe de Meisenheimer [29]. Appliquée au TNT (trinitrotoluène), la réaction de la base se fait sur le groupement méthyle de la structure aromatique (figure 15).

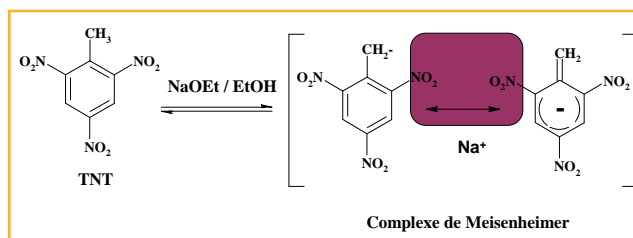


Figure 15 - Formation du complexe de Meisenheimer à partir du TNT (trinitrotoluène).

Les interactions de type transfert de charge entre une structure aromatique déficiente en électrons (nitroaromatique, π accepteur) et une molécule aromatique riche en électrons (amine aromatique, π donneur) sont également mises à profit pour la formation de complexes colorés. Cet effet a été utilisé pour la révélation et la différenciation, après séparation chromatographique sur couche mince, de 29 explosifs à structure nitroaromatique et cinq dérivés nitrés du musc [30].

Enfin, la réduction de la fonction nitro, avec des réducteurs métalliques de types zinc, chlorure d'étain ou de titane en milieu acide, conduit à une structure amino-aromatique prompte à réagir avec un aldéhyde aromatique pour former une base de Schiff colorée. La fonction amino-aromatique peut également réagir avec un ion nitrite pour former un intermédiaire diazonium qui conduit à un composé diazoté coloré (figure 16), par réaction avec le réactif de Bratton-Marshall (N-1-naphthyléthylènediamine) [31].

Les composés polynitroaromatiques étant réduits naturellement par dégradation enzymatique en composés amino-aromatiques, ce sont ces deux dernières réactions qui ont souvent été utilisées sur le terrain pour détecter la pollution des sols sur d'anciens sites industriels produisant ou ayant utilisé du TNT.

Explosifs artisanaux

Le triacétone triperoxyde (TATP) et l'hexaméthylène triperoxyde diamine (HMTD) sont apparus dans des actes terroristes en Israël à la fin des années 1970 [32]. Le TATP était préalablement bien connu dans l'industrie chimique, en

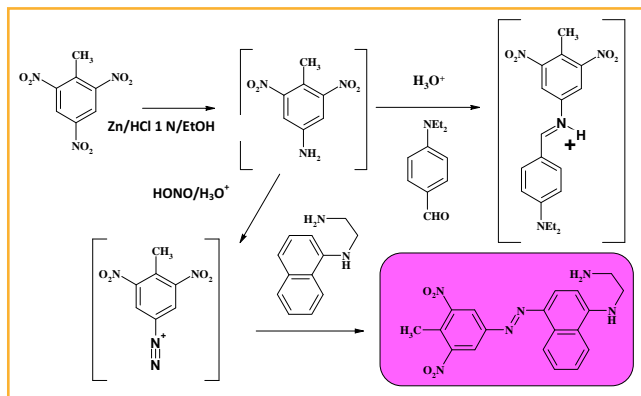


Figure 16 - Formation d'une structure diazotée à partir du TNT et du réactif de Bratton-Marshall.

particulier en raison de sa propension à se former par oxydation de l'éther isopropylique, à l'origine de nombreux accidents [33]. Ces structures cycliques, incorporant plusieurs fonctions peroxydes, développent des puissances équivalentes au TNT et présentent des sensibilités comparables à celles d'explosifs primaires. Leur extrême instabilité entraîne leur abandon progressif de la part des organisations projetant un acte terroriste, mais ils restent à l'origine de nombreux accidents, souvent mortels, chez les apprentis chimistes.

Les équipes israéliennes ont été les premières à concevoir différents kits d'orientation, commercialisés⁽²⁾, basés sur la détection du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), produit de dégradation [34]. Le peroxyde cyclique (TATP ou HMTD) est hydrolysé par un acide fort dans une première étape. Puis, après ajustement du pH, il réagit avec le sel de diammonium de l'acide 2,2'-azino-bis(3-éthylbenzthiazoline-6-sulfonique) ou ABTS, utilisé pour les tests enzymatiques ELISA (« enzyme-linked immunosorbent assay »), prompt à produire un radical cation coloré en présence d'une peroxydase (figure 17).

Une équipe allemande a également mené une étude prospective similaire, la dégradation de la structure peroxyde étant provoquée par une irradiation UV [35]. La détection est réalisée à l'aide de l'acide para-hydrophénylacétique (*p*-HPAA), qui produit un dimère fluorescent en présence de peroxyde d'hydrogène et d'une peroxydase.

Le nitrate d'urée est un autre explosif improvisé, principalement rencontré en Israël, mais qui aurait également été utilisé lors du premier attentat contre le World Trade Center, en février 1993 [36]. Un test spécifique a été mis au point par l'Université de Jérusalem [37], basé sur la formation d'une base de Schiff colorée, à partir d'un dérivé du cinnamaldéhyde (figure 18). La capacité de détection est rapportée comme étant proche de 100 ng/cm^2 .

Réactions colorimétriques dans d'autres domaines de l'enquête scientifique

L'interaction de molécules ou réactifs avec des traces « criminelles » ne se limite pas aux domaines préalablement exposés. La révélation chimique de traces biologiques aux fins d'analyse génétique a été traitée dans un précédent article [1], tout comme a été abordée celle des traces papillaires [38] (et des réactions d'orientation sur matériel biologique), y compris dans ses dernières orientations [39]. Ce

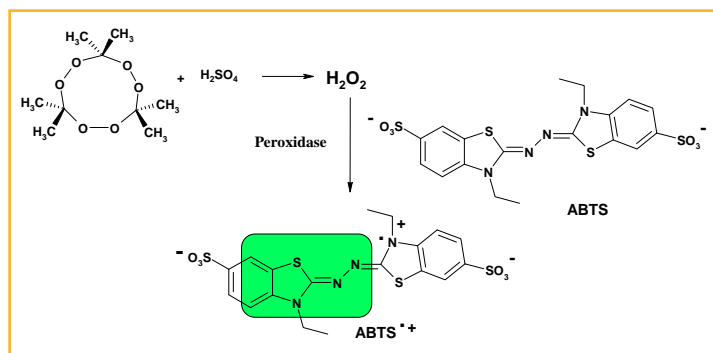


Figure 17 - Mécanisme de détection du TATP (triacétone triperoxyde) par dégradation et réaction de l'eau oxygénée avec l'ABTS.

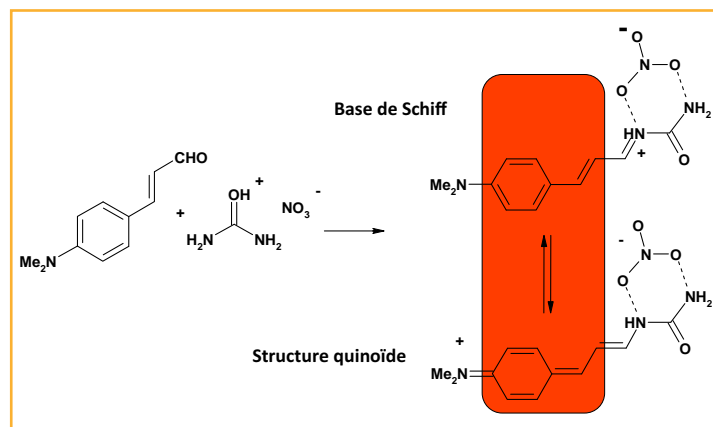


Figure 18 - Test spécifique du nitrate d'urée par le cinnamaldéhyde.

dernier sujet présente à lui seul de nombreux exemples de réactions chimiques entre un réactif et les dépôts biologiques des traces digitales, et pourrait faire l'objet d'un développement spécifique.

D'autres domaines ont été revisités, et améliorés, principalement sous l'impulsion d'équipes israéliennes, qui appréhendent la possibilité d'une orientation rapide, très peu onéreuse et robuste, comme étant un outil primordial à mettre à la disposition des unités de terrain, « *les sciences judiciaires ne débutant pas au laboratoire* » [40].

Développements et microcapteurs colorimétriques

Le développement des nanotechnologies irrigue bien évidemment les différents domaines de la police scientifique. L'utilisation des phénomènes « lumineux » aux fins de développement de microcapteurs spécifiques de molécules données est ainsi un axe prospectif que l'on peut retrouver dans divers programmes de recherche.

Un dispositif microfluidique (MFD) a été développé par l'Université de West Virginia (États-Unis) afin de réaliser en parallèle plusieurs tests colorimétriques et microcristallins pour la détection des stupéfiants [41]. Les tests de Marquis (opiacés et amphétamines), de Simon (méthamphétamine) et de Scott (thiocyanate de cobalt, cocaïne) présentés dans cet article sont ainsi mis en œuvre. L'utilisation de la technologie microfluidique permet également d'abaisser les capacités de détection : 50 à 125 picogrammes selon la molécule, ceci à partir d'échantillons représentatifs de cas réels, c'est-à-dire que la molécule cible est diluée avec différents produits de coupage.

Le département Nanotech de l'Université technique du Danemark (DTU Nanotech) explore la réactivité de divers « nano » outils, pour mettre au point des microcapteurs réactifs à différentes molécules. Le projet X-Sense, dans l'une de ses composantes, fait ainsi intervenir des capteurs colorimétriques pour les explosifs [42] (figure 19).



Figure 19 - Microcapteur colorimétrique (représentation DTU-Nanotech®).

En France, parmi les différents axes développés par des organismes tels que le Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA), le prototype Nebulex® est basé sur la détection colorimétrique des explosifs, après concentration des vapeurs en phase liquide [43].

Conclusion

Ces quelques exemples, qui ne prétendent pas à l'exhaustivité, donnent une image de la variété et des possibilités offertes par les tests colorimétriques, dits d'orientation. Nombre d'entre eux reposent sur des réactions chimiques connues de longue date, sans que leurs mécanismes aient été toujours bien élucidés.

Malgré leurs limites, réelles, ces outils présomptifs restent très utilisés, de par leur facilité de mise en œuvre sur le terrain, mais aussi en laboratoire, pour une première orientation permettant de fluidifier les analyses, et avec un coût associé extrêmement bas.

Leur robustesse suggère par ailleurs diverses études prospectives, qui replacent les mécanismes réactionnels associés au cœur des développements de nouveaux dispositifs plus sensibles et plus spécifiques, tout en restant rapides et peu onéreux.

Les auteurs remercient vivement Paule Le Pogam, ingénieure documentaliste de l'INPS, pour le partage de ses connaissances encyclopédiques en « sciences judiciaires » et son support précieux dans les recherches documentaires.

Notes et références

- (1) Albert Henry Munsell (1858-1918) était un peintre américain. Il est à l'origine d'un système de classification et d'organisation des couleurs qui porte son nom. Ce système chromatique vise à organiser les couleurs selon un plan logique, tout en respectant leurs rapports visuels. Il reste une référence industrielle largement utilisée. Pour un exemple d'application commerciale industrielle, voir www.xrite.com/top_munsell.aspx.
- (2) Les sociétés AcroSec, Identa et Mistral commercialisent différents kits d'orientation rapide. Seules les sociétés Identa et Mistral ont une gamme complète pour les explosifs (y compris les amorces balistiques) et les stupéfiants. Aux États-Unis, la société Field Forensic commercialise une gamme de kits d'orientation sur les explosifs, mis au point par le laboratoire national « Lawrence Livermore ». Dans le cadre des missions d'appui aux services d'enquête dévolues à l'INPS (décret n° 2004-1211 du 9 novembre 2004, Titre I, Art. 1 § 5), certains de ces kits ont fait l'objet d'évaluations internes : *Évaluation et comparaison des kits de détection de stupéfiants*, Rapport interne INPS, 17 avril 2007 ; *Sécurité des kits de détection de stupéfiants Identa et NIK vis-à-vis des explosifs peroxydiques*, Rapport interne INPS, 13 juin 2007 ; *Évaluation des kits*

- de détection d'explosifs de marque Identa, Rapport interne INPS, 20 décembre 2007.
- [1] Pour un exemple récent : Briant E., La chimie dans les empreintes génétiques, *L'Act. Chim.*, 2010, 342-343, p. 45.
 - [2] *Scientific Working Group for the Analysis of Seized Drugs (SWGDRUG) – Recommendations*, United States Department of Justice, Drug Enforcement Administration, SWGDRUG, 7 juil. 2011 ; *Recommended Guidelines for Forensic Identification of Intact Explosives*, Technical Working Group for Fire and Explosions, National Institute of Justice, en ligne sur www.nij.gov/topics/forensics/lab-operations/standards/scientific-working-groups.htm.
 - [3] *Lexicon of alcohol and drug terms*, World Health Organization, Genève, 1994, en ligne sur www.who.int/substance_abuse/terminology/who_lexicon/en.
 - [4] Convention ONU de 1971 sur les substances psychotropes et transposition en droit national par le décret n° 77-41 du 11 janvier 1977.
 - [5] UNODC, *World Drug Report 2012*, United Nations Publ., Sales No. E.12.XI.1.
 - [6] UNODC, *World Drug Report 2005, vol. 1, Analysis*, United Nations Publ., Sales No. E.05.XI.10.
 - [7] HSBC let drug gangs launder millions: First Barclays, now Britain's biggest bank is shamed - and face a £640 million fine, *Daily Mail*, 17 juil. 2012.
 - [8] Thornton J.L., Nakamura G.R., The identification of marijuana, *J. Forensic Sci.*, 1972, 12, p. 461.
 - [9] Hughes R.B., Warner V.J., A study of false positives in the chemical identification of marijuana, *J. Forensic Sci.*, 1978, 23, p. 304. Note : en 1973, la cour suprême du Wisconsin a statué que le test de Duquenois-Levine n'était pas assez spécifique pour démontrer qu'une substance suspecte était du cannabis.
 - [10] Hanson A.J., Specificity of the Duquenois-Levine and cobalt thiocyanate tests substituting methylene chloride or butyl chloride for chloroforme, *Microgram Journal*, 2005, 3(3-4), p. 183.
 - [11] Hugues R.B., Kessler R.R., Increased safety and specificity in the thin layer chromatographic identification of marijuana, *J. Forensic Sci.*, 1979, 24, p. 842.
 - [12] Kaplow L.S., A histochemical procedure for localizing and evaluating leukocyte alkaline phosphatase activity in smears of blood and marrow, *Blood*, 1955, 10, p. 1023.
 - [13] El Sohly M.A., *Marijuana and the Cannabinoids*, Humana Press, 2007.
 - [14] UNODC, *Recommended Methods for the Identification and Analysis of Cannabis and Cannabis Products*, United Nations New York, 2009.
 - [15] *Exploitation du fichier national STUPS®*, Rapport interne INPS, 2011.
 - [16] Haddoub R., Ferry D., Marsal P., Siri O., Cobalt thiocyanate reagent revisited for cocaine identification by TLC, *New J. Chem.*, 2011, 35, p. 1351.
 - [17] Schnell K., Formation and cleavage of dihydroxydiarylmethane derivatives, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1963, 2, p. 373.
 - [18] Simon L., Un réactif coloré de l'aldéhyde ordinaire, *C.R. Acad. Sci.*, 1897, 125, p. 1105.
 - [19] Wiegbe W., Vilbig M., Structure and formation of the coloured Simon-Awe complex, *Z. Naturforsch.*, 1981, 36b, p. 1297.
 - [20] *Color test reagents/Kits for preliminary identification of drugs of abuse*, NIJ Standard-0604.01, juillet 2000.
 - [21] O'Neal C.L., Crouch D.J., Fatah A.A., Validation of twelve chemical spot tests for the detection of drugs of abuse, *Forensic Sci. Int.*, 2000, 109, p. 189.
 - [22] Les conséquences économiques du terrorisme, *Perspectives économiques de l'OCDE*, 2002, 71.
 - [23] Abadie A., Gardeazabal J., The economic costs of conflict: a case-control study of the Basque country, *Am. Economic Rev.*, 2003, 71, p. 113.
 - [24] Almog J., Zitrin S., Colorimetric detection of explosives, *Aspect of Explosives Detection*, M. Marshal, J.C. Oxley (eds), Elsevier, 2009.
 - [25] Blanchier A., Sauvage A.C., Utilisation des explosifs dans le génie civil, *Techniques de l'Ingénieur*, C5420, 2004.
 - [26] Minet J.J., Eudes V., Costanza C., Archer X., Barbe-Le Borgne M., Baron G., L'utilisation des méthodes chromatographiques en police scientifique, *L'Act. Chim.*, 2010, 342-343, p. 62.
 - [27] Boschan R., Merrow R.T., Van Dolah R.W., The chemistry of nitrate esters, *Chem. Rev.*, 1955, 3, p. 485.
 - [28] Scaplehorn A.W., Birmingham Six pub bombing case, *Proc. Int. Symp. Anal. Det. Explosives* (Keynote lecture 1), Jérusalem, Israël, 1992.
 - [29] Meisenheimer J., Über Reactionen aromatischer Nitrokörper, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1902, 323, p. 205.
 - [30] Douze J.M.F., Smith R.N., Trace analysis of explosives and firearm discharge residues in the Metropolitan Police Forensic Science Laboratory, *J. Energetic Mater.*, 1986, 4, p. 169.
 - [31] Bratton A.C., Marshall E.K., A new coupling component for sulphaniamide determination, *J. Biol. Chem.*, 1939, 128, p. 537.
 - [32] Zitrin S., Kraus S., Glatstein B., Identification of two rare explosives, *Proc. Int. Symp. Anal. Det. Explosives*, Quantico, VA, FBI, Washington DC, 1983.
 - [33] Hamstead A.C., Leis D.C., VanDeLinder L.S., Stabilizing isopropyl ether against peroxidation, *Ind. Eng. Chem.*, 1961, 53(2), p. 63A.
 - [34] Keinan E., Itzhaky H., Method and kit for peroxidase detection of peroxide-type concealed explosives, *PCT Int. Appl.*, WO 9943846 A1, 2 sept. 1999 ; US Pat. Appl. 09/914,268, 1999.
 - [35] Schulte-Ladbeck R., Kolla P., Karst U., A field test for the detection of peroxide-based explosives, *Analyst*, 2002, 127, p. 1152.
 - [36] www.justice.gov/oig/special/9704a/04wtc97.htm (consulté le 03/09/12).

- [37] Lemberger N., Almog J., Structure elucidation of dyes that are formed in the colorimetric detection of the improvised explosive urea nitrate, *J. Forensic Sci.*, 2007, 52(5), p. 1107.
- [38] Briant-Gicquel E., L'identification humaine en police scientifique, *L'Act. Chim.*, 2011, 358, p. 63.
- [39] Becue A., Les nanoparticules, une nouvelle arme contre le crime ?, *L'Act. Chim.*, 2010, 342-343, p. 52.
- [40] Almog J., Forensic science does not start in the lab: the concept of diagnostic field tests, *J. Forensic Sci.*, 2006, 51(6), p. 1228.
- [41] Bell S.C., Hanes R.D., Microfluidic device for presumptive testing of controlled substances, *J. Forensic Sci.*, 2007, 52(4), p. 884.
- [42] Kostesha N.V., Alstrøm T.S., Johnsen C., Nielsen K.A., Jeppesen J.O., Larsen J., Boisen A., Jakobsen M.H., Multi-colorimetric sensor array for detection of explosives in gas and liquid phase, *Proceedings of SPIE, The Int. Soc. For Opti. Eng.*, 2011, 8018, p. 80181H.
- [43] Bousquet M., Penot N., Lages G., Bry A., Hairault L., Colorimetric detection of explosives by miniaturized nebulisation system, *Proc. Int. Symp. Anal. Det. Explosives* (Poster D1-12), Paris, 2007.



L. Dujourdy




B. Santin



T. Soto

Laurence Dujourdy, est chargée de la prospective et du développement, Bénédicte Santin, ingénieur-coordinatrice Chimie, et Thierry Soto (*auteur correspondant*), coordinateur Chimie à l'Institut National de Police Scientifique (INPS), Service central des Laboratoires*.


* INPS, Service central des Laboratoires, 31 avenue Franklin Roosevelt, F-69134 Écully Cedex.
Courriel : inps@interieur.gouv.fr



udppc

L'Union des professeurs de physique et de chimie
Une association d'enseignants
au service des enseignants
www.udppc.asso.fr

CONSULTEZ
BupDoc
<http://udppc.asso.fr/bupdoc>



CONGRÈS
Orléans
27-30 oct.
2013

**ENVOYEZ
DES
ARTICLES**
lebup.secretaire@udppc.asso.fr

Le Bup
u e revue scie tifique
Tous les Bup
de 1907 à ce jour
e téléchargeme t gratuit
pour toute ad éSION
et abonnement
abonnement@udppc.asso.fr

Siège social et courrier : 42, rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61
<http://www.udppc.asso.fr>

Les traces colorées

L'appui de la spectroscopie Raman

Laetitia Heudt et Laurent Lepot

Résumé De nombreux objets colorés peuvent se retrouver sur une scène de crime : peintures d'outils, traces d'encres, fibres textiles... Caractériser l'objet sur la base de sa couleur peut apporter une information essentielle pour, par exemple, relier une trace présente sur la victime à un objet appartenant à l'auteur d'une agression. Par ailleurs, deux objets identiques (un original et sa contrefaçon) peuvent avoir visuellement la même couleur, mais différer dans la molécule à l'origine de celle-ci. Quand les experts s'intéressent à la couleur d'une trace, la spectroscopie Raman peut se révéler un outil analytique puissant pour détecter, comparer et parfois identifier la matière colorante, sans altérer l'objet ou la trace, si minime soit-elle. Cet article rappelle les bases théoriques de la spectroscopie Raman et présente quelques applications concrètes dans plusieurs domaines d'expertise criminalistique où la couleur est un élément déterminant.

Mots-clés Criminalistique, spectroscopie Raman, couleur, peintures, fibres textiles, encres.

Abstract **Raman spectroscopy to characterize colored traces**
All the colored objects can be found on a crime scene: tool paints, inks, fibers... In some cases, it is essential to characterize the color of an object to make a link between a victim and the suspect's object. Otherwise, two identical objects (an original and counterfeit) can have visually the same color, but the molecules at the origin of the color are different. Raman spectroscopy is a powerful tool for experts who are interested in the color of a particular trace. This non-destructive method is able to detect, compare and in some cases identify very small traces of dyes and/or pigments. This article presents the Raman theoretical concept and some practical cases in which the characterization of color is crucial.

Keywords Forensic science, Raman spectroscopy, color, paints, textile fibres, inks.

Nous vivons dans un monde où la couleur est omniprésente : elle décore et structure notre environnement, en intervenant dans une multitude d'applications ou d'objets du quotidien. Dès la plus tendre enfance, nos parents nous apprennent à décrire un objet sur la base de sa couleur : la pomme verte, le vélo bleu, le Soleil jaune... Plus tard, notre institutrice nous apprend à donner une nuance à cette couleur : rouge foncé, bleu clair, jaune fluo...

La couleur trouve son origine dans l'utilisation de colorants et de pigments : il s'agit de composés organiques ou inorganiques, tant d'origine naturelle que synthétique. Cependant, caractériser un objet sur la base de sa couleur reste une information subjective, car tout le monde ne perçoit pas les couleurs de la même façon et avec la même capacité de discrimination.

Qu'est-ce que la couleur ?

Le spectre lumineux est la région du spectre électromagnétique de longueurs d'onde comprises entre 380 et 720 nm. Cette zone spectrale est visible par l'œil humain et est décomposée en régions caractéristiques d'une couleur déterminée. L'ensemble des ondes électromagnétiques du spectre lumineux visible correspond à la lumière blanche [1].

L'observation d'une couleur est réalisée grâce à la combinaison de trois éléments :

- une source lumineuse, caractérisée par un ensemble de longueurs d'onde étalé sur une gamme plus ou moins large selon les cas,

- un objet qui interagit avec la source lumineuse,
- l'œil de l'observateur.

Lorsque la lumière interagit avec l'objet, une partie du spectre de la source lumineuse est absorbée. Le reste du spectre lumineux (ce qui n'est pas absorbé) détermine la couleur de l'objet. La couleur donnée par l'observateur est par conséquent le résultat de l'interprétation, par son cerveau, des longueurs d'onde restantes qui viennent frapper les récepteurs de ses yeux. Ce sont les molécules appelées colorants ou pigments, présentes dans l'objet, qui sont à l'origine de l'absorption sélective de certaines longueurs d'onde du spectre de la source lumineuse.

Comment caractériser objectivement une couleur ?

Si l'œil humain est remplacé par un détecteur capable de mesurer, dans le domaine du spectre visible, l'amplitude de chaque longueur d'onde, on obtient un spectre d'absorption qui est le reflet des colorants présents dans l'échantillon. À partir de ce spectre et d'un modèle mathématique approprié, il est possible de calculer des coordonnées X et Y, appelées coordonnées de chromaticité, qui sont des valeurs universelles de description de la couleur [2] (figure 1). Ces coordonnées sont reconnues universellement, mais elles ne peuvent être comparées que pour une source lumineuse commune et un même angle d'observation. Cette technique instrumentale est nommée colorimétrie ou spectroscopie d'absorption dans le domaine du visible et permet de caractériser la couleur d'un objet.

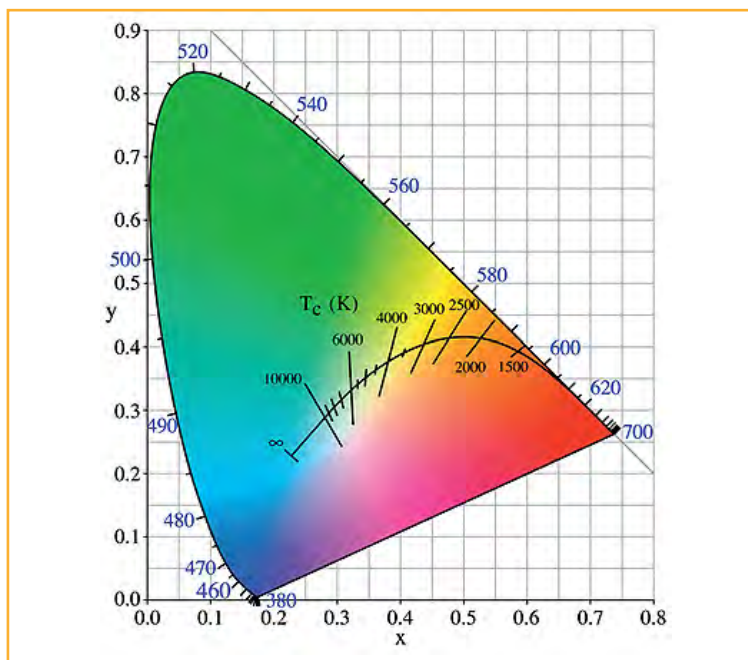


Figure 1 - Diagramme de chromaticité, qui permet de localiser une couleur (teinte et saturation) sur la base des coordonnées de chromaticité [X, Y] obtenues à partir d'un spectre d'absorption (d'après [2]).

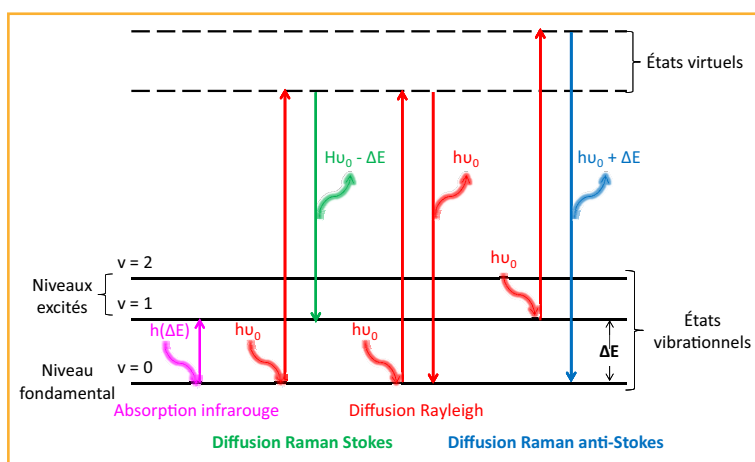


Figure 2 - Schéma des échanges d'énergie des phénomènes de diffusions Rayleigh et Raman et de l'absorption infrarouge (ν_0 est la fréquence de la source monochromatique excitatrice) (d'après [4]).

La colorimétrie ne donne, par contre, aucune information sur la nature de la molécule à l'origine de la couleur de l'objet. Or il est possible d'obtenir, pour deux objets différents, des coordonnées de chromaticité identiques bien que la (les) matière(s) colorante(s) à l'origine de la couleur est (sont) différente(s). Pour obtenir l'information sur la nature moléculaire du colorant ou du pigment, d'autres méthodes d'analyse sont nécessaires, parmi lesquelles la spectroscopie Raman. Les substances colorées sont un des domaines de prédilection de la spectroscopie Raman car ces molécules sont généralement construites autour d'un chromophore hautement conjugué qui génère un signal Raman intense.

La spectroscopie Raman dans les détails

Quand un rayonnement électromagnétique traverse un milieu transparent, une partie de la puissance radiante est diffusée dans toutes les directions par rapport à celle du

rayonnement incident. La diffusion par des particules ou des agrégats de dimensions plus faibles que la longueur d'onde du rayonnement incident est appelée diffusion Rayleigh. En 1928, le physicien indien Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) découvre que la longueur d'onde d'une très petite fraction de la lumière diffusée diffère (en plus ou en moins) de celle émise par une source monochromatique et, de plus, que la variation de la longueur d'onde dépendait de la structure des molécules responsables de cet effet [3]. Il reçut le prix Nobel en 1930 pour la découverte de l'effet Raman et son exploration systématique.

Le principe de la spectroscopie Raman est d'irradier un échantillon par l'intermédiaire d'une source monochromatique produite par un laser. Les molécules de l'échantillon sont alors excitées à un niveau d'énergie virtuel situé entre l'état électronique fondamental E_0 et le premier état électronique excité E_1 . Les molécules réémettent ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux [4] (figure 2) :

– **la diffusion élastique ou diffusion de Rayleigh** : la raie émise a la même énergie que celle du faisceau incident ; les molécules excitées retombent dans leur état vibrationnel initial.

– **la diffusion inélastique ou diffusion Raman** : la raie émise a une longueur d'onde différente de celle du faisceau incident. Les molécules excitées retombent dans un état vibrationnel différent de leur état initial parce qu'un certain nombre de photons (un sur 10^7) ont interagi avec la matière. Celle-ci absorbe ou cède de l'énergie aux photons incidents produisant respectivement les radiations Stokes ou anti-Stokes : Stokes si la raie émise a une énergie plus faible que la raie excitatrice, et anti-Stokes si la raie émise a une énergie plus grande que la raie excitatrice.

La différence entre la fréquence des raies Stokes et la fréquence d'excitation est égale, au signe près, à la différence entre la fréquence des raies anti-Stokes et celle de la raie d'excitation. Dès lors, le spectre Raman est constitué de deux séries de raies distribuées symétriquement par rapport à la raie Rayleigh, ou en d'autres mots, la raie d'émission du laser utilisé pour la mesure. Par contre, l'intensité des raies situées du côté des plus faibles énergies (les raies Stokes) est plus élevée que pour l'autre série (les raies anti-Stokes), d'autant plus que l'on s'écarte de la raie excitatrice (figure 3). Ce phénomène est expliqué par la loi de Boltzmann qui favorise la population des niveaux fondamentaux par rapport aux

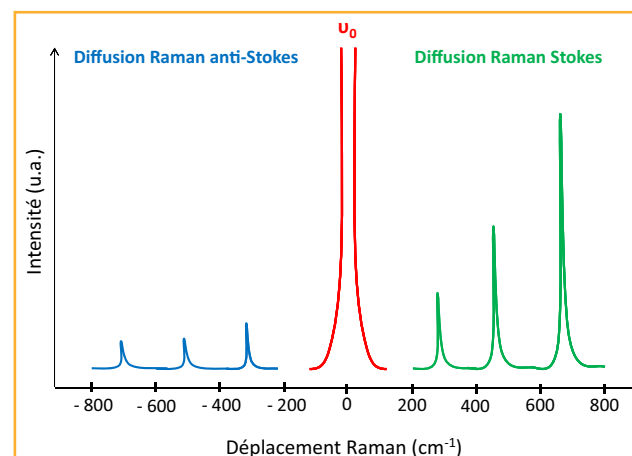


Figure 3 - Schéma d'un spectre de diffusion d'une molécule (d'après [4]). Les raies Stokes et anti-Stokes sont distribuées symétriquement par rapport à la raie de diffusion Rayleigh.

niveaux excités. Dans la pratique, les raies Raman Stokes sont observées et le spectre Raman est représenté en traçant l'intensité de la lumière diffusée en fonction du décalage en fréquence entre la lumière diffusée et la lumière excitatrice. Ce décalage correspond, en termes d'énergie, à la différence d'énergie entre les deux niveaux vibrationnels concernés par la transition.

La théorie de la diffusion Raman montre que le phénomène résulte du même type de transitions vibrationnelles et rotationnelles quantifiées que celles rencontrées en spectroscopie infrarouge. Les spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge pour une molécule donnée présentent donc de grandes analogies ; il y a cependant suffisamment de différences entre les types de vibrations actives en infrarouge et en Raman pour rendre les techniques complémentaires plutôt que compétitives. La spectroscopie Raman est un phénomène de diffusion lié à la variation de la polarisabilité de la molécule au cours de la transition. Seuls les modes vibrationnels qui peuvent modifier la polarisabilité de la molécule sont actifs en Raman. La spectroscopie infrarouge est un phénomène d'absorption lié à la variation du moment dipolaire de la molécule au cours de cette même transition.

Au niveau instrumental, la spectroscopie Raman prend l'avantage. En effet, contrairement à la spectroscopie infrarouge, la présence d'eau et l'utilisation de cellules en verre ne sont pas gênantes lors d'une analyse Raman. De plus, les échantillons peuvent être analysés sous n'importe quelle forme, sans être dilués ni altérés.

Par contre, la spectroscopie Raman est gênée par le phénomène de fluorescence qui peut avoir lieu lorsque le milieu étudié n'est pas parfaitement transparent. Le rayonnement incident excite alors un rayonnement de fluorescence qui est généralement beaucoup plus intense que l'effet Raman, au risque de le masquer. Cette difficulté peut être levée, en grande partie, par l'utilisation de sources d'excitation dans le proche infrarouge ou, dans certains cas, dans l'ultraviolet. Effectivement, l'effet Raman est indépendant de la longueur d'onde excitatrice, contrairement au phénomène de fluorescence.

Changer la longueur d'onde d'excitation peut également être intéressant pour augmenter le signal Raman car, dans certaines circonstances, l'effet Raman habituellement faible peut s'intensifier naturellement de manière importante. Ce phénomène se produit pour les molécules colorées lorsque la longueur d'onde de la radiation excitatrice est proche du maximum d'une bande d'absorption électronique. L'intensité initiale de la diffusion Raman en est alors multipliée d'un facteur de l'ordre de 10^2 à 10^6 .

L'expert et la spectroscopie Raman : une passion naissante

En ce début de XXI^e siècle, la spectroscopie Raman a connu un essor fulgurant. Elle le doit notamment aux nombreux progrès techniques réalisés dans le domaine des lasers, des filtres de réjection de la diffusion Rayleigh et de la conception de microspectromètres de haute résolution. Les appareillages modernes offrent de nombreuses possibilités d'évolutivité ou d'automatisation, à des coûts relativement acceptables. La criminalistique ne déroge pas à la règle, et notamment lorsqu'il s'agit de comparer la couleur de différents échantillons.

Effectivement, la couleur se retrouve partout. Il n'est donc pas rare d'observer des traces colorées sur une scène de crime, délit ou infraction. Ces traces peuvent être utilisées

pour lier un suspect à une scène de crime. C'est pourquoi l'expert se charge de caractériser au mieux la couleur de la trace. Son œil n'est dès lors pas suffisant et il doit recourir à des instruments spécialisés. À cet effet, la spectroscopie Raman est particulièrement intéressante car adaptée à l'étude des molécules colorées en fournissant une information moléculaire spécifique. Longtemps réservée aux initiés, elle ne figure pas encore dans les manuels de criminalistique mais commence à séduire divers laboratoires, notamment dans les domaines des drogues, des peintures et des fibres textiles où son caractère non destructif est particulièrement apprécié. Par conséquent, elle peut s'intégrer facilement à la séquence analytique d'échantillons aussi variés que des peintures, des fibres, des encres...

La spectroscopie Raman au service de la justice

L'utilité de la spectroscopie Raman dans la comparaison d'échantillons colorés est démontrée à travers les quelques exemples suivants.

Rien ne sert de partir...

En Belgique, le nombre d'accidents avec délit de fuite est en hausse, que ce soit pour les accidents mortels ou avec blessés. Lors de l'impact entre zones colorées de deux véhicules, ou entre un véhicule et un piéton, des traces de peinture sont transférées. Analyser ces traces et les comparer avec le véhicule d'un suspect permet d'appuyer ou non les déclarations d'un témoin ou encore d'orienter une enquête.

Lundi matin, une plainte est portée par le propriétaire d'une Jeep. Il a retrouvé son véhicule endommagé au niveau du pare-chocs avant gauche alors que celui-ci était correctement stationné sur l'accotement de plain-pied devant son garage. Le témoignage d'une voisine oriente l'enquête vers la recherche de propriétaires de quads de couleur bleue dans la région où l'accident a eu lieu.

L'enquête amène les policiers à inspecter minutieusement le quad d'un voisin en particulier. Ils constatent un renforcement au niveau du tube métallique extérieur du repose-pied droit, au creux duquel une trace de couleur vert foncé est visible. À première vue, cette trace pourrait correspondre à la peinture de la Jeep endommagée... Le magistrat demande à l'expert de comparer la trace de peinture prélevée sur le quad du suspect à un prélèvement de peinture de référence réalisé sur la Jeep, à l'endroit de l'impact.

Le spectre Raman de la trace verte retrouvée sur le quad correspond, après recherche dans une base de données Raman, au « Pigment Green 7 », pigment de type phthalocyanine dont certains atomes d'hydrogène sont substitués par des atomes de chlore (*figure 4*).

Le spectre Raman enregistré sur la référence de peinture qui provient de la Jeep ne correspond pas en tout point à celui de la trace suspecte (*figure 4*). Certains pics sont « dédoublés », comme celui à $1\,214\text{ cm}^{-1}$ ou celui à $1\,339\text{ cm}^{-1}$. Ce spectre Raman est compatible avec un autre type de pigment vert, le « Pigment Green 36 ». Celui-ci est également un dérivé de type phthalocyanine, substitué par des atomes de chlore et de brome.

En conclusion, bien que les échantillons paraissent identiques sous l'œil de l'observateur, une analyse chimique poussée des matières colorantes met en évidence l'utilisation de deux pigments différents pour obtenir le rendu de couleur. Ces deux pigments sont de la même famille, mais présentent

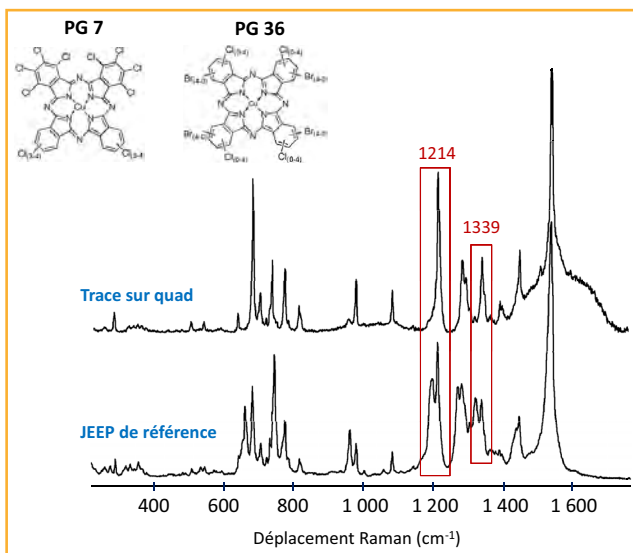


Figure 4 - Superposition des spectres Raman (laser 633 nm) de la trace de peinture verte retrouvée sur le quad et de la peinture de la Jeep accidentée.

Tous les pics du spectre Raman de la trace verte correspondent à ceux du spectre du Pigment Green 7. Des bandes Raman additionnelles sont mises en évidence dans la peinture de la Jeep et peuvent être expliquées par la présence du Pigment Green 36.

des caractéristiques structurales suffisamment différentes pour être différenciés par la spectroscopie Raman. Les résultats analytiques de cette expertise écartent la possibilité que la Jeep soit à l'origine de la peinture verte retrouvée au niveau de l'enfoncement sur le quad du suspect.

Quand les outils se mettent à parler

Lorsqu'un vol par effraction est commis, il n'est pas rare de retrouver des traces de peinture sur la vitre brisée ou sur le chambranle de la porte endommagée. Ces peintures proviennent de l'outil que le voleur a utilisé pour faciliter son intrusion (burin, marteau, pied-de-biche...).

Dans un village habituellement tranquille (village 1), trois vols sont commis en deux jours dans des habitations privées. Des traces de peinture orange sont observées sur les chambranles des fenêtres forcées par le cambrioleur. Quinze jours plus tard, le village voisin (village 2) est victime du même type de vol, mais le voleur, interrompu par les habitants qui entrent chez eux, laisse derrière lui le pied-de-biche utilisé pour entrer par effraction. Celui-ci est de couleur rouge-orange (figure 5).

La question posée par le procureur à ce propos est de savoir si un lien peut exister entre ce dernier cambriolage et les trois faits précédents.

Microscopiquement, les peintures retrouvées sur les lieux des trois cambriolages se différencient de la peinture du pied-de-biche (figure 5). Par contre, les trois traces de peinture semblent visuellement correspondre.

Des analyses chimiques plus poussées sont réalisées sur ces trois traces de peinture, dont notamment une analyse par spectroscopie Raman pour comparer les échantillons en termes de matières colorantes. Les spectres Raman enregistrés sur les trois morceaux de peinture sont identiques (figure 5). Pour étayer cette hypothèse, les analyses infrarouge montrent que la résine est aussi identique et les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) indiquent que la composition minérale est également identique.

Via les techniques utilisées et aux limites instrumentales près, les trois traces de peinture retrouvées sur les lieux des trois cambriolages sont analytiquement indiscernables. Par contre, le pied-de-biche retrouvé sur les lieux du dernier cambriolage peut être exclu comme source potentielle à l'origine des traces de peinture retrouvées dans les autres habitations cambriolées.

Pour ne pas perdre le fil...

Un couple de personnes âgées est retrouvé mort à son domicile. Les deux victimes ont été étranglées à l'aide d'un objet indéterminé et l'étranglement a causé une hémorragie nasale chez le mari. Le corps du mari est découvert face contre terre et des traces de sang sont observées sur le sol. Dans l'une de ces traces est saisi, partiellement ensanglanté, un amas de fils rouges.

L'état de propreté impeccable du sol de l'habitation et le caractère ensanglanté de la pièce à conviction encourage le juge d'instruction à considérer cet amas de fils rouges comme directement lié aux faits.

L'examen macroscopique de l'amas de fils montre qu'il est constitué de trois fils différents (n° 1, 2 et 3, figure 6), tous trois étant formés de deux brins torsadés. Les fibres textiles composant chacun de ces trois fils sont, sous observation au microscope optique en champ clair, des fibres synthétiques rouges de section transversale circulaire de 12,5 µm de diamètre.

L'analyse des fibres synthétiques rouges par spectroscopie Raman montre un profil spectral commun pour les fibres issues des fils n° 1 et 3, et un profil spectral différent pour les fibres issues du fil n° 2 (figure 7). Cependant, des groupes de pics Raman sont communs aux trois spectres. La combinaison des pics assignés à 860, 1 095, 1 290, 1 615 et 1 725 cm⁻¹ permet l'identification du polymère constituant ces fibres synthétiques comme étant le polyéthylène téréphtalate (PET). Les pics restants sont par conséquent attribuables au(x) colorant(s) utilisé(s) pour la teinture des fibres. L'analyse Raman révèle donc une teinture commune aux fils n° 1 et 3, mais différente pour le fil n° 2.

Suite à ces résultats, divers vêtements rouges sont saisis dans l'environnement de trois personnes suspectes. Toutes

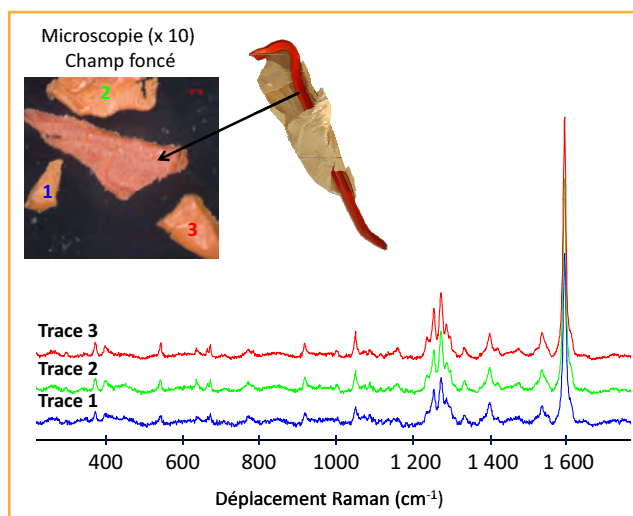


Figure 5 - La teinte de la peinture recouvrant le pied-de-biche trouvé dans le village 2 est différente de celle des trois traces de peinture observées dans le village 1. Les spectres Raman (laser 785 nm) de ces trois traces sont identiques. Celles-ci sont analytiquement indiscernables.

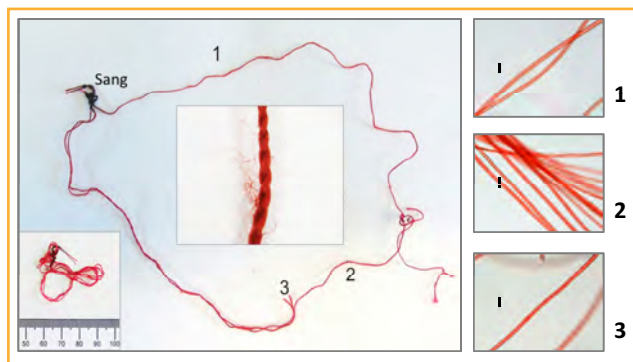


Figure 6 - Photographies de l'amas de fils rouges retrouvé sur la scène de crime (insert coin inférieur gauche), des trois fils n° 1, 2 et 3 constituant cet amas (photo générale) et zoom sur la structure des fils (insert central).

Chacun des fils est formé de deux brins torsadés. À droite, photographies des fibres textiles rouges composant respectivement les trois fils (grossissement 400 x, le repère métrique représente 25 μm).

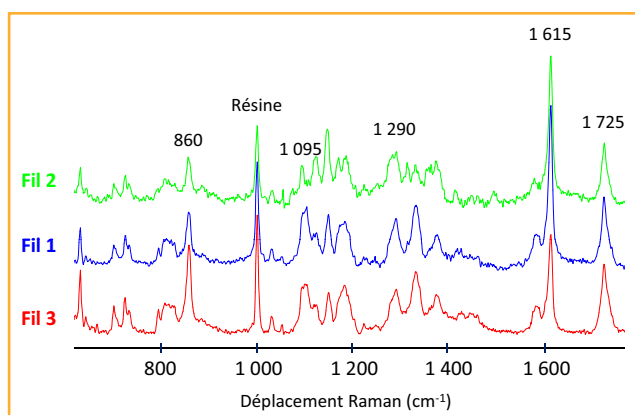


Figure 7 - Superposition des spectres Raman (laser 785 nm) mesurés sur les fibres synthétiques rouges issues respectivement des fils n° 1, 2 et 3.

Les spectres n° 1 et 3 correspondent entre eux alors que le spectre n° 2 présente des différences. Les pics Raman communs aux trois spectres sont assignés aux pics les plus intenses du spectre du polyéthylène téréphtalate (PET). Le pic à 1000 cm^{-1} provient de la résine de montage utilisée pour la préparation des échantillons de fibres et constitue un standard interne.

ces matières textiles sont composées de coton ou de fibres synthétiques autres que du PET. Toutefois, l'examen du polo rouge en coton d'une des personnes suspectes révèle la découpe des étiquettes initialement cousues à l'intérieur du col et du bord latéral sous le bras. Des fils de couture rouges subsistent encore à ces endroits, partiellement attachés au tissu du polo.

La morphologie de ces fils de couture et des fibres synthétiques rouges les composant est compatible avec les trois fils retrouvés sur la scène de crime. L'analyse Raman des fibres des fils de couture identifie, pour chacun d'entre eux, le PET comme polymère de la fibre, mais les pics Raman attribuables au(x) colorant(s) différencient les fibres provenant respectivement des fils de couture rouges du col de ceux du bord latéral. La comparaison des spectres Raman démontre que les fils n° 1 et 3 sont analytiquement indiscernables du fil de couture du col et que le fil n° 2 est lui indiscernable du fil de couture du bord latéral.

En conclusion, les analyses Raman démontrent une concordance des fils rouges retrouvés sur la scène de crime

avec deux types de fils de couture rouges constituant le polo de la personne suspecte. Dans le contexte des faits, ce polo rouge est la source la plus probable des fils retrouvés sur la scène de crime.

Un suspect disculpé par son imprimante

Mardi matin, le professeur Tournesol entre dans la salle des professeurs. Celui-ci découvre, collé sur son casier, une lettre de menace à son encontre. Désabusé, il porte plainte auprès de la police de son quartier. Il suspecte les parents respectifs de deux de ses élèves, parents dont il a reçu des menaces verbales la semaine précédente au cours de la réunion des parents d'élèves.

La lettre de menace a été rédigée à l'ordinateur puis imprimée. Aucune possibilité pour les policiers de réaliser une analyse graphologique dans ce cas. L'observation au microscope de la lettre met en évidence des gouttelettes de couleurs magenta, jaune et cyan (figure 8). Ces gouttelettes sont caractéristiques d'une impression par jet d'encre. Cette technologie consiste à projeter des gouttelettes d'encre depuis

Analyse des encres jet d'encre sur support papier par spectrométrie Raman

Afin d'obtenir le maximum d'indices dans le cas de documents papiers litigieux (lettres anonymes, faux...) imprimés en jet d'encre, il est nécessaire de rechercher les traces digitales, mais également utile de déterminer l'origine de l'encre et de l'imprimante utilisées. Procéder à ces études pose un réel problème que l'utilisation de la spectroscopie Raman peut permettre de résoudre. En effet, les traces digitales sont, en général, rapidement révélées par un traitement à la 1,2-indanedione et/ou à la ninhydrine (2,2-dihydroxy-1,3-indanedione), qui sont l'une et l'autre partiellement destructives. Par contre, l'analyse des encres, onéreuse et nécessitant appareillage et compétence technique, est centralisée et donc habituellement postérieure au relevé d'empreintes réalisées sur la scène de crime. Sur un papier dégradé, cette seconde analyse ne permet pas d'approcher tous les éléments qui peuvent s'avérer décisifs dans une enquête, comme le type d'imprimante et d'encre utilisés.

Le Département Documents de l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN) a étudié dans quelles conditions il est malgré tout possible d'obtenir des informations utiles à la découverte de la vérité. Cette étude préliminaire (effectuée sur quatre couleurs et avec deux imprimantes différentes) montre que lorsqu'un traitement préalable de recherche d'empreintes digitales a été réalisé à la ninhydrine, sur un document papier imprimé en jet d'encre couleur, l'analyse Raman avec les sources excitatrices 785 et 514 nm reste un outil utile pour mener des analyses comparatives d'encres jet d'encre. Toutefois, l'expert doit être conscient que le signal de la matière colorante peut être atténué et que deux pics supplémentaires peuvent apparaître à 650 et 800 cm^{-1} avec le laser à 514 nm.

Lorsqu'il s'agit d'un traitement préalable à l'indanedione, seul le laser à 785 nm est en mesure d'apporter des informations utiles. En effet, le laser à 514 nm entraîne une fluorescence du révélateur, menant à une saturation du capteur. Là aussi, l'expert doit être conscient d'une atténuation possible du signal de pics caractéristiques de certaines matières colorantes.

Cette approche, qui permet de gérer la recherche des deux types d'indices, dans l'ordre le plus pratique, mérite d'être validée et généralisée, avec divers modèles d'imprimantes et d'autres techniques d'impression.

Nadège Bousquière (IRCGN/UPMC), **Thibaud Fritz** (IRCGN) et **Franck Partouche** (IRCGN)

Les détails expérimentaux peuvent être obtenus auprès des auteurs (franck.partouche@gendarmerie.interieur.gouv.fr).

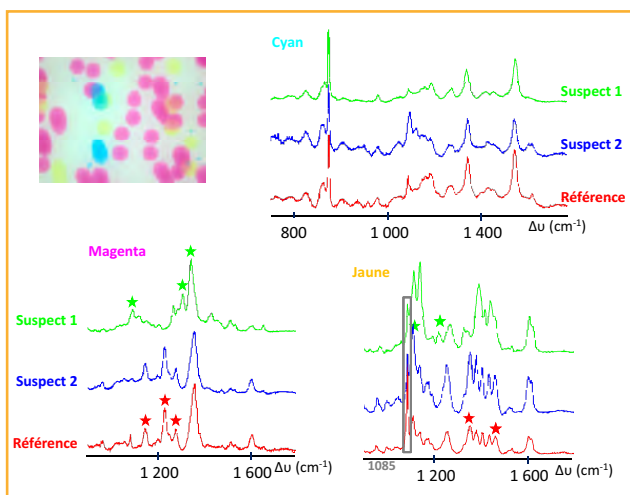


Figure 8 - Spectres Raman enregistrés à partir de gouttelettes respectivement cyan, magenta et jaune présentes sur les trois documents interrogés (lettre de menace, pages tests de l'imprimante du suspect 1 et de l'imprimante du suspect 2).

Tous les spectres sont enregistrés dans les mêmes conditions d'analyses avec le laser émettant à 785 nm. Les spectres des encres cyan sont indiscernables. Par contre, les spectres des encres magenta et jaune du document du suspect 1 présentent des différences par rapport aux spectres des encres correspondantes de la lettre de menace (les étoiles mettent en avant les pics différents). Les encres de l'imprimante du suspect 2 sont analytiquement indifférenciables des encres de la lettre de menace. La bande plus ou moins intense à 1085 cm^{-1} dans les spectres des encres jaunes correspond au CaCO_3 , composé caractéristique de la feuille de papier. La photo représente un agrandissement ($\times 500$) d'une zone imprimée de la lettre de menace. Les gouttelettes sont typiques d'une impression par jet d'encre.

une petite ouverture, appelée buse, sur la feuille de papier de façon à former une image. Les encres magenta, jaune et cyan sont les trois couleurs primaires des cartouches dont sont munies les imprimantes. Leur mélange, dans des proportions différentes, produisent toutes les autres couleurs.

Le microscope dont est muni le spectromètre Raman permet d'enregistrer un spectre spécifique de chacune des gouttelettes de couleur, soit trois spectres au total sur la lettre de menace. Le spectre enregistré est caractéristique du (des) colorant(s) ou pigment(s) utilisé(s) par le fabricant pour générer les différentes couleurs. Ceux-ci peuvent être différents selon la marque et/ou le modèle de la cartouche.

Suite aux perquisitions réalisées au domicile des deux suspects, des imprimantes jet d'encre sont saisies. Des pages tests, en couleurs, sont imprimées avec chacune des imprimantes. Les spectres Raman de chacune des couleurs sont enregistrés puis comparés à ceux obtenus sur la lettre de menace.

Les spectres Raman issus de la couleur cyan des imprimantes suspectes sont tous deux identiques au spectre de la référence. Il en est autrement des spectres des couleurs jaune et magenta. Dans ce cas, seule l'imprimante d'un des suspects est compatible avec les spectres enregistrés à partir de la lettre de menace (figure 8). La variante de colorants pouvant être utilisés pour produire les couleurs magenta et jaune est plus importante que dans le cas de la couleur cyan, cette dernière étant la moins discriminante des trois.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie Raman montrent que les encres issues de l'imprimante du suspect 2 sont

indiscernables, aux limites instrumentales près, des encres présentes sur la lettre de menace. Par contre, l'encre issue de l'imprimante du suspect 1 est, sur la base des matières colorantes, différente de l'encre présente sur la lettre.

Conclusion

Que ce soit pour comparer des traces de peinture après un accident de voiture, lier des cambriolages, comparer des fils laissés par un meurtrier sur sa victime ou analyser une lettre de menace, la spectroscopie Raman s'est montrée adaptée à chaque situation.

Bien qu'il s'agisse d'une analyse moléculaire, le spectre Raman n'est pas nécessairement le reflet de toutes les molécules présentes dans un échantillon complexe. La détection d'une molécule dépend de son caractère diffuseur Raman par rapport à celui d'autres molécules présentes à ses côtés, mais également d'une éventuelle résonance des autres molécules. Par conséquent, toute analyse comparative doit être validée par des techniques complémentaires telles que la microspectrophotométrie, la spectroscopie infrarouge ou l'analyse élémentaire par microscopie électronique à balayage (MEB).

Toutes les traces exploitées sont issues de produits fabriqués en masse qui constituent une importante source de matières de référence indiscernables, même avec les meilleures techniques analytiques. C'est pourquoi il est difficile d'attribuer la provenance de traces à un objet particulier sans exclure tout autre objet de même composition. Par conséquent, les résultats analytiques doivent être évalués en fonction du contexte des faits.

Références

- [1] Christie R.M., *Colour Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.
- [2] www.color-models-2.blogspot.com, rubrique « La couleur : les modèles colorimétriques » (T. Dambermont), consulté en mai 2011.
- [3] Raman C.V., Krishnan K.S., A new type of secondary radiation, *Nature*, 1928, 121, p. 501.
- [4] Gilbert B., *Chimie Analytique : Méthodes Physiques d'Analyse*, Éditions de l'Université de Liège, Année académique 2003-2004.



L. Heudt

Laetitia Heudt (auteur correspondant) est chercheur et expert judiciaire au Laboratoire Peinture, Verre et Encres de sécurité, et **Laurent Lepot**, expert judiciaire au Laboratoire Fibres et Textiles, au sein de la section Chimie analytique générale de l'Institut National de Criminalistique et de Criminologie (INCC) à Bruxelles*.



L. Lepot

L'INCC est sous l'autorité du Ministère belge de la justice mais constitue une institution publique indépendante, sollicitée par la magistrature pour réaliser des expertises scientifiques. Il a pour mission de couvrir un large éventail de domaines d'expertise et de gérer les banques de données nationales balistique et génétique. La recherche et le développement en matière criminalistique sont aussi une de ses attributions.

* Section Chimie analytique générale, Institut National de Criminalistique et de Criminologie (INCC), Chaussée de Vilvorde 100, B-1120 Bruxelles (Belgique). Courriel : laetitia.heudt@just.fgov.be <http://nicc.fgov.be>

La chromatographie gazeuse, une technique au service de l'enquête

Application aux incendies de grandes structures

Anne-Laure Marty et Emmanuel Foulon

- Résumé** Les feux de grandes structures (usines, ateliers, entrepôts...) font partie des scènes d'incendie les plus difficiles à traiter, en raison notamment de l'ampleur des dommages occasionnés. La méthodologie des enquêtes sur les incendies repose sur une démarche systématique. Des informations sur le site et le maximum de témoignages sont recueillis, puis les constatations techniques sont effectuées, conduisant à de premières hypothèses. Des prélèvements, réalisés en accord avec ces hypothèses, sont transmis au laboratoire où ils seront analysés. La présence de résidus de substances inflammables dans ces échantillons peut être mise en évidence par différentes techniques. Parmi celles-ci, la chromatographie en phase gazeuse, avec ces différentes techniques de piégeage et de détection, s'avère particulièrement adaptée. La concordance de l'enquête et des résultats d'analyses obtenus concourent à établir l'origine et la cause du feu.
- Mots-clés** **Criminalistique, investigation, incendie, chromatographie en phase gazeuse, analyse de débris, substance accélératrice de combustion, produits de pyrolyse.**
- Abstract** **Gas chromatography, a technical assistance to the investigation: cases of large structure fire**
Fires of large structures (factories, workshops, warehouses...) are among the most complex fire scenes to investigate, especially due to the extend of the damages. The basic methodology of such fire scene investigation relies on a systematic approach. Informations about the plant and all the witnesses interviews are collected. A technical inspection is then performed in order to establish preliminary hypothesis. Samples are collected to check the previous hypothesis and sent to the laboratory where different techniques can be used for their analysis. Among available techniques, gas chromatography owing to the different trapping and detection techniques appears to be an essential tool for the identification of flammable liquid residues. All these results allow to conclude to the origin and cause of the fire.
- Keywords** **Forensic science, fire investigation, gas chromatography, debris analysis, flammable liquid residues, pyrolysis products.**

Problématique de l'incendie de grandes structures (dépôt, atelier, grande surface...)

Le feu peut rayer de la carte économique des usines, des entrepôts de quelques milliers de m² de surface, occasionnant des dizaines de milliers d'euros de perte. D'après les statistiques portant sur les sinistres ayant causé de gros dégâts matériels (sinistres qui intéressent particulièrement les compagnies d'assurance), la part de causes indéterminées reste relativement élevée, parfois supérieure à 50 %. Le caractère généralement enclavé de certains sites et l'absence de témoins directs présents sur les lieux aux moments des faits concourent à ce pourcentage élevé. L'ampleur des destructions permet difficilement par le seul examen des lieux de localiser avec précision le ou les point(s) de départ du sinistre. La quasi-totalité de la structure du bâtiment est généralement effondrée. Les investigations amènent souvent à conclure à une seule zone de départ de feu comprenant un ou plusieurs

foyer(s) d'incendie. Il est généralement impossible de le (les) localiser précisément, compte tenu de l'uniformité des dégâts (voir *figure 1*).

Après recueil d'informations concernant l'établissement sinistré et examen approfondi des lieux par des personnes spécialisées, des prélèvements sont effectués afin de rechercher en laboratoire, par chromatographie en phase gazeuse, la présence éventuelle de substances inflammables.

Premières démarches de l'enquête

Une description précise du site, de son mode d'activité et de son fonctionnement est requise. Des renseignements généraux doivent être pris sur son environnement économique et social.

La surface des biens sinistrés et la structure du bâtiment sont décrites (types de matériaux, enceinte, toiture). Il convient de préciser le type d'activité (plate-forme de stockage, atelier de fabrication...) et la nature des stocks entreposés

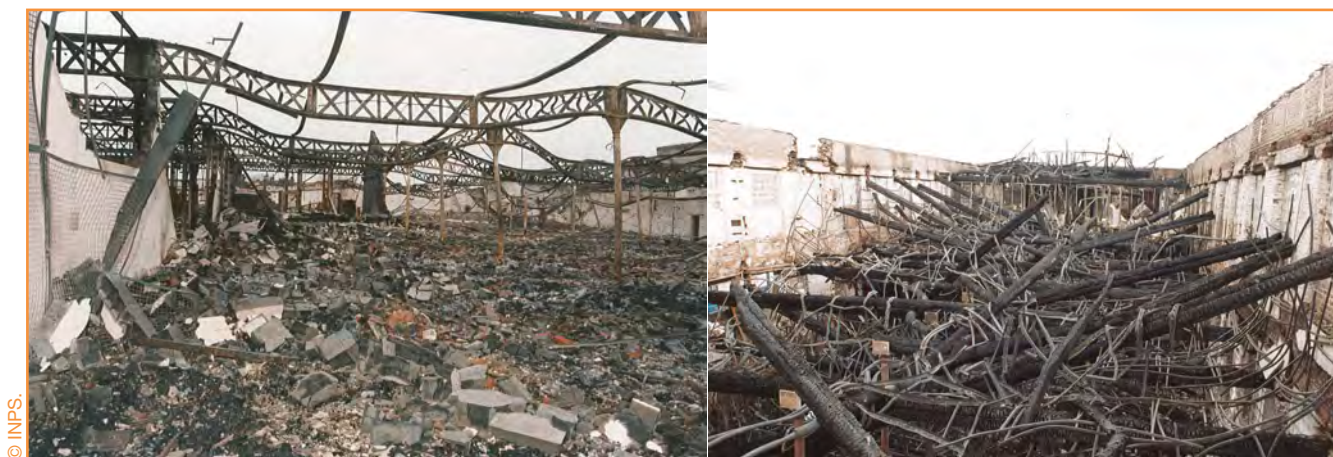


Figure 1 - Exemples de sites industriels sinistrés.

dans la zone sinistrée. Des informations sur l'état des installations électriques (liste du matériel censé rester sous tension), des ouvertures, des accès, du type d'alarme utilisé, d'éventuels capteurs de coupure électrique de courant, de sondes de température sont prises.

Dans la mesure du possible, des clichés des lieux avant les faits sont mis à disposition. Un plan général du site peut également être fourni.

Recueil des témoignages

L'investigateur se doit d'établir une liste de vérifications dans laquelle divers éléments d'informations doivent être reportés, tels que les informations sur la (ou les) victime(s), le(s) éventuel(s) suspect(s)... Il est nécessaire de prendre connaissance des témoignages des personnels travaillant sur le site sinistré, et plus particulièrement des personnes découvrant l'incendie. Il convient également de noter dans quelle direction les employés se sont dirigés pour échapper au sinistre. Ces premières observations permettront de localiser la zone où les premiers signes de l'incendie ont été perçus et d'établir dans quelle direction le feu s'est propagé. Il faudra s'enquérir des conditions météorologiques et notamment de l'influence du vent (force et orientation) sur le sens de propagation du feu.

Une description sommaire de l'intervention des services de secours est réalisée.

Si l'heure du départ de feu n'a pu être déterminé qu'approximativement à partir des premiers éléments du dossier transmis par les services d'enquête, l'ensemble des témoignages recueillis permettra de le préciser. Un tableau chronologique des événements sera dressé.

À partir de ces éléments, une zone de départ du feu et des premières hypothèses quant à l'origine peuvent être posées. Les éléments seront confrontés avec les constatations effectuées sur les lieux du sinistre.

Sécurisation du site

Avant toute intervention, les lieux doivent être sécurisés [1]. Il se peut que l'atmosphère sur le site soit irrespirable et ne permette pas d'effectuer de constatations. Les fumées dégagées peuvent atténuer la visibilité et disperser des produits toxiques (figure 2). Il est de ce fait parfois nécessaire de reporter l'intervention. Des prises de vues (au sol et aériennes) peuvent toutefois être effectuées.

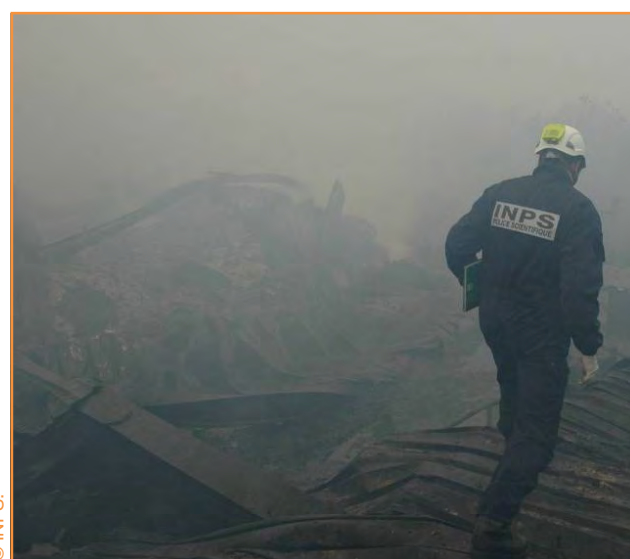


Figure 2 - Fumées persistantes.

Lorsque des dégâts importants touchent la structure des locaux incendiés, des opérations de sécurisation passant par des travaux de démolition doivent être entrepris afin de permettre aux personnels d'intervenir en toute sécurité. La recherche ultérieure d'éléments utiles à l'enquête après déblaiement des structures affaissées sur le sol dans une zone inaccessible pourra alors être effectuée.

Détermination du ou des foyer(s) de mise à feu [2-3]

Un foyer de mise à feu correspond physiquement au lieu d'éclosion du feu. La multiplicité de ces foyers peut constituer la preuve du caractère volontaire de l'incendie dans la mesure où il est établi qu'il s'agit bien de foyers distincts.

Pour que deux foyers soient indépendants, il faut qu'ils soient physiquement distincts l'un de l'autre, c'est-à-dire qu'une zone non brûlée les sépare, et avoir vérifié que le second foyer ne peut pas être une conséquence du premier par diverses modes de propagation tels que :

- la convection : transfert de chaleur par l'intermédiaire d'un transfert de matière (gaz chauds), ce transfert s'effectuant généralement de manière verticale ;
- la conduction : propagation de la chaleur à l'intérieur d'un solide (par exemple au moyen d'une tige ou d'une charpente métallique) ;

- le rayonnement thermique : dû à la température des corps, il se fait à leur surface (à titre d'exemple, dans le cas de l'incendie d'un dépôt de bus où les véhicules sont stationnés côte à côte, le feu se propageant de véhicule en véhicule) ;
- la projection de débris enflammés.

La méthodologie en matière d'investigation incendie repose sur une approche systématique et une attention au moindre détail. Dans un premier temps, un examen général de l'état des lieux du sinistre et de destruction des structures doit être réalisé. Cet examen doit être confronté avec les observations des sapeurs pompiers primo-intervenants. Le cheminement du feu va en effet également dépendre des conditions de l'intervention des services de secours : la préservation de la zone de stockage de combustibles, des conditions météorologiques, l'accessibilité des lieux... Il se peut que priorité ait été donnée à la sauvegarde d'une petite partie de l'entreprise, telle que les réserves de combustibles ou de comburants. Il est important de recueillir auprès de ces services les éventuelles traces d'effraction constatées.

Dans un second temps, un examen minutieux des lieux est réalisé. Il est indispensable d'établir le schéma de propagation du feu. Ainsi sur le site, l'état de destruction des ouvrants est constaté, permettant de déterminer s'ils étaient ouverts ou fermés durant l'incendie. Les zones présentant des degrés de destruction plus ou moins importants sont identifiées : elles doivent être listées, référencées, l'une de ces zones pouvant correspondre à un foyer de mise à feu. Il faudra toujours avoir à l'esprit que la présence de matériaux combustibles peut provoquer très rapidement un embrasement.

Dans certains cas, des matériaux stockés dans la zone du foyer de l'incendie pourront être utilisés au laboratoire afin d'effectuer un test d'inflammabilité avec ou sans ajout de substance accélératrice de combustion. Pour ce faire, il est nécessaire de réaliser ces tests en utilisant des matériaux de nature et de conditionnement le plus proche possible de ceux présents sur le site au moment des faits. Ces tests permettront d'évaluer la durée nécessaire à leur embrasement.

Dans d'autres cas, l'hypothèse d'un départ de feu au niveau de l'installation électrique fixe (fils, câbles, tableaux et boîtiers de dérivation) doit être envisagée. Le plus souvent, les incendies d'installations électriques ont pour origine les tableaux et coffrets (courts-circuits...). Il faudra aussi vérifier l'état d'alimentation des armoires électriques et la présence à proximité de matières combustibles à partir desquelles le feu pourrait se propager. Il faut envisager également l'hypothèse d'un départ de feu au niveau d'un récepteur électrique (radiateur...).

Quoiqu'il en soit, des prélèvements doivent être effectués au niveau de la zone « origine » mise en évidence afin de vérifier, en laboratoire, la présence éventuelle de substances accélératrices de combustion. Une première recherche indicative de ces substances peut être effectuée sur le site au moyen d'un détecteur portatif, associée ou non à un chien spécialement dressé dans la recherche de substances inflammables.

Développer une première hypothèse

L'examen des lieux du sinistre permet donc de délimiter plusieurs zones présentant des degrés de destruction plus ou moins importants, qui sont listées et référencées.

Il convient ensuite d'examiner une à une les causes possibles : la cause naturelle – se renseigner alors sur un éventuel épisode orageux susceptible d'être la cause du sinistre –, la cause accidentelle, la cause criminelle.

Après avoir émis différentes hypothèses, l'expert procède alors par élimination des hypothèses envisagées afin de proposer un scénario plausible. Cette démarche ne sera validée que si aucune autre hypothèse n'a été omise au départ.

À titre d'exemple, prenons le cas où, après la mise en évidence d'un premier foyer, une deuxième zone intensément détruite (de stockage par exemple) est observée. Les hypothèses suivantes peuvent alors être avancées :

- soit cette zone correspond à un foyer secondaire résultant d'une propagation du sinistre depuis la zone principale de destruction par convection (gaz chaud), conduction (structures métalliques) ou projection de débris enflammés. La destruction intense des stocks peut résulter de la nature particulièrement combustible de leur conditionnement, composé par exemple de cartons et de palettes. Ainsi, compte tenu de ces éléments et de l'audition d'employés, l'hypothèse d'un foyer secondaire dû à la progression depuis la zone principale de destruction sera la plus vraisemblable ;
- soit elle correspond à un second foyer d'incendie compte tenu de la nette différence entre l'état des stocks à cet endroit (détruits) et celui d'autres produits ou installations placés à proximité (pratiquement intacts). La mise en évidence de deux foyers distincts permet de conclure à une origine volontaire.

La cause accidentelle

L'hypothèse de la négligence humaine de type feu couvant, telle une cigarette mal éteinte, est souvent difficile à écarter. Mais pour avoir lieu, un environnement très spécifique s'avère nécessaire. Un mégot ne peut être une source d'inflammation efficace que pour un gaz avec un combustible hautement inflammable (vapeur d'accélérateur...) ou un solide finement divisé (papiers froissés, paille, copeaux, tissus par exemple) dans un réceptacle tel qu'une corbeille, une poubelle, une literie ou un sac. Sans quoi, la déperdition calorifique est trop importante pour qu'il y ait inflammation vive. En supposant qu'un mégot ait pu tomber dans une corbeille contenant des papiers, il est nécessaire que cette dernière se situe à proximité de stocks de matières combustibles pour que ceux-ci prennent feu à leur tour.

Par ailleurs, dans l'hypothèse d'un départ de feu au niveau de l'installation électrique, cette dernière peut être bien évidemment exclue si l'entrepôt à l'origine de l'incendie n'était pas alimenté. La destruction localisée des tableaux électriques peut être la conséquence de la progression du sinistre par fusion des câbles sous l'action de la chaleur. La destruction totale d'installations électriques rend souvent difficile leur exploitation.

De plus, il faudra tenir compte que dans la zone de foyer suspectée, des machines sujettes à l'échauffement mécanique pouvaient être présentes. De même, des travaux par points chauds (soudure) ont pu être réalisés précédemment. Il convient de se rapprocher d'un expert en électricité ou du domaine industriel concerné pour l'examen des installations et des matériels.

La cause criminelle

L'hypothèse volontaire (généralement un foyer au niveau des zones de stockage) est principalement envisagée à partir du moment où toutes les autres sont écartées. En effet, un départ de feu dans un espace de stockage est d'une probabilité d'occurrence très faible, surtout en période de faible activité.

Concernant les motivations, dans le cas d'un incendie criminel, elles peuvent être diverses : profit – fraude à l'assurance,

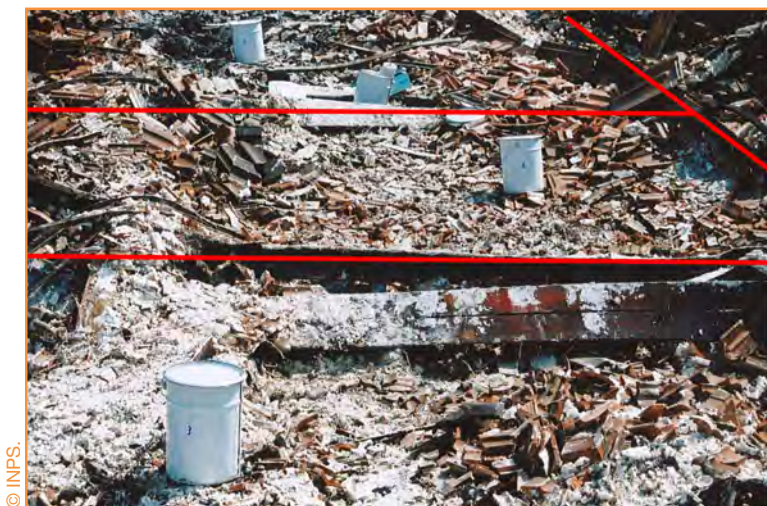


Figure 3 - Prélèvements par quadrillage de zone.

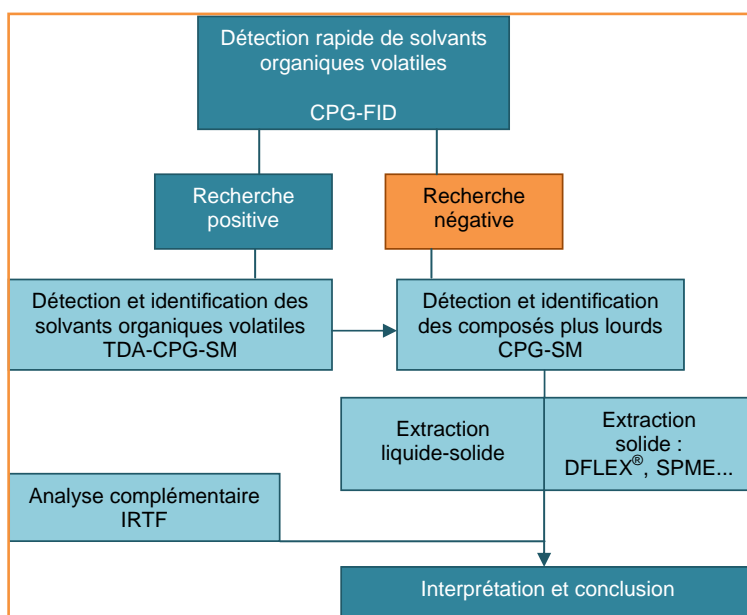


Figure 4 - Protocole d'analyses.

fraude économique (élimination de la concurrence) –, conflit social, dégradation gratuite, couverture d'une autre infraction (vol, crime...).

Plusieurs signes de malveillance peuvent être mis au jour : présence d'indices manifestes d'intrusion dans les locaux, traces de vandalisme, vol de matériel, découverte suspecte de cadavres... Une origine volontaire pourra alors sembler la cause la plus probable, avec ou sans utilisation de substances accélératrices de combustion, cette origine pouvant être confortée par la mise en évidence de telles substances.

Prélèvements pour la recherche de substances accélératrices de combustion

Si le foyer est clairement identifié, le prélèvement est effectué au niveau de ce dernier. Dans le cas contraire, il convient de procéder à un quadrillage régulier de l'espace supposé correspondre à la zone de départ de feu et d'effectuer dans chaque cadre délimité une multitude de points de prélèvements correspondant, au final, à un échantillon donné [3]. Il y a donc autant d'échantillons que de mailles du quadrillage (figure 3).

Il convient d'identifier et de référencer minutieusement chaque prélèvement réalisé. Les renseignements doivent être pris sur la présence éventuelle de produits inflammables dans la zone de prélèvement. Les prélèvements sont ensuite placés sous scellés, puis transmis au laboratoire.

Analyses au laboratoire

Le travail en laboratoire consiste en la recherche et l'identification de substances inflammables : solvants organiques oxygénés ou hydrocarbures (essence, gasoil, white-spirit...). Ces derniers sont des mélanges complexes pouvant contenir des centaines de composés organiques de concentrations différentes.

La majorité de ces substances peuvent s'enflammer en présence de l'oxygène de l'air et d'une source d'énergie et peuvent être utilisées comme accélérateur de combustion.

Ces substances sont non thermolabiles, elles ne sont donc pas modifiées ni détruites lorsqu'elles sont soumises à une certaine température. La chromatographie en phase gazeuse (CG ou CPG) couplée à un détecteur à ionisation de flamme (DIF) ou à un spectromètre de masse (SM) permet de les analyser. En effet, la chromatographie est utilisée pour séparer les constituants d'un mélange susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans qu'ils se décomposent.

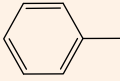
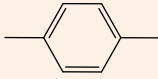
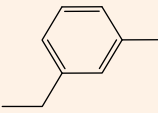
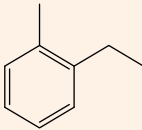
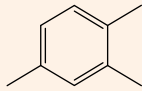
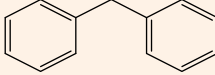
L'analyse de résidus de substances inflammables provenant de débris d'incendie s'appuie sur la norme ASTM E1618-11 [4]. Chaque prélèvement sera soumis à des analyses dans un ordre bien établi afin de détecter la présence de substances inflammables sans risque de perte des substances les plus volatiles (figure 4). À chaque série d'analyses, un échantillon témoin, représentatif d'hydrocarbures de volatilités différentes, est analysé afin de s'assurer que les méthodes d'analyse permettent de détecter à la fois des molécules peu volatiles à très volatiles. L'utilisation d'une solution standard comprenant un mélange de treize composés est préconisée (voir tableau).

Détection et identification des solvants organiques oxygénés

Tout d'abord, une analyse permettant la mise en évidence des solvants organiques oxygénés est réalisée par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (CPG-DIF) : les prélèvements se trouvant dans des récipients hermétiques sont chauffés à 85 °C pendant 30 minutes.

L'identification préliminaire des composés présents dans l'échantillon se fait par une analyse comparative de substances inflammables témoins (acétone, alcool à brûler, méthanol, éthanol, isopropanol et propanol). Elle sera confirmée par une analyse fondée sur l'utilisation de la méthode de l'espace de tête dynamique.

L'espace de tête est une méthode fondée sur la volatilité des composés. La méthode de l'espace de tête dynamique est basée sur la désorption thermique des composés « piégés ». Après chauffage, les composés sous forme gazeuse sont « piégés » sur une cartouche renfermant du TENAX® (un polymère qui a la propriété de « piéger » un très grand nombre de composés organiques), puis désorbés thermiquement. L'analyse est alors réalisée par CPG-SM couplée à un thermodésorbiteur automatique (TDA-CPG-SM).

Listing des treize composés recherchés et de l'étalon interne.				
Nom	Température d'ébullition	Formule brute	Structure	Ions caractéristiques (m/z) pour l'analyse de masse
n-hexane	68,7 °C	C ₆ H ₁₄	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃	43, 57, 71
toluène	110,6 °C	C ₇ H ₈		91
n-octane	125,6 °C	C ₈ H ₁₈	CH ₃ -(CH ₂) ₆ -CH ₃	43, 57, 71, 85
p-xylène	138,3 °C	C ₈ H ₁₀		91, 106
m-éthyltoluène	161,3 °C	C ₉ H ₁₂		105, 120
o-éthyltoluène	165,2 °C	C ₉ H ₁₂		105, 120
1,2,4-triméthylbenzène	169,3 °C	C ₉ H ₁₂		105, 120
n-décane	174,1 °C	C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CH ₃	43, 57, 71, 85
n-dodécane	216,3 °C	C ₁₂ H ₂₆	CH ₃ -(CH ₂) ₁₀ -CH ₃	43, 57, 71, 85
n-tétradécane	253,5 °C	C ₁₄ H ₃₀	CH ₃ -(CH ₂) ₁₂ -CH ₃	43, 57, 71, 85
n-hexadécane	286,8 °C	C ₁₆ H ₃₄	CH ₃ -(CH ₂) ₁₄ -CH ₃	43, 57, 71, 85
n-octadécane	316,3 °C	C ₁₈ H ₃₈	CH ₃ -(CH ₂) ₁₆ -CH ₃	43, 57, 71, 85
n-eicosane	343,0 °C	C ₂₀ H ₄₂	CH ₃ -(CH ₂) ₁₈ -CH ₃	43, 57, 71, 85
diphénylméthane (étalon interne)	265,0 °C	C ₁₃ H ₁₂		152, 167

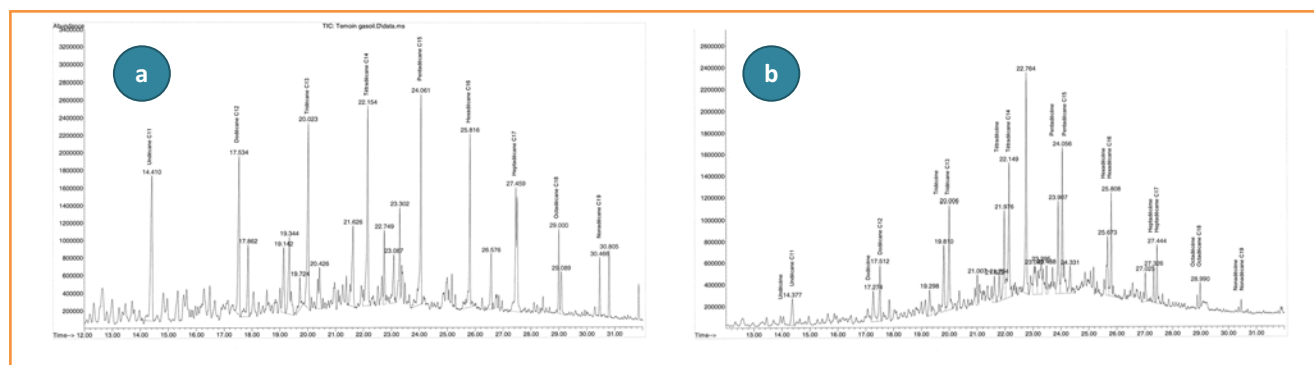


Figure 5 - Chromatogramme a) d'un gasoil ; b) d'une pyrolyse de polyéthylène.

Suite à l'analyse par TDA-CPG-SM ou directement après la détection de solvants organiques volatiles par CPG-DIF, si la recherche s'est révélée négative, une analyse complémentaire des hydrocarbures est mise en œuvre par CPG-SM.

Identification des hydrocarbures

Cette méthode est utilisée pour la recherche de traces d'hydrocarbures (essence pour automobile, white-spirit, pétrole pour feu, gasoil...). Plusieurs techniques peuvent être employées : extraction liquide-solide, SPME (« solid phase micro extraction »), DFLEX® (petite bande fine, rectangulaire,

de charbon actif qui a la propriété de « piéger » un très grand nombre de composés organiques, dont quasiment tous les constituants des substances inflammables courantes).

Les analyses terminées, il reste un important travail d'interprétation. Les substances recherchées sont composées de nombreuses molécules pouvant aussi se retrouver dans certaines matières ou dans les produits de pyrolyse de matériaux rencontrés de manière courante dans les habitats ou les bâtiments industriels (mobilier, emballage, tissus...). Le rôle de l'analyste pour l'interprétation est donc primordial. À titre d'exemple, un gasoil pour automobile est constitué d'une coupe d'alcane linéaires majoritaire en C₁₄ ou C₁₅ (figure 5a) ;

une coupe de pyrolyse de polyéthylène [5] (matière plastique très fréquemment utilisée) peut présenter le même profil. Cependant, chaque alcane sera précédé de son alcène correspondant (figure 5b).

Des analyses complémentaires telles que l'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) peuvent être réalisées lorsque cela s'avère nécessaire pour identifier les matériaux présents dans le prélèvement.

Interprétation et conclusions

Dans le cas d'incendie de grande structure, une mise à feu volontaire apparaît bien souvent au niveau des stockages de marchandises conditionnées dans des cartons, des cagettes, des emballages sur des palettes de bois... Ces derniers constituent des emplacements de choix, en matière de mise à feu volontaire, compte tenu de leur inflammabilité.

La mise en évidence, par l'analyse chromatographique des prélèvements, d'un déversement de substances accélératrices de combustion accrédite la thèse d'un acte volontaire.

De manière générale sur ce type de scène, l'ensemble des informations recueillies et les indices matériels relatifs aux traces laissées ne permettent pas toujours de démontrer sur un plan technique que la seule cause possible soit l'incendie volontaire, mais permettent en général d'éliminer plusieurs hypothèses.

Toutefois, la synthèse de l'ensemble des informations transmises par les différents acteurs ainsi que le recours à l'investigation scientifique et aux analyses par les différentes

techniques de chromatographie concourent à la résolution de ce qui constitue l'une des scènes d'incendies les plus difficiles à traiter.

Références

- [1] *Practical Guide for First Responder to Fire Scene, European Network of Forensic Science Institutes (ENFSI), Fire and Explosions Investigation Working Group (F&EIWG), 2008.*
- [2] *Guide for Fire and Explosion Investigations, National Fire Protection Association (NFPA 921), 2008.*
- [3] Guirronet A., Soto T., Pieropan F., Rey-Vidotto V., De Meo P., Pousse G., Sroka A., INPS Lille, Lyon, Marseille et Toulouse, LCPP Paris, *Manuel interne de recherche des causes d'un incendie, 2007.*
- [4] *Standard test method for ignitable liquid residues in extracts from fires debris samples by gas chromatography-mass spectrometry, American Society for Testing and Materials (ASTM E1618-11), 2011.*
- [5] Stauffer E., Sources of interference in fire debris analysis, *Fire Investigation*, Chap. 7, N. Nic Daoid (ed), CRC Press, 2004.



A.-L. Marty

Anne-Laure Marty (auteur correspondant) est adjointe au chef de Section Incendies-Explosions et **Emmanuel Foulon**, chef de Section Incendies-Explosions au Laboratoire de Police Scientifique de Lille*.



E. Foulon

* INPS, Laboratoire de Police scientifique de Lille, Section Incendies-Explosions, 7 boulevard Vauban, CS 80007, F-59041 Lille Cedex. Courriels : anne-laure.marty@interieur.gouv.fr emmanuel.foulon@interieur.gouv.fr

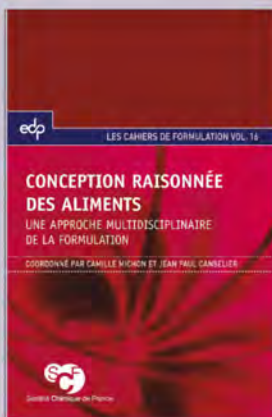
Conception raisonnée des aliments

Une approche multidisciplinaire de la formulation

Coord. par C. Michon et J.-P. Canselier

Ce 16^e volume des Cahiers de Formulation rassemble douze des interventions effectuées lors des 14^e Journées de Formulation, organisées à Paris par la Société Chimique de France.

Dans le présent volume, les avancées et spécificités de la conception raisonnée des produits dans le domaine alimentaire sont présentées, tout en s'attachant à montrer les transferts possibles de ces approches vers les autres secteurs (chimie, cosmétique...). Au début de l'ouvrage, le lecteur est résolument



placé dans une logique de formulation très spécifique aux aliments, avec la présentation des outils de la gastronomie moléculaire, leurs atouts en innovation et le lien possible avec les approches culinaires. Les sept chapitres de la première partie abordent les enjeux et les méthodologies possibles pour une démarche de formulation. Elle s'insère complètement dans le cycle de vie d'un aliment et tient compte de la diversité des consommateurs et de leurs attentes en termes de prix, d'apport nutritionnel, de plaisir, d'usage... La deuxième partie de ce volume s'attache, à travers des exemples d'études menées en lien avec des applications, à illustrer la force des approches multi-échelles intégrant les aspects produit/procédé.

Collection Cahiers de Formulation
978-2-7598-0756-7 / 174 pages / 43 €
Éditeur EDP Sciences - www.edpsciences.org
Boutique en ligne : www.edition-sciences.com



BON DE COMMANDE
à renvoyer à :
EDP Sciences
17, avenue du Hoggar - BP 112
91944 Les Ulis Cedex A
www.edition-sciences.com

Nom / Prénom :
Adresse :
Tel. :
Code Postal : Ville :
Pays :

Titre	Prix	Quantité	Total
Conception raisonnée des aliments	43 €	x	= €
	Frais de port *		
	France	+ 4.5 €	
	Europe	+ 8.5 €	= €
	Reste du monde	+ 15 €	
AC-juin13		TOTAL GENERAL	= €

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 : / /

Date : / /

Signature :

CCV (3 derniers chiffres au dos de la carte) : [][][]

Investigations et analyses chimiques sur les incendies

Un sujet d'actualité qui s'enflamme

Guillaume Cognon, Audrey Junker, Thierry Ducellier, Christophe Remillon, Christophe Briffa et Nicolas Haraczaj

Résumé « L'incendie est-il d'origine criminelle ? » C'est à cette question que doivent répondre les enquêteurs confrontés à un site incendié. La recherche de l'origine et des causes d'un incendie passe par l'examen des traces au cours de l'investigation, puis par la recherche et l'identification au laboratoire de produits accélérants. Ces deux axes font l'objet d'une constante évolution au sein de la Gendarmerie nationale : tout d'abord sur le terrain par l'utilisation de chiens spécialisés dans la détection de produits accélérateurs d'incendies, puis au sein des laboratoires de l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN) par le développement de techniques analytiques novatrices encore peu utilisées en criminalistique (GCxGC-MS et analyse détaillée de coupes pétrolières à l'aide du logiciel Carburane®) et par l'optimisation de méthodes existantes dans le traitement particulier des échantillons de cadavres. Au-delà de l'aspect technique, la lutte contre les incendiaires demande une connaissance non seulement des produits inflammables potentiellement utilisés, mais également une compréhension des supports sur lesquels ils sont déversés. En conséquence, l'augmentation des informations collectées et leur complexité d'interprétation requièrent le développement d'outils statistiques.

Mots-clés **Produits accélérants, investigation incendie, matrices interférentes, chiens incendie, Carburane®, GCxGC, traitement statistique, criminalistique.**

Abstract **Fire investigations and chemical analysis: a burning topic**
 "Is this fire criminal?" Investigators have to answer to these situations using helpful field and laboratory tools recently developed. Arson dogs are used in combination to investigators on fire scenes to increase fire debris quality and sampling. Laboratory innovative techniques such as comprehensive GC or detailed hydrocarbons families analysis using Carburane® software are performed. Improvements on sampling preparation (clean up) on burned corpses specimens are also suitable to efficient results interpretation. A good knowledge in petroleum products and interfering matrixes is also necessary, with the use of a reference database continuously updated. The huge quantity of processed data requires now appropriate statistical treatments in order to give reliable results and conclusions.

Keywords **Flammable liquids, fire investigation, arson dogs, interfering matrixes, Carburane®, comprehensive GC, statistical process, forensic science.**

Plus de 310 000 incendies ont été comptabilisés en France par les services de secours sur l'année 2011 (soit environ un incendie déclaré chaque minute et demi). Ces chiffres éloquent traduisent un réel besoin sécuritaire, car leurs conséquences ne se résument pas qu'à des dégâts matériels souvent très importants, mais conduisent aussi à des blessures corporelles, voire au décès de victimes. Les feux volontaires, délictuels ou criminels, font également aujourd'hui partie des infractions les plus fréquemment commises, et obligent les forces de l'ordre à une perpétuelle recherche d'amélioration de leurs techniques de lutte, sur tous les fronts.

Lorsqu'un feu survient dans des circonstances suspectes, l'enquête judiciaire, dans sa définition la plus large, doit inclure les investigations réalisées sur site par des spécialistes de scène de crime tels les techniciens en investigations criminelles (TIC) de la Gendarmerie nationale. Ils effectuent si nécessaire, et aux endroits jugés pertinents, des prélèvements strictement contrôlés [1-2].

Les investigations vont se poursuivre au sein de laboratoires spécialisés et accrédités tels que l'Institut de Recherche

Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN) à Rosny-sous-Bois (93). Examens techniques, analyses chimiques et interprétations opérés par les spécialistes en incendie, associés au travail des enquêteurs territoriaux ou d'unités de recherche, concourent à la résolution d'affaires en déterminant l'origine et la cause du sinistre, et notamment son intentionnalité.

A contrario de certaines disciplines liées à la biométrie ou à l'ADN, ou plus récemment avec l'émergence des marqueurs chimiques, l'identification au laboratoire de produits pétroliers ne désigne pas directement un auteur, en l'occurrence l'utilisateur du produit de question mis en évidence. Tous les coups sont donc permis dans cette discipline pour lier, même partiellement, un fait à son auteur.

La recherche et l'identification de produits inflammables ayant permis d'initier l'incendie ou facilité sa propagation (on parle alors d'accélérateur) est une des premières tâches analytiques assignées au laboratoire. Bien que cruciale, elle n'est pas toujours suffisante pour conclure de façon formelle sur la cause du sinistre [3] (voir encadré 1). Une des clés dans

Encadré 1**Interprétation et produit accélérant**

Un produit accélérant se définit comme tout matériau utilisé pour initier ou faciliter le développement d'un incendie. Les plus courants sont des liquides combustibles ou inflammables (alcools, essences, diluants, solvants...). La notion d'accélérateur tient donc davantage à son utilisation qu'à sa structure chimique. La mise en évidence d'un produit inflammable dans des prélèvements ne peut constituer la preuve d'une origine criminelle que lorsque la présence du produit en question est inexplicable sur les lieux. En effet, l'identification d'un produit accélérant dans des résidus d'incendie n'est pas toujours suffisante pour conclure à une origine volontaire, et inversement, l'absence de produit accélérant ne doit pas d'emblée exclure l'origine criminelle (les prélèvements n'auront pas été réalisés au bon endroit, le produit utilisé a complètement brûlé ou est masqué par d'autres hydrocarbures...).

cette étape consiste à connaître les profils chromatographiques caractéristiques de chaque produit inflammable, et si possible des matériaux courants qui peuvent être rencontrés sur des scènes incendiées.

Pour répondre à ce besoin, une collection de produits inflammables de référence comptant près de 800 échantillons est spécifiquement développée au laboratoire. Régulièrement incriminée par les nouveaux produits commerciaux disponibles, c'est un outil indispensable pour les personnels dans leur travail d'interprétation.

Accélérateur et stratégie analytique : les esprits chauffent

La stratégie analytique générique utilisée au laboratoire comporte deux étapes principales qui couvrent l'ensemble du « spectre » des produits inflammables potentiellement utilisés par un incendiaire. Développée à partir de standards américains [4-5], elle utilise des méthodes d'essais qualitatives (la quantification d'un accélérant dans un résidu d'incendie n'a aucun sens) s'appuyant sur la chromatographie gazeuse associée à divers détecteurs (FID, NCD, MS...) et accréditées par le Comité Français d'Accréditation [6]. Une recherche d'hydrocarbures dits légers (extraction par espace de tête puis analyse des composés organiques volatils jusqu'à C₁₆ – du méthanol au kérosène) précède la mise en évidence d'hydrocarbures lourds (extraction par solvant puis analyse des composés organiques semi et non volatils de C₁₂ à C₄₀ – des gazoles aux huiles).

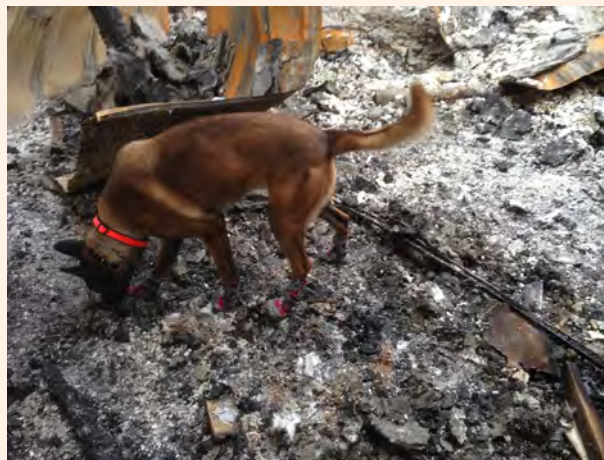
Cette stratégie permet de répondre à la plupart des cas rencontrés mais est rarement optimale à ce stade en cas d'importants interférents matriciels.

En effet, la difficulté majeure à laquelle tout spécialiste incendie de laboratoire est confronté lors de l'interprétation des résultats analytiques est l'interférence de composés issus des supports des prélèvements reçus [7]. Par nature très variés et dégradés, ils peuvent être constitués de matières inorganiques (béton, aluminium, verre...) ou organiques (bois, carton, papier...). Le problème se pose particulièrement lorsque les matériaux présents contiennent des matrices biologiques (nous les aborderons plus tard) ou sont issus de l'industrie pétrochimique. Les matières synthétiques/plastiques, omniprésentes dans notre vie quotidienne, sont formées de nombreux composés qui entrent également dans la formulation de nos produits inflammables cibles, tels que le supercarburant ou le gazole.

Améliorer la qualité des prélèvements sur site, diminuer ou supprimer l'influence des interférents, améliorer l'identification et la comparaison de produits accélérants au laboratoire, constituent les défis majeurs pour accroître la pertinence des réponses données aux enquêteurs. Cet article propose donc les voies envisagées pour chaque problématique posée.

Le meilleur ami de l'investigateur

Sur le terrain, des équipes cynophiles spécialisées en recherche de produits accélérants ont été mises en place. Permettant d'effectuer des « screening » sur des surfaces importantes, soit de mieux cibler pour mieux prélever, ils font désormais partie du paysage d'investigation en matière d'incendie (voir encadré 2). N'ayant pas encore la capacité à

Encadré 2**Les chiens « incendie »**

« Fidji », chien incendie lors de ses recherches de produit inflammable sur un site incendié.

Les démarches d'investigation nécessitent du personnel, du temps, et selon le type de site incendié dans lequel les constatations sont effectuées, du matériel de détection spécifique, pas toujours disponible immédiatement. Par ailleurs, les techniciens peuvent être confrontés à des configurations particulières de lieux sinistrés qui ne leur permettent pas de pouvoir évoluer aisément et en toute sécurité.

C'est pour répondre à ces contraintes que sont déployés des chiens « incendie ». Ces chiens sont capables d'évoluer dans des lieux très hostiles (enchevêtrement de poutres...) et/ou très étendus (entrepôts, forêts...). Ils sont en mesure de couvrir la surface d'un demi terrain de football en une trentaine de minutes, d'où un gain de temps considérable puisque dans certaines conditions, il n'est plus nécessaire de déblayer la zone pour procéder à la recherche des zones de départ de feu.

Les États-Unis ont été les premiers à entraîner des chiens de recherche d'accélérateurs d'incendie dans les années 1980, afin qu'ils soient capables de flairer des traces résiduelles de ces produits chimiques.

En France, des chiens sont instruits au Centre National d'Instruction Cynophile de la Gendarmerie à Gramat (Lot) depuis 2002. Ils sont formés à la détection de sept produits accélérants commerciaux (alcool à brûler, acétone, white-spirit, essence de térébenthine, supercarburant, gazole et fioul domestique), produits les plus couramment utilisés pour initier un incendie. Six chiens incendies sont actuellement employés à Arras, Beynes, Metz, Montpellier et Valdahon. Un chien incendie est également opérationnel au Groupe national d'investigation cynophile (GNIC) à Gramat.

Les races de chien les plus utilisées sont le springer spaniel, le berger allemand et le labrador. Cette formation spécialisée d'une durée de 14 semaines permet aux chiens, grâce à leur odorat ultrasensible, de détecter dans les débris la moindre trace des liquides combustibles cibles.

signer eux-mêmes des rapports d'expertises, la continuité s'effectue au laboratoire avec la mise en corrélation des marquages du chien et des résultats d'analyses. La collaboration entre équipes cynophiles et laboratoire permet la remise en question permanente des deux parties, et contribue à l'amélioration des techniques de formation de l'animal. Une augmentation du taux de résultats positifs (présence d'hydrocarbures) observée au laboratoire ainsi qu'une diminution par les unités du nombre de prélèvements réalisés sur le terrain (moins d'échantillons aléatoires) traduisent l'efficacité du dispositif.

Au laboratoire, nous avons travaillé sur des cas qui nécessitent une adaptation soit par un traitement préalable de l'échantillon (découverte de cadavre), soit par des analyses plus poussées afin de gagner en discrimination, voire conduire à l'individualisation des produits inflammables les plus couramment rencontrés : les carburants... Il s'agit de franchir une étape supplémentaire en associant autant que possible une trace à un suspect présumé pour en faire un indice utile à l'enquête. Nous l'avons vu, dans cette discipline, ce lien sera rarement direct mais pourra être établi par le recoupement de différents faisceaux convergents de preuves. Ces analyses interviennent donc en complément de la stratégie employée en routine : l'analyse détaillée des coupes pétrolières utilisant la GC-FID couplée au logiciel Carburane® dans le cas des supercarburants et la chromatographie en phase gazeuse intégralement bidimensionnelle (GCxGC-MS) pour les gazoles et fiouls domestiques.

La contrainte des matrices biologiques

Dans les cas, malheureusement fréquents, où des victimes sont retrouvées parmi les décombres, les échantillons prélevés sur ou au contact des corps sont délicats d'interprétation. À l'éventuel accélérateur utilisé vient s'ajouter la matière organique extraite du corps brûlé (effets de la pyrolyse des constituants de l'organisme de la victime au cours de l'incendie et phénomènes de décomposition du corps *post mortem*) [8]. Ces interférents biologiques matriciels compliquent autant la préparation des échantillons que leur analyse. Composés organiques polaires à haut point d'ébullition, ils augmentent substantiellement la viscosité du solvant d'extraction et constituent une entrave lors de la phase de concentration précédant l'analyse. Dotés de groupes fonctionnels carboxyles, hydroxyles et amines [9], ils représentent des espèces difficilement analysables en GC. En raison de leurs natures et propriétés physico-chimiques, ils sont d'une part fortement adsorbés sur les sites du système analytique qui ne sont pas parfaitement désactivés, et d'autre part difficilement vaporisés dans l'injecteur, synonymes de pollution responsable de pics fantômes. Enfin, lors du dépouillement des acquisitions, leur présence génère un bruit de fond supplémentaire gênant l'identification de nos composés cibles.

Ces contraintes ont conduit au développement d'un protocole de purification des extraits par combinaison de deux techniques d'extraction appliquées tour à tour [10-11] (voir encadré 3). Opérée en amont des analyses habituelles, cette préparation d'échantillons a donné des résultats spectaculaires (figure 1). Les bénéfices sont observés à plus d'un titre : la méthode contribue à réduire la viscosité de l'extrait liée à son enrichissement en molécules « grasses » et en facilite ainsi la préparation, prévient l'encrassement du système chromatographique et notamment de l'injecteur, réduit enfin le bruit de fond nuisible à

Encadré 3

L'extraction des matrices biologiques

L'étape d'extraction par solvant est opérée au laboratoire avec le 2,2,4-triméthylpentane au lieu du pentane (meilleur solvant mais plus volatil) habituellement utilisé. Sa température d'ébullition ($T_{éb} = 100\text{ °C}$) plus élevée autorise l'étape ultérieure de chauffage nécessaire à l'extraction. Le surnageant obtenu après centrifugation constitue la base pour la suite des opérations de purification. Une extraction liquide-liquide, à l'aide d'un mélange diméthylsulfoxyde/soude (DMSO/NaOH) est ensuite réalisée. Dans cette opération, le DMSO, solvant organique polaire aprotique, miscible à la soude, favorise la dissociation des paires d'ions. La solubilité des sels produits par la réaction s'en trouve améliorée. Le caractère basique de l'ion hydroxyle apporté par la soude est renforcé dans ces conditions, et permet donc de déprotoner plus facilement des acides faibles. Il présente enfin la propriété intéressante de ne pas être miscible avec les alcanes, composés cibles majoritaires aidant à la reconnaissance des profils chromatographiques de produits accélérateurs.

Les sels d'acides gras formés dans la réaction sont solubles dans la phase DMSO, ainsi que les interférents matriciels ayant une meilleure affinité avec ce solvant. À l'issue de l'opération, et après centrifugation, le mélange obtenu peut présenter deux phases liquides, voire trois phases (l'intermédiaire pouvant présenter un aspect gélatineux) en fonction de la nature des interférents présents. La phase supérieure est ensuite reprise dans une cartouche dSPE QUECHERS® pour y subir une ultime extraction sur phase solide dispersive. La phase échangeuse employée est connue pour son aptitude à fixer, donc éliminer, les acides gras organiques, principaux responsables de la perturbation des analyses. Après centrifugation de la cartouche, la solution obtenue est concentrée par évaporation pour analyse.

la détection des analytes cibles utiles à la mise en évidence de profils chromatographiques des accélérateurs. Un logique bémol subsiste toutefois : cette purification empêche l'identification de produits comportant des huiles végétales ou équivalents. Néanmoins victime de son succès, sur des contextes d'affaires similaires, cette technique fait tache d'huile et est désormais employée dès lors que les informations relatives aux prélèvements à traiter font état de la présence potentielle d'interférents polaires à haut poids moléculaire.

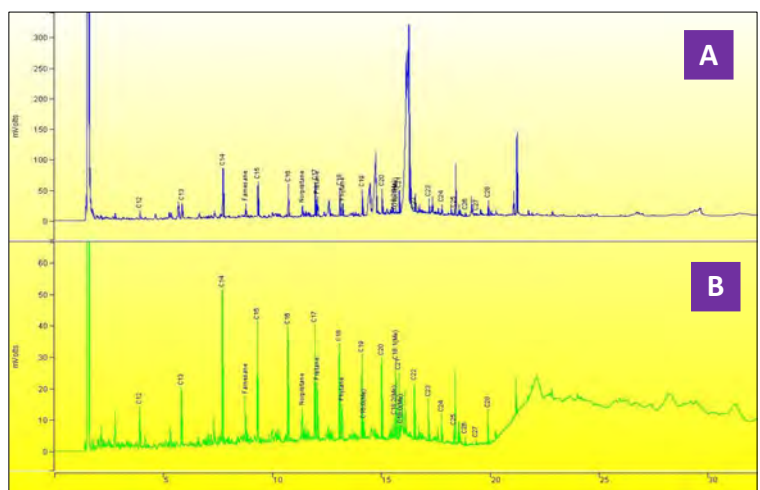


Figure 1 - Les chromatogrammes présentés correspondent aux résultats d'analyse du même extrait, sans (A) et avec (B) purification.

La lecture des analytes cibles est améliorée au moins dans la région du chromatogramme où les interférents sont élués et n'altère pas le profil chromatographique du produit pétrolier (ici un carburant biodiesel), sa caractérisation se faisant sans équivoque.

Encadré 4

Vous avez dit supercarburant ??

Les carburants automobiles sont des mélanges complexes d'hydrocarbures répondant à des normes particulières régies par les différents acteurs que sont les pétroliers, les motoristes de l'industrie automobile et les instances gouvernementales liées à ce secteur. Les spécifications édictées pour les supercarburants ou essences pour automobiles laissent cependant aux pétroliers une certaine marge de manœuvre quant à l'assemblage et à l'additivation de leurs produits.

Ceci génère des différences de composition qui, si elles ne peuvent être détectées au moyen de techniques conventionnelles, le peuvent au moyen d'analyses plus fines, permettant ainsi un niveau de discrimination accru.

Sur le territoire national français coexistent les quatre types de supercarburants. Les supercarburants sans plomb SP95, SP95E10 et SP98 peuvent se distinguer soit par leurs indices d'octane, soit dans une moindre mesure par leur teneur en composés oxygénés.

Quant au dernier, le superéthanol E85, il ne sera pas évoqué ici tant il s'agit d'un carburant particulier en composition (85 % de bioéthanol), ce qui permet de le distinguer aisément par chromatographie. De plus, il reste d'un usage restreint, au moins sur le plan délictuel.

Les supercarburants et l'analyse détaillée

L'utilisation de supercarburant à des fins incendiaires est une problématique bien connue des laboratoires : facilement inflammable, il est aisé de s'en procurer sur le territoire, 24 h/24, et en quantités importantes ; il est ainsi assez fréquemment à l'origine des incendies volontaires.

Les stratégies analytiques classiquement employées permettent la caractérisation des coupes pétrolières éventuellement utilisées, sans pouvoir toutefois identifier précisément leur nature (voir encadré 4).

Pour permettre une individualisation plus fine des profils chromatographiques des supercarburants, une méthode analytique basée sur Carburane[®], un logiciel commercial d'intégration dédié au contrôle qualité des produits en sortie de raffinerie, développée par IFP Énergies nouvelles (IFPEN), a été détournée de son utilisation première [12-13] et adaptée à des fins criminalistiques.

Cette méthode d'essai normée [14] a pour vocation originelle un contrôle des cinq familles chimiques d'hydrocarbures qui composent le mélange : n-paraffines, iso-paraffines, naphthènes, oléfines et aromatiques. Les teneurs des composés oxygénés sont également évaluées et viennent former une sixième famille, hors hydrocarbures au sens strict du terme.

L'analyse repose sur la séparation des composés issus d'un échantillon de produit liquide par chromatographie en phase gazeuse, à pression constante et en gradient de température, avec une détection réalisée par FID.

Les teneurs massiques en familles chimiques ainsi que les indices d'octane RON et MON d'un supercarburant sont déterminés automatiquement *via* Carburane[®], grâce notamment à une base de données recensant les propriétés

physico-chimiques pertinentes de chacun de ces constituants. L'association de chaque pic chromatographique à un composé se fait *via* l'attribution d'un indice de température programmé (ITP). Ce dernier est déterminé à l'aide des temps de rétention des deux alcanes linéaires de référence encadrant l'élution dudit composé. Par ailleurs, sur le système de séparation employé, la séquence d'élution de l'ensemble des composés présents dans le supercarburant est connue.

La première phase du développement a été consacrée à l'adaptation de la méthode à notre parc analytique et à nos contraintes, notamment en termes de quantités d'échantillons (parfois très faibles) à notre disposition sur les cas concrets. Parallèlement, une base de données a été constituée à l'aide du traitement des résultats issus de l'analyse de différents types et marques de supercarburants provenant du commerce. S'appuyant sur ces données, des méthodes d'évaluation statistiques ont été mises en place pour permettre de déterminer à quel type de supercarburant un échantillon de question pouvait être rattaché (95, 95E10 ou 98). La comparaison des données fournit un rapport de vraisemblance (LR) ; les résultats sont exprimés selon une échelle verbale de probabilité, l'analyste restant seul maître de l'interprétation globale des résultats d'analyse.

Cette première étape a été concluante et a permis une comparaison effective du type des supercarburants analysés, ceci cependant pour des carburants fraîchement prélevés en station-service ou supposés très peu dégradés (le supercarburant étant par nature volatil, dès lors qu'il sort de la pompe à essence, il est réputé s'altérer).

La seconde phase du développement a consisté en l'étude de supercarburants dégradés de façon à déterminer un seuil critique d'altération au-delà duquel il n'est plus possible d'inférer sur un type particulier. Pour cela, une méthode de dégradation contrôlée a été mise au point au laboratoire. Celle-ci a permis d'obtenir pour différents types et marques de supercarburants des degrés d'évaporation allant de 0 à 90 %, ainsi que les teneurs en familles chimiques associées. Cette étude nous permet de distinguer les trois types de supercarburants jusqu'à près de 50 % m/m⁽¹⁾ d'évaporation (figure 2). Il est ensuite possible de différencier les supercarburants d'indice d'octane 98 des deux types de supercarburants 95 jusqu'à près de 70 % m/m d'évaporation.

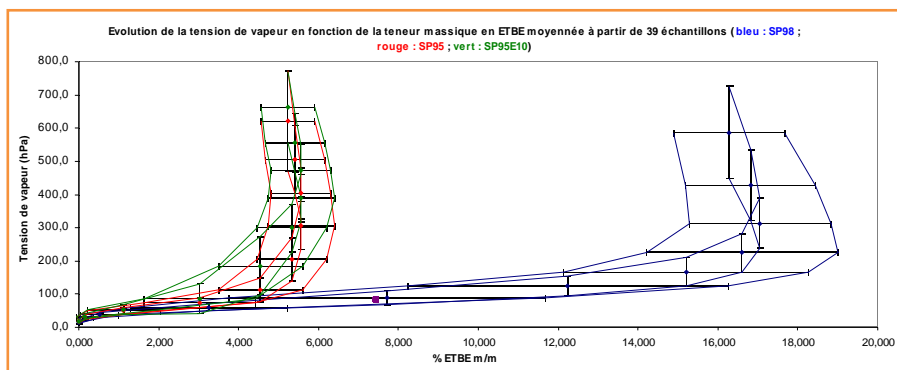


Figure 2 - Un indicateur permettant à partir de la teneur d'un composé oxygéné et de son degré d'évaporation de déterminer le type de supercarburant analysé, ici du SP98.

Il s'agit maintenant de s'appuyer sur les résultats des deux précédentes phases pour travailler sur la transposition de cette méthode en injection de type espace de tête, et pouvoir traiter encore plus finement l'analyse des supercarburants extraits de différentes matrices réelles sous forme gazeuse.

Encadré 5

La « comprehensive GC »

La chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle (GCxGC) fait partie des méthodes de couplage intégral pour lesquelles la totalité de l'échantillon est analysée dans deux dimensions indépendantes, en conservant l'intégralité des performances des deux étapes séparatives. Cette technique, initiée par J. Phillips au début des années 1990, connaît un intérêt croissant pour l'analyse détaillée des mélanges complexes, dans des domaines aussi variés que l'industrie pétrolière, la parfumerie, l'industrie du tabac, l'agroalimentaire... Le principe repose sur le couplage en série de deux colonnes chromatographiques de sélectivité différente à l'aide d'une interface appelée modulateur. Celui-ci échantillonne l'effluent issu de la première colonne sous forme d'impulsions chimiques (dont la durée est appelée période de modulation) et les transfère en continu sous forme de fractions concentrées vers la deuxième colonne.

Différents types de configurations bidimensionnelles ont été développés, associant les techniques de chromatographie en phase liquide (LC), gaz (GC), supercritique (SFC) ou l'électrophorèse capillaire (CE).

Les données brutes d'une analyse GCxGC correspondent à une grande série de chromatogrammes rapides sur la seconde dimension, qui sont « empilés » côte à côte pour constituer le chromatogramme bidimensionnel. Le début de chaque cycle de modulation marque le temps de rétention d'un composé dans la première dimension, alors que le maximum de chaque pic marque le temps de rétention dans la seconde dimension. Le résultat peut se présenter sous la forme d'une surface de réponse en trois dimensions : deux axes indiquant les temps de rétention dans chacune des deux dimensions et le troisième l'intensité du signal.

Ceci constitue un défi chromatographique ambitieux qui nous permettra d'évaluer dans un futur proche dans quelle mesure il est encore possible de se prononcer quant au type de supercarburant rencontré dans de telles conditions.

À ce jour, les comparaisons effectuées en laboratoire avec cette méthode ne concernent plus uniquement le domaine des incendies, mais aussi les vols de carburants en station-service ou dans les véhicules.

La chromatographie multidimensionnelle

La discrimination des carburants pour moteurs diesel, avec plus de 6 000 composés, nécessite des systèmes analytiques possédant des capacités de pics plus élevées. Traditionnellement utilisée pour l'analyse des produits pétroliers [15-17], la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle (GCxGC) s'est rapidement imposée comme technique de choix face à notre problématique [18] (voir encadré 5).

Une configuration de colonnes dite normale (apolaire x polaire) permet l'étude poussée des composés aromatiques. *A contrario*, un examen exhaustif des composés paraffiniques, naphthéniques et contenant des hétéroatomes sera plus aisé avec une configuration de colonnes dite « inverse » (polaire x apolaire). Afin d'obtenir un screening complet et complémentaire, le montage des deux jeux de couples de colonnes dans le même chromatographe devient alors un outil puissant pour la comparaison de produits. Ce système dit « twin GCxGC », composé de deux injecteurs reliés chacun à son couple de colonnes (montage « normal » et montage « inverse »), passe dans un unique modulateur, et les

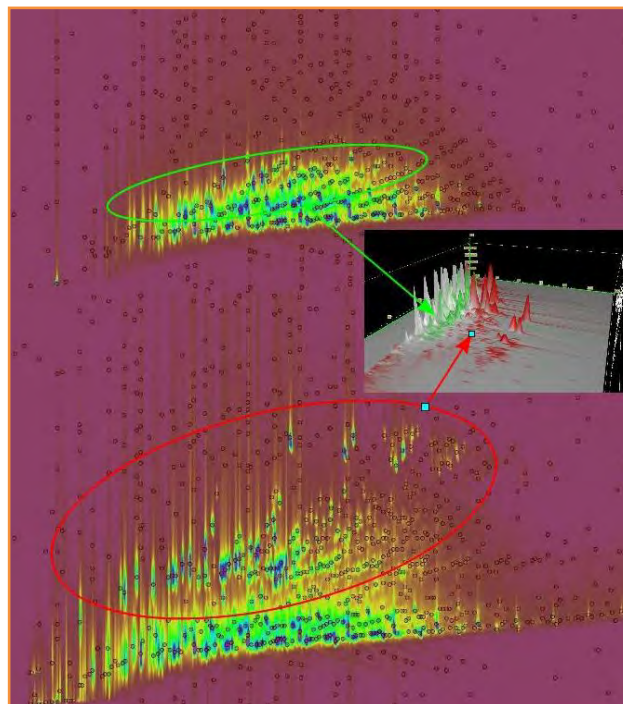


Figure 3 - Images bidimensionnelles de deux distillats moyens de pétrole, de composition majoritaire en « n- et iso-paraffines » commune.

Une fonction du logiciel permet la comparaison d'images et leur visualisation en trois dimensions (encadré noir) : le signal vert indique un enrichissement en oléfines/naphthènes pour le produit A, le rouge correspondant aux espèces mono-aromatiques contenues dans le produit B.

injecteurs sont reliés au spectromètre de masse par une connexion en Y. Les analyses ne peuvent se faire simultanément mais ce procédé évite des manipulations de changement de colonnes souvent fastidieuses.

Afin de pouvoir comparer et discriminer au mieux des produits de même coupe pétrolière, la stratégie de traitement des résultats consiste en la comparaison des profils. Cette étude nous permet de ressortir des zones de l'espace bidimensionnel pour lesquelles nous observons les variabilités de résultats les plus importantes entre les différents produits. Une visualisation rapide des différences est possible à l'aide de la comparaison deux à deux proposée par le logiciel de traitement associé GC Image (figure 3).

Les résultats obtenus sont spectaculaires et permettent de franchir une étape décisive dans la discrimination des échantillons reçus au laboratoire. De récents exemples illustrent parfaitement le gain apporté par cette technique.

Dans le cas de prélèvements reçus au laboratoire comprenant différents frottis de liquides effectués à l'aide de filtres à café, de restes de liquides récupérés dans des bidons laissés sur la scène de crime, de restes de tissus ayant fait office de mèche et de morceaux de bidon de plastique fondus, il s'agissait de déterminer la présence de produits accélérateurs dans l'ensemble des prélèvements et dans la mesure du possible, d'en effectuer des rapprochements.

L'analyse avec les méthodes de routine a conclu à la présence d'un produit de type gazole ou fioul domestique dans l'ensemble des scellés. Cette information est importante pour l'enquêteur, mais elle ne permet pas d'établir un lien entre les différents prélèvements. L'examen de ces mêmes prélèvements grâce à l'analyse GCxGC a permis de déterminer la nature précise de trois des sept prélèvements : deux étaient des fiouls domestiques, le troisième était un gazole routier, les

quatre autres étaient probablement des mélanges des deux produits. Cette discrimination a pu être possible à l'aide notamment des profils de dibenzothiophènes et n'était pas réalisable par les techniques classiques du laboratoire.

Autant de données méritent un traitement

Les développements analytiques opérés au laboratoire ont eu pour conséquence une augmentation massive des données produites et donc à exploiter. L'utilisation judicieuse de techniques aussi puissantes, associées à des bases de données importantes, ne peut se faire sans traitement mathématique ou statistique approprié. Il s'agit de tests statistiques permettant *via* des rapports de vraisemblance la mise en place d'échelles de réponse verbale [19] dans le cas de Carburane®, ou d'outils chimiométriques de type analyse en composantes principales (ACP) dans le cas de la GCxGC (figure 4).

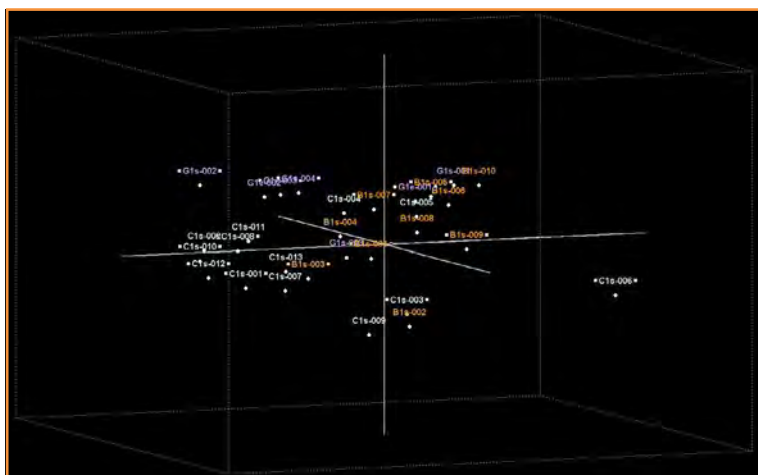


Figure 4 - Visualisation de traitements de données par analyses en composantes principales (ACP) en 3D des résultats analytiques obtenus par GCxGC d'une population de gazoles de trois variétés (marques) différentes.

Le traitement obtenu permet de définir une tendance sur l'appartenance d'un échantillon inconnu à une marque donnée.

Ces conséquences ont conduit le laboratoire à intégrer, avec prudence, les notions de probabilité dans le traitement des dossiers qui lui sont confiés.

Pour un scientifique, une information quantitative, un chiffre, sont souvent considérés, sauf cas particulier, comme étant la transcription de la réalité. Dans un système transversal, multifactoriel et « vestige » d'une réalité plus complexe et plus riche, il en va différemment. Or, ce qu'analyse le technicien comme l'enquêteur judiciaire n'est justement qu'un « vestige d'une présence ou d'une action, se manifestant sous la forme d'un objet, marque, empreinte, signal », comme l'École des Sciences Criminelles de Lausanne définit une trace criminalistique. Sans même se questionner sur la légitimité de la présence d'une trace, par exemple un hydrocarbure (s'agit-il d'un déversement accidentel, d'une négligence... ou le signe d'une volonté de nuire ?), il faut garder à l'esprit qu'elle a été nécessairement altérée par des phénomènes divers : évaporation, dégradations... dont l'impact est soit inconnu, soit partiellement prévisible, et en tout cas probablement différent sur chacun de ses composés. En effet, des informations telles que le temps d'exposition, la présence éventuelle de facteurs limitant ou accélérant le processus de transformation de la matière, la modification de la

quantité relative d'un composé sont au mieux mal ou méconues, et ne permettront pas une connaissance déterministe [20] des modifications générées.

L'emploi des probabilités à des fins d'évaluation de la force probante des traces en général, comme pour l'identification de la source sur la base de l'analyse chimique en particulier, doit ainsi se nourrir de scrupules dans l'emploi des règles des probabilités et des statistiques, notamment en matière d'hypothèses de normalité et d'indépendance. Nonobstant ces quelques « garde-fous », l'outil statistique développé au laboratoire ouvre un champ d'investigation particulièrement fertile en termes d'approche criminalistique et de traitement de données. L'avancée intellectuelle est d'ores et déjà réelle, puisque l'exploitation des données issues des chromatogrammes obtenus par ce traitement a permis d'étayer sur des cas réels le soutien des hypothèses tantôt d'une origine commune, tantôt de deux origines distinctes, tandis qu'une simple étude des chromatogrammes ne permettait pas d'avoir un tel pouvoir discriminant.

Conclusion

Les investigations et analyses chimiques dans le domaine des incendies sont loin d'être un sujet épuisé. Que ce soit sur le terrain avec les équipes cynophiles, ou au laboratoire avec les techniques d'analyses toujours plus performantes, la discipline est en perpétuelle évolution, dans le but d'accroître la qualité de la réponse fournie aux enquêteurs et aux magistrats.

L'obtention de données chiffrées de plus en plus précises et fiables, grâce à l'évolution extraordinaire des outils analytiques, conduit tout naturellement à l'emploi de techniques de traitement de données afin d'empêcher que les spécialistes puissent affirmer des liens de causalité faussement péremptoirs.

En effet, la notion de « hasard » introduite pour définir les paramètres comme des variables aléatoires n'est pas la même pour tout le monde, et le malentendu persiste dans la compréhension des résultats de nombreuses études, y compris pour la définition du hasard en criminalistique.

Les auteurs tiennent à remercier tout particulièrement Annie Ducrozet (IFPEN) pour sa contribution dans les travaux relatifs à la mise en place de Carburane®, Charles Sauleau (IRCGN) pour sa collaboration sur les points statistiques et Émilie Creux (IRCGN) pour son aide sur l'ensemble des travaux.

Note et références

- (1) m/m : rapport massique utilisé chez les pétroliers, par analogie avec v/v.
- [1] European Network of Forensic Science Institutes (ENFSI) - Fire and Explosions Investigation Working Group, *Practical Guide for First Responders to Fire Scenes*, 2008 ; *Practical Guide for Fire and Explosion Investigators*, 2011.
- [2] National Fire Protection Association (NFPA 921), *Guide pour les Investigations Incendie & Explosion*, 2011.
- [3] American Society for Testing and Materials, ASTM Standard E1732-12, *Standard Terminology Relating to Forensic Science*, ASTM Int., West Conshohocken (PA, E.-U.), 2012.
- [4] American Society for Testing and Materials, ASTM E1387-01, *Standard Test Method for Ignitable Liquid Residues in Extracts from Fires Debris Samples by Gas Chromatography*, ASTM Int., West Conshohocken (PA, E.-U.), 2001, réédité en 2010.
- [5] American Society for Testing and Materials, ASTM E1618-11, *Standard Test Method for Ignitable Liquid Residues in Extracts from Fires Debris Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry*, ASTM Int., West Conshohocken (PA, E.-U.), 2011.
- [6] Accréditation CoFrac n° 1-1916 (disponible sur www.cofrac.fr).
- [7] Stauffer E., Sources of interference in fire debris analysis, *Fire Investigation*, Chap. 7, N. Nic Daeid (ed), CRC Press, 2004.

- [8] Gill-King H., Chemical and ultrastructural aspects of decomposition, in *Forensic Taphonomy: The Post Mortem Fate of Human Remains*, W.D. Haglund, M.H. Sorg (eds), Chap. 6, p. 102-103.
- [9] Arnaud P., *Chimie Organique*, chap. 17 et 19, Dunod, **2009**.
- [10] Begin D., Lavoué J., Guerin M., *La Substitution des Solvants par le DMSO*, Institut de Recherche Robert-Sauvé en Santé et en Sécurité du Travail, **2002**, p. 4-5.
- [11] Restek France, *Purification et extraction d'échantillon rapide et simple avec les cartouches QuEChERS*, Note d'application, Réf. Adv2008.3-FRX.
- [12] Durand J.P. *et al.*, Automatic gas chromatographic determination of gasoline components: Application to octane number determination, *J. Chromatogr.*, **1987**, 395, p. 229.
- [13] Durand J.P., Béboulène J.J., Ducrozet A., Detailed characterization of petroleum products with capillary GC analysers, *Analisis*, **1995**, 23, p. 481.
- [14] Norme NF M 07-086 : *Détermination des teneurs en familles chimiques d'hydrocarbures dans les essences pour moteur automobile à partir de l'analyse détaillée*, Association Française de Normalisation (AFNOR), **1995**.
- [15] Hua R., Lin H., Liu J., Zheng J. *et al.*, Determination of sulfur-containing compounds in diesel oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with a sulfur chemiluminescence detector, *J. Chromatogr. A*, **2003**, 1019, p. 101.
- [16] Davies I.L., Bartle K.D., Williams P.T., Andrews G.E., On-line fractionation and identification of diesel fuel polycyclic aromatic compounds by two-dimensional microbore high-performance liquid chromatography/capillary gas chromatography, *Anal. Chem.*, **1988**, 60, p. 204.
- [17] Wang F.C.Y., Robbins W.K., Di Sanzo F.P., Mc Elroy F.C., Speciation of sulfur-containing compounds in diesel by comprehensive two-dimensional gas chromatography, *J. Chromatogr. Sci.*, **2003**, 41, p. 519.
- [18] Liu Z., Phillips J.B., Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface, *J. Chromatogr. Sci.*, **1991**, 29, p. 227.
- [19] Evett I.W., Jackson G.R., Lambret J.A., More on the hierarchy of propositions: Exploring the distinction between explanations and propositions, *Science and Justice*, **2000**, 40, p. 3.
- [20] Kwan Q.Y., *Inference of identity of source*, Thèse de doctorat, Department of Criminology, University of California, Berkeley, **1977**.



G. Cognon



A. Junker



T. Ducellier



C. Remillon



C. Briffa



N. Haraczaj

Guillaume Cognon (*auteur correspondant*) est adjoint au chef du département Environnement Incendies Explosifs, **Audrey Junker**, responsable de l'unité d'expertises Incendie, **Thierry Ducellier**, **Christophe Remillon** et **Christophe Briffa**, spécialistes au sein de l'unité d'expertises Incendie, et **Nicolas Haraczaj**, spécialiste au sein du département Environnement Incendies Explosifs, de l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN)*. Guillaume Cognon, Thierry Ducellier, Christophe Remillon et Nicolas Haraczaj sont experts près la Cour d'appel de Paris dans la spécialité « Explosions et incendie ».

* Département Environnement Incendies Explosifs (ECX), Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale, 1 bd Théophile Sueur, F-93111 Rosny-sous-Bois Cedex.
Courriel : ircgn@gendarmerie.interieur.gouv.fr



102 avenue Georges Clemenceau - 94700 MAISONS ALFORT

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00

edition@edif.fr - www.edif.fr

La chimie au service de l'investigation criminelle

Les molécules explosives et leurs moyens de détection sur site

Yann Marchal, Fabienne Martinez, Dominique Gardebas, Jean-François Errard, Jérôme Escrich, Bertrand Frère, Guillaume Cognon et Pierre Ledroit

- Résumé** Cet article présente l'intérêt des méthodes colorimétriques, chromatographiques et spectroscopiques utilisables sur une scène d'explosion pour la mise en évidence et la détermination des molécules présentes dans des compositions explosives.
- Mots-clés** **Criminalistique, explosifs, colorimétrie, spectrométrie infrarouge, proche infrarouge, mobilité ionique, chromatographie sur couche mince.**
- Abstract** **Chemistry for criminal investigation: the detection of explosives**
This article describes the interest of the colorimetric tests, chromatographic and spectroscopic methods used for bringing out and determining the nature of the molecules which are used in the explosive compositions.
- Keywords** **Forensic science, explosives, colorimetric tests, infrared, near infrared, ion mobility spectrometry, thin layer chromatography.**



Figure1 - Explosion d'une charge explosive dans un véhicule.

Un bruit sourd retentit : un véhicule vient d'exploser à une heure de grande affluence sur cette place d'ordinaire si paisible. Bâtiments détruits ou menaçant de s'effondrer, portes et vitres brisées, véhicules et abris voisins en feu ou criblés d'éclats, victimes tuées, blessées ou en état de choc, telles sont les visions des enquêteurs lorsqu'une explosion vient de se produire. Les conséquences humaines et matérielles sont souvent dramatiques ; chercher à savoir rapidement si le sinistre résulte d'un phénomène accidentel ou d'un acte malveillant devient alors une priorité. Dans ce dernier cas, la compréhension de l'évènement et la recherche des causes sont des éléments déterminants pour l'enquête, en

particulier s'il y a eu usage de substances explosives. Les enjeux sont cruciaux à ce stade ; il faut donc recueillir rapidement les premières informations afin d'orienter les autorités administratives et judiciaires sur les mesures sécuritaires, sanitaires, ainsi que sur les investigations nécessaires.

En réponse à ces impératifs, des laboratoires d'État accrédités tels que l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN) mettent à disposition tous leurs moyens projetables et apportent des solutions techniques de terrain permettant rapidement une première orientation des investigations. Cette composante tactique et opérationnelle du laboratoire vient renforcer les techniciens en identification criminelle (TIC), ainsi que le coordinateur des opérations de criminalistique (CoCrim) en charge du traitement de la scène de crime.

L'ampleur du sinistre (les débris issus de l'explosion peuvent avoir été projetés sur plusieurs centaines de mètres), la diversité des dégâts, la difficulté d'accès vont être autant de contraintes pour les spécialistes en explosion. L'extrême complexité de la scène rend nécessaire un engagement humain et logistique important. Afin de pouvoir apporter rapidement une réponse technique aux besoins opérationnels, l'IRCGN dispose d'un plateau technique pluridisciplinaire unique, armé par des experts de divers domaines, pouvant être projetés au sein d'une équipe constituée et disposant de moyens d'investigation de pointe. Drone d'observation, caméras thermiques, explosimètres, laser scanner 3D permettant de figer la scène de crime dans le temps et l'espace peuvent venir en complément du déploiement de l'Unité nationale d'identification des victimes de catastrophes suivant le nombre de victimes à identifier.

Tableau I - Quelques explosifs primaires.

Fulminate de mercure	Azoture de plomb	Styphnate de plomb	Tétrazène	Diazodinitro phénol

L'arsenal de techniques complémentaires d'identification pour lesquelles la chimie joue un rôle majeur, comme la colorimétrie, la spectroscopie moléculaire ou encore la chromatographie sur couche mince, est développé dans cet article. Auparavant, un préalable s'impose : comprendre ce qu'est un explosif et connaître la structure des molécules qui le composent.

Quelques généralités sur les explosifs [1-5]

Les explosifs sont des molécules (seules ou en mélanges) qui, sous l'effet d'une excitation appropriée, sont susceptibles de se décomposer en donnant naissance, en un temps très court, à un grand volume de gaz à température et pression très élevées.

On distingue les explosifs primaires, qui sont des explosifs d'amorçage utilisés en raison de leur grande sensibilité, des explosifs secondaires dont la décomposition explosive ne peut être obtenue que moyennant une énergie d'activation plus importante.

Les explosifs primaires

Ces explosifs prennent facilement le régime de la détonation (voir encadré 1) sous l'effet d'une faible sollicitation (choc, fil rougi, étincelle...). Ils constituent l'élément le plus sensible des amorces et des détonateurs dont le rôle est de provoquer la détonation des explosifs secondaires.

Parmi les principaux explosifs primaires, le fulminate de mercure $\text{Hg}(\text{ONC})_2$, très sensible au choc, se présente sous forme de cristaux brillants de couleur blanche, grise ou gris pâle. L'azoture de plomb $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, quant à lui, se présente sous forme de fines aiguilles incolores qui brunissent rapidement sous l'action de la lumière. Il est très sensible au choc, à la friction et à la flamme. Autre explosif primaire couramment utilisé : le styphnate de plomb $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{HO}_2\text{Pb}$, H_2O , qui se

présente sous forme de cristaux orange pâle ou brun rouge. Sensible au choc, au frottement et au feu, il se caractérise également par une extrême sensibilité à l'électricité statique. On peut citer également le tétrazène $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_{10}\text{O}$, qui se présente sous forme de fines aiguilles ou de cristaux plus compacts jaunes orangés. Il est très sensible au choc mais peu sensible à l'électricité statique. Pour finir cette liste non exhaustive, citons le diazodinitro phénol $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_5$ qui se présente sous forme de cristaux variant du jaune au brun. Peu sensible à la friction et aux décharges électrostatiques, il est cependant sensible aux chocs (tableau I).

Les explosifs secondaires

Disposés, dans toute chaîne explosive, à la suite d'un explosif primaire, ils constituent la charge principale et sont responsables des dégâts observés. On peut distinguer deux catégories majeures représentant la plupart des explosifs couramment rencontrés : les poudres et artifices, et les explosifs manufacturés, qu'ils soient à usage industriel ou à usage militaire.

Les poudres et artifices

L'une des compositions les plus importantes de cette famille est la poudre noire. Elle se présente sous forme de grains anguleux et de forme irrégulière. La vitesse de combustion et la vivacité des poudres noires varient en fonction de la densité et de la taille des grains, des proportions des composants et des conditions de combustion. Chimiquement, la poudre noire est composée de nitrate de potassium, de soufre et de charbon de bois. Elle sert principalement dans le domaine civil aux allumages de feux d'artifices et à la confection de mèches lentes. Dans le domaine militaire, elle est utilisée comme poudre d'allumage (tube porte-amorces pour munitions, appoints pour gargousses⁽¹⁾, artifices divers...).

Les poudres propulsives

Généralement utilisées pour la propulsion balistique (du petit calibre au missile en passant par les roquettes), les poudres existent sous de nombreuses formes (bâtonnets, paillettes, grains sphériques, tubulaires ou disques). Si l'on considère leur composition chimique, il existe trois types de poudres : les poudres dites « simple base » (p.s.b) ne contenant que de la nitrocellulose, celles dites « double base » (d.b) contenant en plus de la nitroglycérine, et celles dites « triple base » (t.b) qui, en plus de la nitrocellulose, contiennent de la nitroglycérine et de la nitroguanidine. Elles sont une signature du type de munition et d'arme utilisées.

Les explosifs à usage industriel

Principalement utilisés dans les activités d'extraction minière, les carrières ou divers travaux de génie civil (construction de route, démolition...), il existe un grand

Encadré 1

Les régimes de décomposition

On peut distinguer trois modes principaux de décomposition :

- **La combustion** : il s'agit d'une réaction d'oxydoréduction, dont le front de réaction se déplace à une vitesse particulièrement lente de l'ordre de quelques centimètres par seconde en général. La matière explosive « brûle » sans produire d'effets mécaniques.
- **La déflagration** : bien plus rapide que la combustion, ce mode de décomposition va générer une onde de choc dans le milieu environnant. La vitesse de décomposition, de l'ordre de quelques centaines de mètres par seconde, demeure cependant inférieure à la vitesse du son dans la substance.
- **La détonation** : extrêmement rapide, ce mode de décomposition va engendrer dans la matière elle-même une onde de choc dont la vitesse de propagation atteint plusieurs milliers de mètres par seconde.

nombre de formulations disponibles, répondant ainsi aux besoins des industriels, notamment en termes d'efficacité, de coût et de sécurité.

– *Les dynamites* : c'est le Suédois Alfred Nobel qui inventa en 1865 la dynamite en faisant imprégner de la nitroglycérine sur du Kieseluhr (terre de diatomée), remplacé en 1875 par la nitrocellulose. En fonction du taux de nitroglycérine, on distingue les dynamites gommes, les dynamites plastiques, qui contiennent également un certain pourcentage de dinitrotoluène leur donnant ainsi une consistance plastique, ou encore les dynamites pulvérulentes.

Aujourd'hui, toutes les dynamites sont fabriquées à partir d'un mélange de nitroglycérine et d'éthylène glycol dinitrate ou nitroglycol pour constituer un mélange appelé nitroglycérroglycol. Le nitroglycol est destiné à protéger la dynamite contre le gel. En effet, en dessous d'une certaine température, la nitroglycérine cristallise et la dynamite devient très sensible aux frottements. En outre, si les dynamites sont conservées trop longtemps ou si elles sont soumises à de fortes chaleurs, la nitroglycérine, liquide huileux, a tendance à s'écouler. Aussi, les dynamites étant des explosifs relativement sensibles aux chocs, elles doivent donc être transportées, stockées et manipulées avec précaution.

– *Les nitrates fiouls*, ou ANFO (« ammonium nitrate fuel oil »), sont constitués très majoritairement de nitrate d'ammonium et d'un certain ratio de combustible liquide de type hydrocarbure. Ils ont connu un développement considérable dans les années qui ont suivi la Seconde Guerre mondiale. En dépit d'une vitesse de détonation relativement faible, les ANFO présentent deux avantages : ce sont des explosifs peu coûteux et stables. Du fait de leur faible sensibilité face aux agressions mécaniques, les nitrates fiouls sont chargés en vrac dans des trous de mine ou fabriqués sur site, dans des installations mobiles montées sur camion. Ils sont notamment utilisés pour abattre de grandes quantités de roches ou ameublir des terrains trop compacts pour les engins de terrassement.

– *Les explosifs bouillies (« slurries ») et les gels* : afin de répondre à un besoin d'explosifs pouvant être chargés en vrac dans un trou de mine vertical, même si ce dernier est rempli d'eau, le canadien Melvin A. Cook développa en 1958 une composition liquide contenant 10 à 15 % d'eau et sensibilisée par du TNT. Plusieurs compositions furent ensuite développées avec divers sensibilisants. Livrées en vrac (sacs ou conteneurs), elles ont véritablement l'aspect de bouillie et peuvent être versées ou pompées directement dans un trou de mine.

Les explosifs en émulsion, quant à eux, ont été mis au point aux États-Unis dans les années 1975-1980. Ils sont constitués d'une phase aqueuse saturée en nitrates oxydants dispersés dans une phase « grasse » combustible.

Les explosifs militaires

Afin de satisfaire les besoins des forces armées, un grand nombre de molécules ont été développées. En fonction de l'usage final (chargement de munitions, explosifs plastiques...), elles peuvent être intégrées dans des formulations diverses, soit seules ou en mélanges, offrant ainsi un panel large et varié, tout en répondant aux exigences en termes de sécurité, d'efficacité ou d'aisance de mise en œuvre.

– *Les nitroaromatiques* : caractérisés par une fonction C-NO₂, ils sont en général dérivés du toluène – le plus connu étant le TNT, obtenu par nitration du toluène et se présentant sous forme de cristaux jaune pâle. La mélinite ou acide picrique, quant à lui, est obtenu par nitration du phénol et se présente sous forme de cristaux jaune paille. Il a un caractère

particulièrement acide et attaque la plupart des métaux pour former des picrates métalliques très sensibles.

Le tétryl fut préparé par Karel Hendrik Mertens en 1877. Utilisé depuis 1906, notamment pour la confection des détonateurs, il a été fabriqué industriellement surtout depuis la Seconde Guerre mondiale, par nitration de la diméthylaniline.

– *Les esters nitriques* se caractérisent par une fonction C-ONO₂. Citons tout d'abord la pentrite : obtenue par nitration du pentaérythritol, elle se présente sous forme de cristaux blancs et est sensible aux chocs et à la friction. La pentrite est utilisée pure dans les détonateurs et les cordons détonants, mais c'est aussi le principal constituant d'un grand nombre d'explosifs militaires de type plastique. On peut également mentionner la nitroglycérine, obtenue par nitration de la glycérine. Il en est de même pour l'éthylène glycol dont la nitration conduit à l'éthylène glycol dinitrate (EGDN).

– *Les nitramines* se caractérisent par une fonction N-NO₂. Il y a tout d'abord l'hexogène, ou RDX, qui se présente sous forme de cristaux blancs. L'octogène ou HMX, quant à lui, est l'homologue supérieur de l'hexogène. Ces deux explosifs sont issus de la nitration de l'hexaméthylène tétramine. En mélange ou purs, ils sont essentiellement destinés à un usage militaire.

Les explosifs artisanaux

Ces derniers sont élaborés à partir de composés d'usage courant. Leur caractère artisanal en fait des produits particulièrement dangereux, à la fois pour ceux qui les fabriquent, mais également pour leur entourage et les services d'intervention. Outre la mise en péril de leur propre intégrité physique, les personnes se risquant à la fabrication ou à la mise en œuvre de tels composés s'exposent également aux sanctions visées par la loi.

Cette première partie nous montre bien la grande variété de molécules recherchées par le spécialiste pour identifier la nature de la charge explosive utilisée lors d'un acte malveillant (*tableau II*). Disposer d'outils lui permettant de procéder aux investigations préliminaires s'avère donc nécessaire pour pouvoir fournir rapidement les premières informations aux diverses autorités impliquées dans le dispositif.

Tri et observation, ou comment chercher l'intrus : une étape primordiale avant la détection

Avant de réaliser toute une série d'analyses, l'expert procède au tri et à l'observation méthodique des prélèvements collectés sur la scène d'infraction en s'appuyant sur des protocoles stricts. Il s'agit tout d'abord de reconnaître des fragments du dispositif meurtrier parmi ceux issus de la dégradation d'objets environnants. Puis en fonction de la nature et de la taille des éléments examinés, on emploiera les moyens de détection appropriés aux éléments macroscopiques (fragments métalliques, résidus de matière active...) ou microscopiques (traces...) relevés. À cette fin, les experts vont pouvoir s'appuyer sur un certain nombre d'outils et de techniques analytiques qui vont être présentées ci-après.

Les méthodes analytiques

Les techniques colorimétriques

Nécessitant peu de moyens, très rapides à mettre en œuvre, globalement sensibles, robustes et fiables, ces techniques constituent une excellente méthode d'orientation pour

Tableau II - Quelques explosifs secondaires.

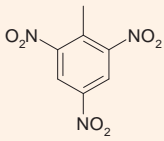
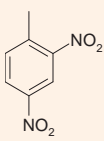
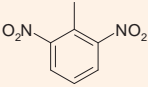
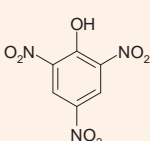
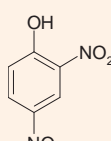
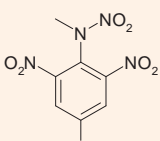
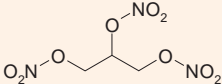
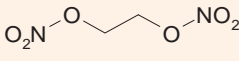
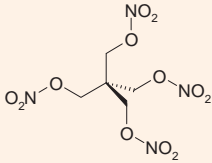
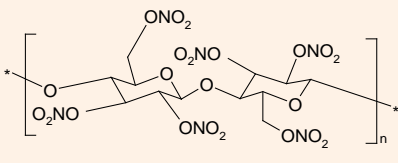
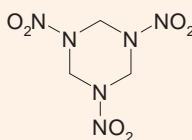
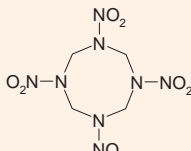
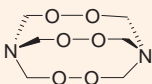
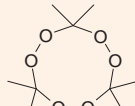
Explosifs de type nitroaromatique (désignation usuelle)					
					
TNT	2,4 DNT	2,6 DNT	TNP	2,4 DNP	Tétryl
Explosifs de type nitroester (désignation usuelle)					
					
Nitroglycérine	EGDN	Pentrite	Nitrocellulose		
Explosifs de type nitramine (désignation usuelle)					
					
RDX			HMX		
Explosifs de type peroxyde organique (désignation usuelle)					
					
HMTD			TATP		



Figure 2 - Vues générale et rapprochée de l'intérieur d'un coffre après explosion d'une charge explosive dans un véhicule..

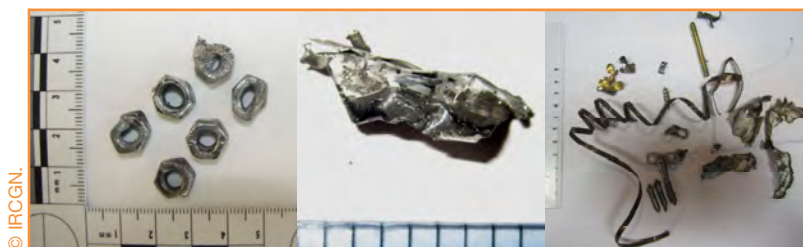


Figure 3 - Fragments métalliques déformés par les effets d'une explosion..

caractériser une substance organique ou minérale associée à une composition explosive. Outils indispensables aux spécialistes en explosifs, ces tests sont complémentaires des

techniques analytiques plus récentes, également projetables sur le terrain.

Des tests commerciaux⁽²⁾ permettent de balayer rapidement les différentes familles d'explosifs (screening) afin d'aiguiller d'autres tests colorimétriques de conception « maison ». Ces derniers, plus spécifiques, seront utilisés en vue d'affiner l'identification (figure 4).

L'utilité de ces tests n'est plus à prouver : outre un gain de temps opéré sur le terrain (en fonction des résultats obtenus, la mise en œuvre d'autres supports d'analyse sera adaptée), l'avantage réside également au niveau du laboratoire puisque la stratégie analytique de confirmation (dont l'objet est d'écartier tout risque de faux positifs et/ou négatifs) sera elle aussi adaptée, notamment grâce à cet important travail de tri effectué en amont.

Mise en évidence d'espèces organiques et minérales dans des compositions explosives [6-11]

S'appuyant sur la réactivité des fonctions ou groupements chimiques particuliers présents sur les molécules d'intérêt, ces tests conduisent à la formation de composés chimiques colorés (tableau III). Comme le montre la figure 5, les réactions colorimétriques peuvent être extrêmement spécifiques, permettant ainsi de distinguer différentes molécules de type nitroaromatique.



Figure 4 - Mallette colorimétrique développée au sein de l'IRCGN comprenant à la fois des tests colorimétriques commerciaux et des tests colorimétriques à façon.

Tableau III - Réactivité des composés d'intérêt.

Molécule ou ion cible (désignation usuelle)	Réactif(s) test(s) (désignation usuelle)	Couleur
Ion ammonium	Réactif de Nessler	Orange
Ion chlorate	Aniline	Bleu
Ion chlorure	Chromate ou nitrate d'argent	Blanc
Ion nitrate	N-(naphtyl-1)-éthylène diamine	Violet
Nitrate d'urée	Para-diméthyl-aminocinnamaldéhyde (p-DMAC)	Orange
Ion perchlorate	Bleu de méthylène	Bleu-violet
Ion potassium	Dipicrylamine	Orange
Soufre	Oxydation en milieu basique	Vert
Aluminium métallique (Al ⁰)	Aurinetricarboxylate d'ammonium (après oxydation de Al ⁰ en Al ^{+III})	Rouge
Peroxyde	Peroxydase/réducteur organique	Bleu
HMX (nitramines)	Thymol	Bleu-vert
RDX (nitramines)	Thymol	Bleu intense
Nitroesters	Diphénylamine	Bleu
TNP (nitroaromatique)	Hydroxyde de potassium	Orange
2,4 DNT (nitroaromatique)		Bleu
2,6 DNT (nitroaromatique)		Rose
1,3 DNB (nitroaromatique)		Violet
Tétryl (nitroaromatique)		Orange-marron
TNT (nitroaromatique)		Rouge

En complément de ces tests colorimétriques, un grand nombre d'appareils de détection transportables s'appuyant sur la spectroscopie ou la spectrométrie à mobilité ionique peuvent être employés. Des techniques chromatographiques, telle que la chromatographie sur couche mince, sont également utilisées.

Les techniques chromatographiques

La chromatographie sur couche mince (CCM)

Une première révélation, non destructive, sous lampe UV, permet de mettre en évidence divers composés absorbant à la radiation excitatrice comme par exemple les nitroaromatiques. D'autres techniques de révélation chimique peuvent également être utilisées (révélation des esters nitriques, des nitramines ou des nitroaromatiques : réactif de Griess ; révélation des composés nitroaromatiques : réactif de Bratton-



Figure 5 - Mise en évidence des explosifs de type nitroaromatiques (TNP, 2,4 DNT, 2,6 DNT, 1,3 DNB, tétryl et TNT).

Marshall ; révélation d'amines présentes dans certaines poudres balistiques : réactif de Muraour). Facilité de mise en œuvre, faible coût ou encore obtention rapide du résultat constituent les principaux atouts de cette technique de choix.

Encadré 2

Les techniques spectroscopiques

• **La spectrométrie infrarouge ATR** : cette technique utilise un cristal avec un indice de réfraction élevé. Sous certaines conditions, ce cristal va être capable de réfléchir totalement une onde électromagnétique. Quand un échantillon capable d'absorber est en contact avec une phase totalement réfléchissante, l'intensité des radiations réfléchies à l'intérieur diminue aux longueurs d'onde absorbées par l'échantillon. Ces atténuations donnent donc un moyen de déterminer le spectre de l'échantillon. Un tel spectre est appelé spectre de réflexion interne ou spectre de réflexion totale atténuée.

• **La spectrométrie proche infrarouge** : la région du spectre correspondant au proche infrarouge s'étend de la limite supérieure du visible, c'est-à-dire de 770 jusqu'à 2 500 nm, soit de 13 000 à 4 000 cm^{-1} . Dans ce domaine, les bandes sont constituées d'harmoniques ou de combinaisons de bandes fondamentales de vibrations se situant dans la gamme allant de 3 000 à 1 700 cm^{-1} .

• **La spectrométrie à mobilité ionique** : l'échantillon à tester est chauffé au sein de l'appareil pour vaporiser les substances recueillies. Ces dernières pénètrent ensuite dans la zone de réaction, à travers une membrane, grâce à un flux porteur d'air propre et sec. Au sein de la zone de réaction se trouve une source radioactive (^{63}Ni) qui est un émetteur β . Les particules émises permettent, par le jeu de diverses interactions, d'aboutir à la formation d'ions positifs et négatifs. Ces espèces chargées sont alors soumises à un champ électrique au sein duquel elles se déplacent à vitesse constante. Les espèces ionisées atteignent le collecteur dans un temps bien précis. C'est ce paramètre qui sert de base à l'identification des espèces analysées.

La spectrométrie infrarouge ATR

La spectrométrie par réflexion totale atténuée (ATR : « attenuated total reflectance ») est devenue ces dernières années une méthode standard de spectrométrie infrarouge (voir encadré 2).

Cette technique permet d'obtenir rapidement des spectres infrarouges dont l'interprétation renseigne sur la matière analysée (figure 6).

La spectrométrie proche infrarouge

Contrairement à la spectrométrie dans le moyen infrarouge qui apporte notamment de nombreuses informations structurales, le domaine du proche infrarouge est principalement utilisé dans le cadre d'analyses qualitatives et/ou quantitatives (encadré 2).

L'appareil utilisé est le MicroPHAZIRTM de Polychromix, spectromètre portable travaillant dans la gamme du proche infrarouge. C'est un système analytique rapide qui permet d'identifier de nombreuses compositions explosives ainsi que d'autres éléments ayant une réponse dans ce domaine de longueurs d'onde (fibres, plastiques...).

Permettant d'effectuer une analyse sans ouvrir un contenant (dépendant entre autres de son épaisseur et de sa réponse dans la gamme de longueurs d'onde utilisée : verre transparent par exemple), il s'agit d'une avancée majeure pour les spécialistes en explosifs, tant en termes de sécurité que d'efficacité.

La spectrométrie à mobilité ionique

Fréquemment utilisée sur le terrain, la spectrométrie à mobilité ionique [14] permet de fournir de précieuses orientations, notamment pour l'identification des traces (encadré 2). Particulièrement simple à réaliser, le prélèvement est effectué par frottis au niveau de zones pertinentes à l'aide d'un support spécifique. Ce dernier est ensuite introduit dans l'appareil afin de procéder à l'analyse.

Conclusion

Attentats, explosions, sécurité, voire sûreté, sont des termes forts à manier avec précaution dans un contexte géopolitique toujours plus sensible. Les moyens techniques développés pour faire face aux besoins sécuritaires de la population doivent donc être à la hauteur des enjeux. Tant au niveau des industriels que des laboratoires d'État accrédités, chacun doit évoluer en permanence : les uns pour fournir des technologies de plus en plus rapides et fiables en matière de détection et de caractérisation d'explosifs, les autres pour développer des méthodes ou des protocoles en vue de pouvoir appréhender de la meilleure façon possible des scènes de crime particulièrement complexes telles que les scènes d'explosion.

À cette fin, obtenir rapidement les éléments matériels pertinents nécessaires à la compréhension de l'évènement et à la recherche de ses causes est un enjeu majeur. En effet, outre l'importance de fournir aux enquêteurs les premiers éléments leur permettant de procéder aux investigations initiales, il est également nécessaire d'apporter des réponses aux autorités hiérarchiques, administratives ou judiciaires pour, à chaque niveau, prendre ainsi les mesures idoines.

Pour répondre à cette mission, il est donc fondamental de pouvoir disposer d'outils transportables, rapides à mettre en œuvre, non destructifs, et dont la diversité et la complémentarité permettent le croisement des résultats obtenus. Ces moyens et méthodes de détection d'explosifs de terrain réunies

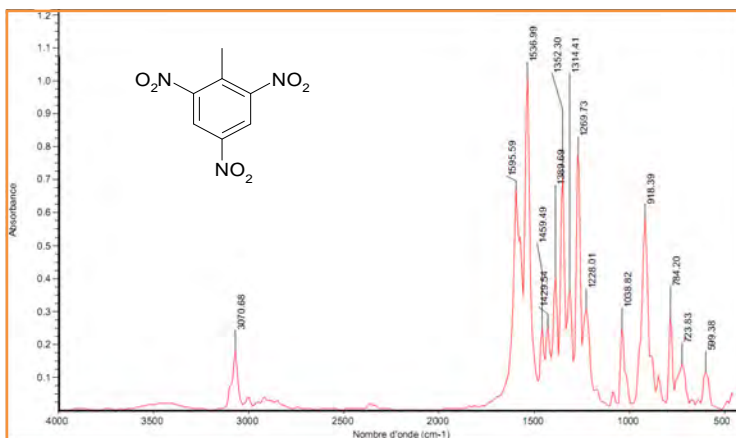


Figure 6 - Spectre infrarouge du TNT.

Les techniques spectroscopiques

Certaines techniques spectroscopiques comme la spectrométrie infrarouge [12] ou proche infrarouge [13] peuvent également apporter les premières orientations nécessaires aux experts. À l'instar de la CCM, elles sont en général très rapides à mettre en œuvre et souvent non destructives, avantage non négligeable lorsque l'expert dispose de peu de matière.

Que ce soit pour l'analyse d'explosifs mais aussi celles de stupéfiants, de produits phytosanitaires ou encore de matériaux, il existe des appareils facilement transportables et s'appuyant sur ces technologies qui permettent de répondre rapidement aux besoins opérationnels.



Figure 7 - Présentation du laboratoire mobile (Lab'UNIC) développé au sein de l'IRCGN.

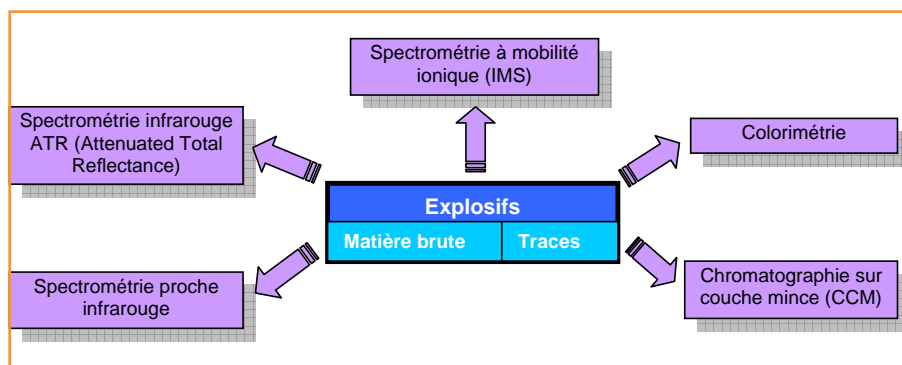


Figure 8 - Choisir une technique analytique adaptée à l'élément à analyser (matière brute, trace...).

au sein du plateau technique pluridisciplinaire de l'IRCGN sont désormais incontournables pour la mise en évidence d'éléments matériels pertinents nécessaires à la compréhension du sinistre. Ainsi, les experts et les moyens techniques de l'IRCGN sont projetables en France ou à l'étranger, que ce soit dans le cadre de l'investigation post-attentat ou plus généralement dans d'autres domaines de la criminalistique (stupéfiants, armes à feu, empreintes digitales...) pour lesquels la chimie, pour ne citer qu'elle, joue un rôle majeur.

Notes et références

- (1) Gargousse : cartouche de recharge de la poudre à canon.
- (2) Les tests commerciaux principalement utilisés au laboratoire sont les tests Dropex⁺ commercialisés par E2SEC Technologies, les tests Ident^a commercialisés par Isis Analytics, ou encore les tests bandelettes commercialisés par Merck.
- [1] Quinchon J., *Les Explosifs*, Lavoisier, 2^e éd., 1987.
- [2] Akhavan J., *The Chemistry of Explosives*, RSC Publishing, 1998.
- [3] Duguet J.R., *Les Explosifs primaires et les Substances d'initiation*, Masson, 1984.
- [4] Quinchon J., Tranchant J., Nicolas M., *Les Poudres pour Armes*, Lavoisier, 2^e éd., 1986.
- [5] Groupe de travail de pyrotechnie, *Dictionnaire de Pyrotechnie*, 4^e éd., 1994.
- [6] Jungreis E., *Spot Test Analysis*, Wiley, 2nd ed, 1985.
- [7] Charlot G., *Les réactions chimiques en solution – L'analyse qualitative minérale*, Masson, 1969.
- [8] Charlot G., *Analyse qualitative rapide des cations et des anions*, Dunod Université, 1980.
- [9] Ledroit P., *Détection colorimétrique de produits stupéfiants ou explosifs et confirmation par analyse infrarouge (FTIR) ou UV*, Rapport de stage de 3^e année d'étude à l'ENSCL, 2006.
- [10] Yionon J., *Forensic and environmental Detection of Explosives*, John Wiley & Sons, 1999.
- [11] Yionon J., Zitirin S., *The Analysis of Explosives*, Pergamon Press, 1981.
- [12] Baurecht D., Reiter G., Hassler N., Schwarzott M., Fringeli U.P., Application of special FTIR ATR techniques for quantitative structural analysis of thin surface layers, *Chimia*, 2005, 59, p. 226.
- [13] Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., *Principes d'Analyse instrumentale*, DeBoeck Université, 5^e éd., 2003.
- [14] Fuche C., Deseille J., La spectrométrie à mobilité ionique pour détecter les stupéfiants et les explosifs, *L'Act. Chim.*, 2010, 342-343, p. 91.



Y. Marchal



F. Martinez



D. Gardebas



J.-F. Errard



J. Escrich



B. Frère



G. Cognon



P. Ledroit

Yann Marchal (auteur correspondant) est responsable de l'unité d'expertise Explosifs à l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN)*, au sein de laquelle travaillent également **Fabienne Martinez**, **Dominique Gardebas**, **Jean-François Errard** et **Jérôme Escrich**. **Bertrand Frère** et **Guillaume Cognon**, son adjoint, sont responsables du département Environnement, Incendie et Explosifs (IRCGN)*. **Pierre Ledroit** travaille au sein du département Empreintes digitales (IRCGN)*.

* IRCGN, 1 boulevard Théophile Sueur, F-93110 Rosny-sous-Bois.
Courriel : yann.marchal@gendarmerie.interieur.gouv.fr

La microscopie électronique à balayage, un outil d'identification et de caractérisation des résidus de tir

Sébastien Charles

Résumé

Lors d'un tir par arme à feu, des particules provenant de la munition (projectile, poudre, amorce et étui) sont expulsées par la bouche du canon et par les différents autres orifices de l'arme, contaminant l'environnement immédiat du tireur. Ces particules sont dénommées « résidus de tir ». Effectuer une recherche et une caractérisation de ces particules sur des pièces à conviction va permettre de confondre un individu suspecté d'être l'auteur d'un ou plusieurs tirs. Jusqu'à présent, la méthode de choix pour l'identification des résidus de tir est la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X (MEB/EDX). Comme la persistance des résidus de tir est faible (surtout sur les mains), les prélèvements doivent être réalisés le plus rapidement possible, à l'aide de kits spéciaux mis à la disposition des forces de police. En fonction du contexte, il peut être difficile d'interpréter certains résultats. Dès lors, une approche au cas par cas nécessitant l'examen de références balistiques est privilégiée par rapport à un traitement routinier, peut-être plus rapide mais moins fiable.

Mots-clés

Résidus de tir, armes à feu, MEB/EDX, prélèvements, criminalistique.

Abstract

Scanning electron microscopy, a valuable tool to identify and characterize gunshot residues

During discharge from a firearm, primer and gunpowder residues as well as metal particles from the projectile and the cartridge case are expelled from the muzzle and other openings of the fire-arm, contaminating the vicinity of the shooter. These residues are referred as gunshot residues. Performing gunshot residue analysis on exhibits from an individual suspected to be the shooter will help the Court in dealing with the case. Up to now, the method of choice for detecting gunshot residues is the scanning electron microscopy coupled to energy-dispersive X-ray microanalysis (SEM/EDX). As the persistence of gunshot residues (especially on hands) is low, sampling has to be performed as quickly as possible. This is done by using special sampling kits provided to the police forces. Depending on the context of the case, the interpretation of the results can be challenging. Therefore a case-by-case approach is highly recommended instead of a routine analysis.

Keywords

Gunshot residues, fire-arms, SEM/EDX, sampling, forensic science.

Lors d'un tir par arme à feu, des résidus sont produits et se répandent aux alentours de l'arme et on en retrouve sur tout objet et personne présents dans l'environnement immédiat du tir. C'est ainsi que des résidus de tir sont notamment retrouvés sur les mains et les vêtements du tireur. Ces particules, invisibles à l'œil nu car leur taille varie de quelques dixièmes à quelques dizaines de microns, ont une morphologie de type globulaire et se caractérisent par une composition riche en métaux lourds. Depuis une trentaine d'années, la microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse X (MEB/EDX) est la technique qui, de loin, est la plus utilisée pour l'identification et la caractérisation des résidus de tir, offrant un appui incontestable aux enquêtes judiciaires concernées par l'utilisation d'armes à feu.

Les résidus de tir

Formation

Pour comprendre l'origine et la composition des résidus de tir, il convient de détailler les éléments constitutifs d'une munition (*figure 1*) : on y retrouve un projectile (la balle ou la

charge de plomb dans le cas d'une munition de chasse), serti dans un étui (ou douille), lui-même rempli de poudre propulsive ; une capsule d'amorce est également logée dans le culot de l'étui.

Lors du choc occasionné par le percuteur, l'amorce produit une étincelle qui va enflammer la poudre propulsive, avec comme résultat une augmentation brutale de la pression et de la température à l'intérieur de l'étui ; ces conditions extrêmes vont permettre au projectile d'être extrait de l'étui et du canon de l'arme.

Après le coup de feu, les gaz chauds vont très rapidement se refroidir et se condenser sous forme de petites particules, pour la plupart d'aspect globulaire (*figure 2*) ; celles-ci vont s'échapper de l'arme par les différents orifices et se déposer dans l'environnement immédiat du tireur. Ce sont de tels résidus qui peuvent permettre de désigner un suspect et de le confondre.

Composition et caractéristiques

Les résidus de tir sont constitués d'une composante organique (provenant essentiellement d'imbrûlés de la poudre propulsive) et d'une composante inorganique. C'est cette

Persistence des résidus

La persistance des résidus de tir sur les mains d'un tireur ne dépasse généralement pas quelques heures. En effet, il a été montré, dans des conditions expérimentales contrôlées, que le nombre de résidus de tir initialement déposés sur les mains décroissait de manière quasi exponentielle. Ainsi, de plusieurs centaines, voire milliers de résidus de tir déposés sur les mains au moment du tir, ce nombre peut ne plus être que d'une dizaine, voire moins, après quatre heures. Au fait que les particules déposées adhèrent mal à la peau, s'ajoute celui que les mains touchent de nombreux objets et que ces contacts occasionnent à chaque fois des pertes importantes.

Cette persistance limitée entraîne le fait qu'au-delà d'un certain délai (six heures par exemple), il peut être décidé que l'analyse des prélèvements effectués sur les mains ne soit pas effectuée. Une autre stratégie consiste à examiner la demande au cas par cas ; en effet, il est parfois possible que le délai entre les faits et les prélèvements soit long mais que des résidus de tir soient tout de même identifiés sur les prélèvements, les activités du tireur n'ayant pas eu pour conséquence une perte trop importante de résidus de tir. Par ailleurs, même si le délai entre le tir et les prélèvements est important, le dernier contact du

tireur avec l'arme est parfois beaucoup plus proche dans le temps, d'où une persistance plus élevée qu'attendue.

La persistance des résidus de tir sur les objets, et en particulier sur les vêtements, est généralement meilleure, de par la nature de la surface sur laquelle les résidus de tir se déposent. Il n'est pas rare de retrouver des résidus de tir sur des prélèvements relatifs à des vêtements en coton ou en laine plusieurs jours après les faits.

Prélèvements

Dans le cadre de l'expertise en résidus de tir, lorsqu'un suspect est appréhendé, des prélèvements sur ses mains sont généralement effectués au moyen d'un kit constitué de plusieurs tamponnoirs munis de faces collantes. Ces faces collantes vont être appliquées sur les mains du suspect afin d'y récolter un maximum de particules. Chaque tamponnoir est ensuite conditionné de façon hermétique dans un emballage scellé, pour éviter d'éventuelles pertes de particules et se prémunir de contaminations fortuites. Comme les particules sont très labiles, le délai entre les faits et les prélèvements doit être le plus court possible, impliquant qu'ils soient effectués le plus vite possible par les techniciens en scène de crime appelés sur place (figure 3).

Généralement, les vêtements sont également saisis pour prélèvements et analyses ultérieures. Les prélèvements ont plutôt lieu au sein du laboratoire chargé d'effectuer les analyses qui dispose de locaux adéquats et contrôlés pour éviter tout problème de contamination (figure 4).

Les prélèvements ne se limitent pas uniquement aux mains de suspects et à leurs vêtements : tout objet susceptible

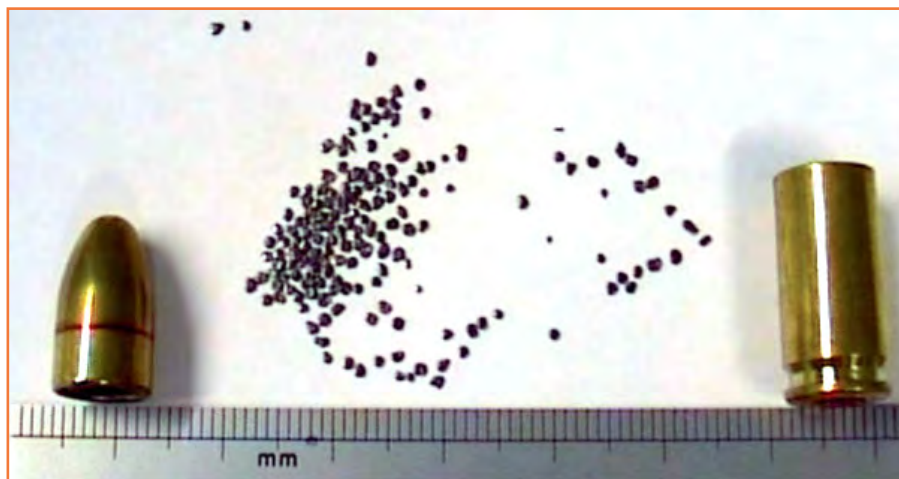


Figure 1 - Éléments constitutifs d'une munition.

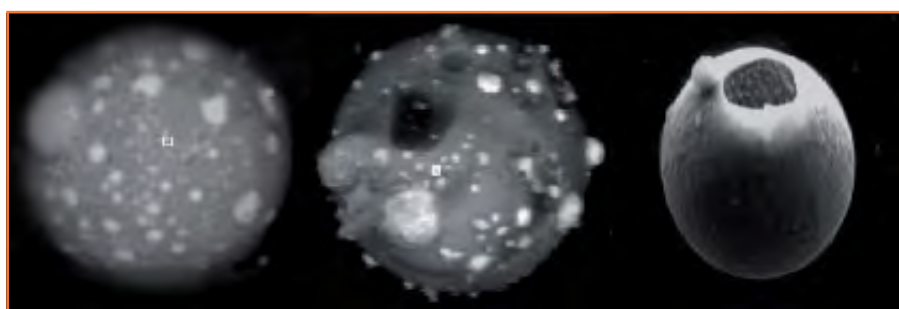


Figure 2 - Quelques exemples de particules de résidus de tir.

dernière qui est principalement le reflet de la composition du projectile (souvent en plomb), de l'étui (principalement du laiton) et de l'amorce. Les amorces des munitions que l'on trouve classiquement sur le marché sont généralement constituées d'un mélange de sels de plomb, baryum et antimoine.

Si la majorité des résidus de tir sort par la bouche du canon, une fraction s'échappe également par les orifices périphériques que présente l'arme, contaminant ainsi le tireur. Le nombre de particules qui vont se déposer sur les mains de ce dernier varie de quelques dizaines à plusieurs milliers et est fonction du type d'arme utilisé. En effet, un revolver et un pistolet semi-automatique vont libérer beaucoup de résidus de tir, par suite de la présence d'une fenêtre d'éjection (dans le cas du pistolet) ou d'un barillet (dans le cas d'un revolver), laissant latéralement de larges orifices par où des résidus peuvent s'échapper. Par contre, dans le cas des carabines et des fusils de chasse, pour lesquels l'étui reste positionné dans la chambre après le tir, l'enceinte est généralement plus confinée et la quantité de résidus libérés par les côtés est nettement plus faible.

Recherche de résidus de tir sur un suspect

L'expertise consiste à rechercher la présence de résidus de tir sur les pièces à conviction associées à un individu suspecté d'avoir tiré ou simplement manipulé une arme à feu. Le lien éventuel entre un incident de tir et un suspect peut être renforcé en comparant la composition des éventuelles particules d'intérêt retrouvées sur plusieurs pièces à conviction.



Figure 3 - Camionnette d'intervention de l'INCC.

d'avoir été en contact de manière directe (transfert primaire) ou indirecte (transfert secondaire) avec un environnement de tir ou d'arme à feu peut faire l'objet d'un prélèvement, comme par exemple du mobilier présent sur une scène de crime ou un véhicule utilisé lors d'un fait.

Analyse des prélèvements

Les techniques actuelles n'étant pas suffisamment sensibles à l'analyse de la fraction organique des résidus de tir, l'analyse se focalise pour le moment sur la fraction inorganique. Cette recherche s'effectue à l'aide de microscopes électroniques à balayage, seuls instruments capables de visualiser des microparticules (de l'ordre du micron) tout en permettant de déterminer leur composition élémentaire.

Le principe est le suivant : un faisceau d'électrons va balayer le tamponnoir, interagissant avec la matière en surface sur une profondeur de quelques microns au maximum. Lorsque la matière irradiée est composée d'éléments lourds, le faisceau aura tendance à être rétrodiffusé. Un détecteur judicieusement placé dans le microscope va alors capter ce faisceau rétrodiffusé, permettant d'identifier les zones riches en éléments lourds. En sachant que les résidus de tir – du moins leur fraction inorganique – sont dans leur grande majorité composés d'éléments lourds, ce détecteur permettra de les distinguer de la matière moins dense.

Par ailleurs, en interagissant avec l'échantillon, les électrons induisent une excitation de la matière irradiée donnant lieu à l'émission de rayons X. Ce rayonnement va être caractéristique des atomes irradiés et va donc permettre de les identifier, donnant ainsi une information non ambiguë sur la composition élémentaire de la matière, en l'occurrence les résidus de tir.

Le travail de recherche peut s'apparenter, toutes proportions gardées, à la recherche de confettis éparpillés aléatoirement sur un terrain de football. Ainsi le développement de cette technique de recherche et d'analyse n'a pu se faire qu'au prix d'une automatisation quasi complète du processus. Le travail du microscopiste consiste donc à lancer la recherche automatique et une fois l'analyse terminée, à contrôler les résultats obtenus afin de s'assurer des attributions et du classement corrects des différentes particules

identifiées par l'analyse automatique. C'est ainsi que chaque particule d'intérêt est contrôlée individuellement par le microscopiste. Dès lors, même si l'automatisation apporte un gain de temps indéniable, l'étape de vérification demeure souvent longue et fastidieuse.

Rapport d'expertise

La littérature scientifique rapporte que les particules contenant à la fois du plomb, du baryum et de l'antimoine, constituants de l'amorce des munitions classiques, ne peuvent provenir que d'un incident de tir...

Le rapport d'expertise reprendra donc le nombre de particules d'intérêt retrouvées (association des trois éléments ciblés), ainsi qu'une interprétation de ces résultats en fonction du contexte et des conditions de prélèvement. Comme la persistance des résidus de tir peut être faible, l'interprétation des résultats devra tenir compte du délai entre les faits et les prélèvements et de l'activité supposée du suspect. Néanmoins, et malgré les éventuelles difficultés d'interprétation, les résultats obtenus sont généralement exploitables.

Évolution de l'expertise en résidus de tir

Ce domaine d'expertise connaît à l'heure actuelle une évolution importante, notamment par suite de la commercialisation de munitions dites « vertes », ainsi désignées car elles ne libèrent pas de particules riches en plomb. De nouveaux critères techniques sont en effet pris en compte dans le choix de la composition des amorces, afin d'éviter une pollution intempestive de l'atmosphère par des particules riches en plomb (on pense notamment aux stands de tir). La stratégie analytique de l'expert doit donc être revue en conséquence puisqu'il ne trouvera pas la combinaison caractéristique plomb-baryum-antimoine qu'il avait l'habitude de chercher...

Pour compliquer encore l'interprétation, des effets mémoires de l'arme litigieuse peuvent intervenir dans la mesure où des résidus provenant de tirs antérieurs peuvent être libérés lors d'un coup de feu.

Dès lors, la caractérisation du type de particules produit lors d'un tir se fait idéalement en effectuant des tirs de référence avec l'arme et les munitions litigieuses. Des prélèvements effectués sur les mains du tireur de référence sont alors effectués et analysés, pour établir les types de résidus de tir à rechercher sur les prélèvements relatifs à un suspect. Néanmoins, dans de nombreux cas, l'arme et les munitions litigieuses font défaut. Si des étuis sont retrouvés sur le lieu des faits, leur analyse permettra – du moins partiellement – d'établir les types de résidus de tir produits. Enfin, en l'absence de toute référence balistique, il reste possible d'avoir une idée du type de résidus de tir en analysant par exemple les vêtements de la victime. À défaut, la recherche se focalisera uniquement sur les particules riches à la fois en plomb, baryum

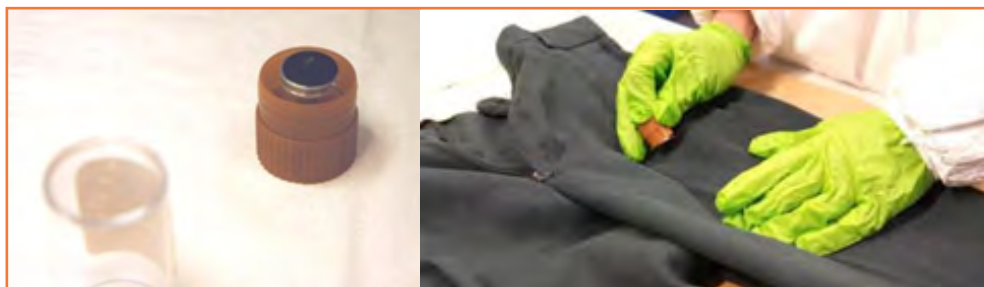


Figure 4 - Tamponnoir et prélèvement d'échantillons de résidus.

et antimoine, seules particules considérées comme caractéristiques de résidus de tir.

Ainsi, d'un processus *a priori* simple basé sur l'identification des particules caractéristiques plomb-baryum-antimoine, le travail de l'expert a évolué vers une analyse au cas par cas où chaque élément balistique, environnemental et contextuel doit être pris en considération afin d'interpréter au mieux les résultats ; ces résultats permettent alors par rapport à un *modus operandi* de soutenir une hypothèse plutôt qu'une autre, fournissant ainsi des éléments de réponse aux questions que se posent les magistrats et enquêteurs dans le cadre de leurs dossiers.



Sébastien Charles

est expert en résidus de tir, chef de travaux à l'Institut National de Criminalistique et Criminologie (INCC)*.

* INCC, Chaussée de Vilvorde 100, B-1120 Bruxelles (Belgique).
Courriel : sebastien.charles@just.fgov.be
www.incc.fgov.be

HORIBA
Scientific



L'innovation en mouvement, 8 nouveautés pour votre laboratoire



- ✓ Affinité et cinétique d'interaction
- ✓ Analyse élémentaire par Fluorescence X
- ✓ Compteur de particules
- ✓ Contrôle Qualité
- ✓ Fluorescence et absorption combinées
- ✓ Interactions moléculaires sans marquage
- ✓ Micro-ondes
- ✓ Potentiel zêta
- ✓ Préparation d'échantillon pour ICP&AA
- ✓ Raman
- ✓ Spectroscopie moléculaire
- ✓ Taille de particules

www.horiba.com/scientific

ad.sci@horiba.com

Explore the future

Automotive Test Systems | Process & Environmental | Medical | Semiconductor | Scientific

HORIBA

Analyses de métaux

Comparaison d'alliages balistiques

Bertrand Frère, Fabien Suchaud, Guy Brun et Nicolas Haraczaj

Résumé	La comparaison de la composition d'éléments métalliques entre des échantillons prélevés sur une scène de crime et des échantillons prélevés lors de perquisitions peut permettre d'établir un lien entre un fait et une ou plusieurs personnes. Cette analyse fait appel à une étape de minéralisation suivie d'une quantification par ICP-MS. Les éléments majoritaires, mais également les éléments traces et les impuretés sont mesurés.
Mot-clés	Criminalistique, plomb, rapports isotopiques, ICP-MS, alliage balistique.
Abstract	Balistic alloys analysis and comparison Comparing the composition of metallic elements between samples from a crime scene and samples taken during search can establish a link between a fact and one or more persons. This analysis uses a mineralization step followed by quantification by ICP-MS. The major elements but also trace elements and impurities are measured.
Keywords	Forensic science, lead, isotopic ratio, ICP-MS, balistic alloy.

De nombreux fragments métalliques peuvent être retrouvés sur une scène de crime. Qu'ils s'agissent d'éclats d'un engin explosif improvisé, de fragments laissés par l'arme du crime ou de résidus de projectiles balistiques, il peut être important pour l'enquête de déterminer précisément la nature de l'échantillon prélevé, et plus précisément sa composition chimique. De plus, lorsque plusieurs éléments sont découverts, la comparaison de leur composition permettra de déterminer s'ils peuvent avoir ou non une origine commune [1].

Plusieurs techniques permettent de réaliser l'étude des compositions des métaux. L'ICP-MS (« induced coupled plasma mass spectrometry » ou plasma induit couplé à la spectrométrie de masse), largement utilisé en criminalistique [2], est une technique de choix pour réaliser ces analyses.

Lors de la comparaison d'alliages balistiques, les méthodes de chimie analytique ne sont pas mises en œuvre en première intention. Ce sont systématiquement des méthodes classiques de balistique qui sont d'abord employées, comme l'observation optique à l'aide de stéréomicroscope pour la recherche et l'étude des stries caractéristiques. Lorsque ces méthodes ne peuvent pas être appliquées, du fait par exemple de la déformation trop importante du projectile, les méthodes de chimie analytique prennent alors toute leur importance [3].

Plusieurs techniques analytiques peuvent être mises en œuvre, mais les dossiers soumis au laboratoire concernant dans leur grande majorité des projectiles en plomb, c'est donc la méthodologie mise en place pour l'analyse de ces projectiles qui sera décrite ci-après.

Techniques d'analyse

La première étape, non destructive, peut être réalisée soit par fluorescence X soit par microfluorescence X en fonction de la taille de l'éclat après un nettoyage de sa surface. Cette technique permet de confirmer la nature de l'élément saisi (origine balistique ou non) et de réaliser une première descri-

mination. Lorsque la nature des métaux est similaire, une analyse quantitative par ICP-MS est réalisée après une étape de minéralisation par voie humide sous agitation ultrasonique (cuve à ultrasons). Cette analyse va permettre de quantifier les éléments présents dans l'alliage de plomb, mais également de travailler sur les rapports isotopiques du plomb [4-5].

S'agissant d'une analyse comparative, les paramètres de la minéralisation sont identiques et standardisés pour tous les échantillons. Les réactifs utilisés sont ultra purs, de même que les solvants et l'eau.

Outre les solutions utilisées pour le calibrage des appareils, des échantillons de plomb où sont certifiées les teneurs en impuretés⁽¹⁾, en antimoine⁽²⁾ et en ratios isotopiques⁽³⁾ sont utilisés tout au long de l'analyse.

L'analyse par fluorescence X ou par microfluorescence X ne nécessite *a priori* pas de préparation particulière. Toutefois, la technique utilisée étant une technique d'analyse de surface, si l'éclat présente de nombreux corps étrangers (sang, terre...), il peut être nécessaire d'en nettoyer la surface à l'aide d'une solution d'acide nitrique à 2 %. Lorsque cette analyse ne montre pas de différence, une analyse par ICP-MS est réalisée de façon à quantifier les éléments traces et les impuretés. Si aucune différence n'est mise en évidence, une quantification des rapports isotopiques du plomb est alors effectuée.

La prise d'essai est réalisée dans des conditions contrôlées, soit à l'aide d'une perceuse équipée d'un foret en tungstène, soit à l'aide d'une pince coupante. Idéalement, la prise d'essai doit être précisément d'environ 100 mg.

Contrairement à ce qui est couramment pratiqué [5-6], la minéralisation effectuée au laboratoire utilise un mélange à base d'eau oxygénée (H₂O₂), d'acide tétrafluoroborique (HBF₄) et d'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) en concentrations similaires.

Une analyse préliminaire de chaque minéralisat dilué au 1/10 permet de déterminer de façon semi-quantitative les éléments présents dans les solutions. Si aucune différence notable n'apparaît, une analyse quantitative est réalisée.

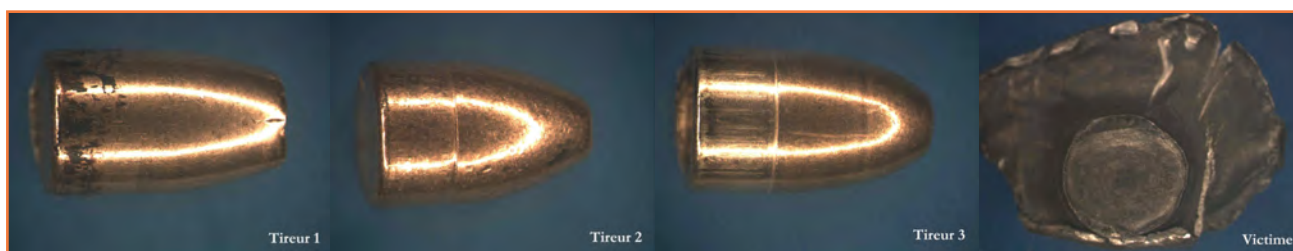


Figure 1 - De gauche à droite : projectiles des tireurs 1, 2 et 3 et prélevé sur la victime.

Résultats de l'analyse des éléments trace et des impuretés.

Scellé	Victime		Tireur 1		Tireur 2		Tireur 3	
	Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2	Essai 1	Essai 2
Antimoine	4,2 %	4,2 %	3,6 %	3,9 %	3,6 %	3,8 %	3,2 %	3,2 %
Étain	0,19 %	0,19 %	0,20 %	0,12 %	0,29 %	0,29 %		
Arsenic	0,04 %	0,04 %	0,04 %	0,03 %	0,02 %	0,01 %		
Bismuth	0,01 %	0,01 %	0,01 %	0,01 %	0,01 %	0,01 %	0,03 %	0,03 %
Argent					0,003 %	0,003 %	0,001 %	
Indium	0,001 %	0,001 %	0,001 %	< 0,001 %	0,001 %	0,001 %		
Nickel	0,001 %	0,001 %	0,001 %	0,001 %				

Il s'agit alors de mettre en évidence la présence d'un certain nombre d'éléments chimiques comme l'antimoine (Sb^{121}), utilisé comme durcisseur dans les alliages de plomb, mais également de déterminer les teneurs des éléments présents à l'état de traces au sein du plomb, à savoir le nickel (Ni^{62}), le cuivre (Cu^{65}), le zinc (Zn^{67}), l'arsenic (As^{75}), le sélénium (Se^{82}), l'argent (Ag^{107}), le cadmium (Cd^{111}), l'étain (Sn^{120}), le baryum (Ba^{137}), le titane (Ti^{47}) et le bismuth (Bi^{209}) [7].

Seuls les éléments présents sont reportés dans le tableau de résultats. Enfin, les valeurs des rapports isotopiques du plomb sont déterminées ($^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$) [8].

Chaque analyse est réalisée sur deux prises d'essai (si l'échantillon le permet) et sur trois répliquats, ce qui permet de calculer le coefficient de variation.

L'étude commence par l'exploitation des teneurs en antimoine, puis en impuretés, et enfin l'analyse des rapports isotopiques. Concernant ces derniers, les écarts types calculés à partir de la déviation standard relative (RSD) établie sur trois répliques sont pris en compte pour la comparaison.

Dans le cas où les teneurs en antimoine, en impuretés et les trois rapports isotopiques du plomb ($204/206$, $207/206$ et $208/206$) sont non différenciables, une origine commune du plomb peut être envisagée. En revanche, dès qu'une mesure fait apparaître des différences, il est possible d'indiquer que les plombs analysés sont différents.

Exemple d'application

Les forces de l'ordre (police municipale et police nationale), alertées d'un braquage en cours dans une bijouterie, se transportent sur zone et sont pris à partie par les malfaiteurs. Lors des échanges de coups de feu, une personne ne prenant pas part aux faits est touchée mortellement. Les braqueurs sont finalement interpellés et leurs armes sont saisies (figure 1).

Une étude balistique des différentes trajectoires de tirs est réalisée afin de déterminer l'origine du tir mortel. Cette étude aboutit à l'hypothèse selon laquelle les trois tireurs pourraient

être l'auteur du tir mortel (il s'agit ici d'un des malfaiteurs, d'un policier municipal et d'un policier de la police nationale). Les armes des trois tireurs sont saisies mais le projectile prélevé sur la victime est trop dégradé et ne permet pas une étude comparative munition/arme (figure 1). Ce projectile est compatible avec les armes des trois tireurs (même calibre).

De fait, une approche par la comparaison de la composition chimique des munitions est réalisée. Les munitions des chargeurs des trois armes saisies sont récupérées et leurs compositions sont comparées selon le protocole décrit précédemment. Les trois tireurs sont référencés tireur 1, tireur 2 et tireur 3. Chaque chargeur contenant un seul type de munition (même marque), deux munitions sont prélevées par tireur pour étudier l'homogénéité des compositions.

Les résultats de l'analyse des éléments traces et des impuretés sont présentés dans le tableau ci-dessus.

Les teneurs des différents éléments analysés, et ce pour les trois tireurs, sont comparées à celles obtenues pour le projectile ayant touché la victime. On constate une forte similitude entre la munition du tireur 1 et celle prélevée sur la victime.

Concernant le tireur 2, quelques différences notables sont mises en évidence pour trois éléments (Sn, As et Ag). Cette première analyse, qui montre l'absence d'étain, semble exclure qu'une munition du tireur 3 ait touché la victime.

Les résultats obtenus sur la mesure des rapports isotopiques sont représentés sur la figure 2 (en ordonnées, le nombre de coups, et en abscisse, les échantillons).

L'étude des rapports isotopiques du plomb, que ce soit $204/206$, $207/206$ ou $208/206$, confirme ce dernier point. De même, les rapports isotopiques $207/206$ et $208/206$ des munitions du tireur 2 sont différents de ceux mesurés sur la munition prélevée sur la victime, ce qui permet également d'exclure cette munition. Enfin, les trois rapports mesurés sur la munition prélevée sur la victime et celles utilisées par le tireur 1 ne sont pas différenciables.

L'analyse de la composition des munitions associée à une étude de trajectoire balistique a ainsi permis de déterminer l'origine du tir mortel.

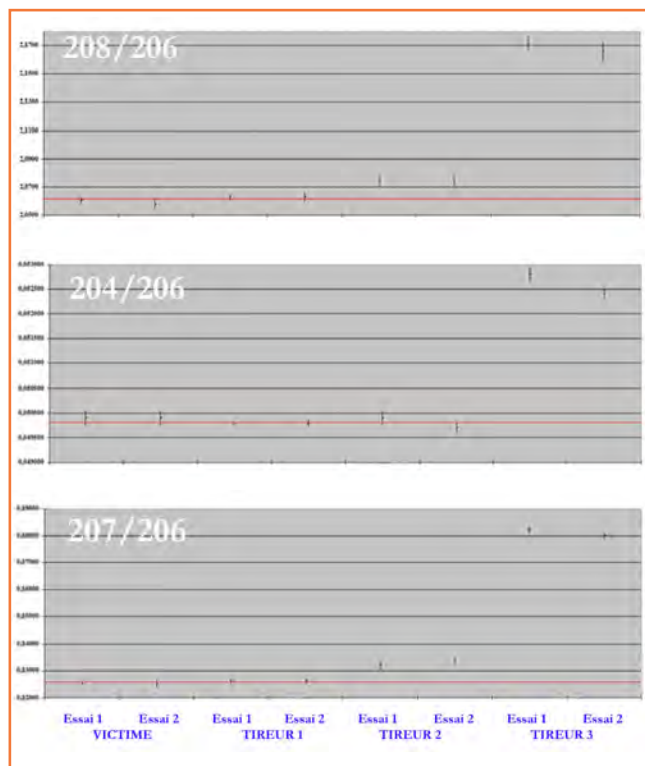


Figure 2 - Mesure des rapports isotopiques du plomb : 208/206, 204/206 et 207/206.

Conclusion

L'étude de la composition des munitions est un outil intéressant lorsqu'une comparaison balistique classique n'est pas réalisable. Toutefois, pour que cette étude soit pertinente, il faut réduire le nombre de munitions à comparer, ce qui peut être fait par exemple par une étude de trajectoire balistique ou de compatibilité des munitions.

L'étude des rapports isotopiques seule n'est pas suffisante. Il est nécessaire de prendre l'ensemble de la composition pour que les conclusions soient pertinentes.

Notes et références

- (1) BCR[®]-288 : matériau de référence certifié de plomb avec impuretés ajoutées (As, Bi, Cd, Cu, Se, Te, Tl et Zn).
- (2) Lead/Antimony binary PA 1.0 Batch n°B : matériau de référence certifié plomb/antimoine.
- (3) SRM 981 : matériau de référence certifié de plomb avec ratios isotopiques définis (Pb²⁰⁴, Pb²⁰⁶, Pb²⁰⁷ et Pb²⁰⁸).
- [1] Zeichner A., Recent developments in methods of chemical analysis in investigations of firearm-related events, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2003**, 376, p. 1178.
- [2] Ulrich A., Moor C., Vonmont H., Jodri H.R., Lory M., ICP-MS trace element analysis as a forensic tool, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2004**, 378, p. 1059.
- [3] Dufosse T., Tournon P., Comparison of bullet alloys by chemical analysis: Use of ICP-MS method, *Forensic Sci. Int.*, **1998**, 91, p. 197.
- [4] Zeichner A., Ehrlich S., Shoshai E. *et al.*, Application of lead isotope analysis in shooting incident investigations, *Forensic Sci. Int.*, **2006**, 158, p. 52.
- [5] Wunnapuk K., Durongkadech P., Minami T. *et al.*, Differences in the element contents between gunshot entry wounds with full-jacketed bullet and lead bullet, *Biol. Trace Elem. Res.*, **2007**, 120, p. 74.
- [6] Keto R.O., Analysis and comparison of bullet leads by inductively-coupled plasma mass spectrometry, *J. Forensic Sci.*, **1999**, 44, p. 1020.
- [7] Koons R.D., Grant D.M., Compositional variation in bullet lead manufacture, *J. Forensic Sci.*, **2002**, 47, p. 950.
- [8] Wunnapuk K., Minami T., Durongkadech P., Tohno S., Ruangyuttikarn W., Moriwake Y., Vichairat K., Sribanditmongkol P., Tohno Y., Discrimination of bullet types using analysis of lead isotopes deposited in gunshot entry wounds, *Biol. Trace Elem. Res.*, **2009**, 129, p. 27.



B. Frère



F. Suchaud



G. Brun



N. Haraczaj

Bertrand Frère (*auteur correspondant*) est chef du Département « Environnement Incendie Explosifs » à l'Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN)*.

Fabien Suchaud est chef de l'Unité d'Expertise « Environnement Analyse Chimique » du Département « Environnement Incendie Explosifs » à l'IRCGN*. **Guy Brun** et **Nicolas Haraczaj** y sont techniciens.

* IRCGN, Département ECX, 1 boulevard Théophile Sueur, F-93111 Rosny-sous-Bois Cedex.
Courriel : bertrand.frere@gendarmerie.interieur.gouv.fr

Je suis membre de la Société Chimique de France, et vous ?

Rejoignez le réseau des chimistes : votre association !
www.societechimiquedefrance.fr

Société Chimique de France

Imagerie par spectrométrie de masse pour la détection des produits stupéfiants

Gérard Hopfgartner, Tiffany Porta, Luc Alexis Leuthold et Emmanuel Varesio

Résumé L'imagerie par spectrométrie de masse, initialement développée pour l'analyse des peptides et des protéines dans les tissus biologiques, est également utilisable pour l'analyse de composés de faible poids moléculaire comme les stupéfiants. Cet article résume les principales techniques d'ionisation utilisées en imagerie – spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS), désorption/ionisation laser assistée par matrice (MALDI), désorption par électronébulisation (DESI) –, puis expose des exemples d'applications de ces techniques à l'analyse de stupéfiants dans différents échantillons, des tissus aux empreintes digitales, en passant par l'analyse d'un seul cheveu par MALDI pour la recherche de la cocaïne et de ses métabolites. La désorption par électronébulisation est appliquée pour l'analyse de comprimés d'ecstasy et la détection de LSD déposé sur des buvards. Enfin, pour l'analyse de composés isomères de la cocaïne dans les tissus, une nouvelle approche fondée sur la combinaison de l'analyse de surface par extraction liquide combinée à la spectrométrie de masse à mobilité ionique différentielle est présentée.

Mots-clés **Criminalistique, imagerie par spectrométrie de masse, ionisation à pression ambiante, SIMS, MALDI, DESI, stupéfiants, analyse de surface par extraction liquide, spectrométrie de masse à mobilité ionique différentielle.**

Abstract **Mass spectrometry imaging to detect narcotics**
Mass spectrometry imaging (MSI) was initially developed for the analysis of peptides and proteins in tissues samples but can also be applied to the analysis of low molecular weight compounds such as narcotics. This article summarizes the major ionization techniques used in MSI: secondary ion mass spectrometry (SIMS), matrix-assisted laser desorption ionization (MALDI) and desorption electrospray ionization (DESI). Selected applications are presented for the analysis of tissues and latent fingerprints as well as the detection of cocaine and its metabolites by MALDI in a single hair. Application of desorption electrospray is demonstrated for the analysis of ecstasy tablets as well as the detection of LSD in stamps. Finally, a novel approach is presented for the analysis of cocaine isomers in tissues by liquid extraction surface analysis combined with differential ion mobility spectrometry.

Keywords **Forensic science, mass spectrometry imaging, ambient ionization, SIMS, MALDI, DESI, narcotics, liquid extraction surface analysis, differential ion mobility spectrometry.**

Les techniques séparatives telles que la chromatographie en phase gazeuse (GC) ou la chromatographie en phase liquide (LC) couplée à la spectrométrie de masse (MS) jouent un rôle essentiel pour l'analyse des produits stupéfiants dans diverses matrices (sang, urine, tissus, cheveux, comprimés, timbres...). Dans la plupart des cas, l'analyse doit être précédée d'une préparation des échantillons, laquelle, dans le cas d'échantillons complexes comme les tissus biologiques, entraîne la perte d'une information importante : la répartition spatiale des composés analysés. L'imagerie par spectrométrie de masse (MSI) permet à la fois la détection, l'identification et la localisation de composés organiques de faible poids moléculaire, de peptides et de protéines, sur une surface généralement d'origine biologique [1]. Cette technique, qui ne nécessite pas de marquage radioactif des composés, utilise tous les nouveaux équipements de la spectrométrie de masse, tant pour ce qui concerne les sources d'ionisation que

les analyseurs de masse. La résolution des images produite est, selon les techniques, de l'ordre du submicromètre à plusieurs centaines de micromètres (μm).

L'analyse de surfaces par spectrométrie de masse est connue depuis de nombreuses années, mais son application à des matrices biologiques est récente. Les techniques d'ionisation les plus utilisées pour la MSI sont la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) [2-3], la désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI) [4] et la désorption par électronébulisation (DESI) [5]. La *figure 1* décrit les principes de base de ces techniques. Cet article expose les principales techniques d'imagerie qui peuvent être utilisées pour l'analyse de stupéfiants sur des empreintes digitales, dans des tissus, dans des comprimés, sur du papier et dans les cheveux ; la dernière partie est consacrée aux nouveaux systèmes, qui combinent l'analyse de surface par extraction liquide avec la spectrométrie de masse à mobilité ionique différentielle.

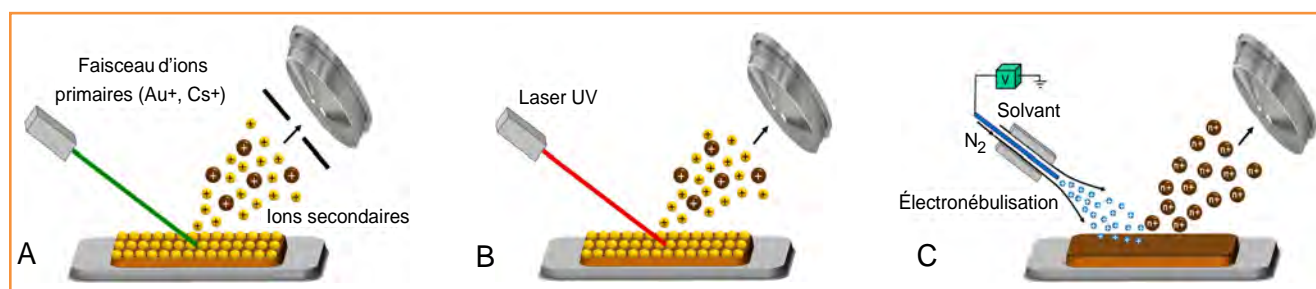


Figure 1 - Schémas des principales techniques d'ionisation utilisées pour l'imagerie par spectrométrie de masse.

A) Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) : l'échantillon est déposé sur une plaque et bombardé avec un faisceau d'ions primaires de haute énergie qui ionise les composés à la surface de l'échantillon ; B) Désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI) : un composé chimique UV absorbant (matrice) est appliqué sur la surface de l'échantillon où il va co-cristalliser avec les analytes. À l'aide d'un laser UV (337 ou 354 nm), la matrice et l'échantillon sont désorbés et les analytes sont ionisés, pour former, en mode d'ionisation positive, typiquement des ions $[M+H]^+$; C) Désorption par électronébulisation (DESI) : l'échantillon est déposé sur une plaque et un jet de gouttelettes chargées, formé par électronébulisation, ionise les analytes.

Les principales techniques

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) (figure 1A) est utilisée depuis 1977 pour l'analyse à haute résolution spatiale de composés organiques présents sur des surfaces [6]. Elle utilise un bombardement d'ions primaires de haute énergie afin de générer des ions secondaires à la surface de l'échantillon. Les ions primaires sont généralement Ga^+ , In^+ , Au^{n+} , C_{60}^+ ou Bi^{3+} , accélérés à des énergies de 5 à 25 keV. Grâce à la focalisation des faisceaux de ces ions, on obtient des résolutions spatiales inférieures au μm , ce qui est particulièrement utile pour l'analyse de cellules. En imagerie, la SIMS a tout d'abord été utilisée pour l'analyse d'éléments, puis elle a été appliquée à l'analyse de fragments de molécules, la fragmentation des molécules organiques étant souvent observée en raison des fortes énergies d'ionisation mises en jeu.

Afin d'améliorer la sensibilité vis-à-vis de certaines molécules, tels les peptides, et de réduire leur fragmentation lors de l'ionisation, il est possible de mélanger le composé à analyser avec un composé chimique (matrice) comme l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (2,5-DHB). Les matrices utilisées en SIMS sont généralement les mêmes que l'on utilise en MALDI ; on parle dans ce cas de spectrométrie de masse à ionisation secondaire améliorée par matrice (ME-SIMS) [7]. En général, la SIMS est couplée à un analyseur de masse à temps de vol ; toutefois, aucun système commercial ne permet actuellement d'effectuer de la spectrométrie de masse en mode tandem où l'ion précurseur d'intérêt est sélectionné dans un premier analyseur de masse et fragmenté par collision avec un gaz neutre pour générer des fragments spécifiques du composé analysé qui sont mesurés par un deuxième analyseur de masse.

Désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI)

Depuis son introduction [8], la désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI) (figure 1B) reste surtout utilisée pour l'analyse des peptides et des protéines, bien qu'elle soit également très intéressante pour analyser des petites molécules organiques [9] et des lipides. Le MALDI implique l'utilisation de composés absorbant les UV (matrice) mélangés avec l'échantillon à analyser (par exemple 2,5-DHB, l'acide 3,5-diméthoxy-4-hydroxycinnamique, ou l'acide α -cyano-4-

hydroxycinnamique). Les lasers utilisés sont le plus souvent des lasers N_2 (337 nm) ou Nd:YAG (355 nm), opérés à haute fréquence (1 000 Hz) pour permettre des acquisitions effectuées en mode balayage ou en mode discret. Dans ces conditions, les images sont obtenues avec des résolutions spatiales comprises entre 10 et 200 μm . En imagerie MS par MALDI, les analytes doivent être extraits de l'échantillon (tissu, cheveu, etc.), ce qui impose de déposer sur l'échantillon la matrice de façon homogène.

Le MALDI est la principale technique d'ionisation pour l'imagerie par spectrométrie de masse, soit à pression atmosphérique, soit sous vide. Elle est combinée à divers types d'analyseurs de masse [10-11], de préférence des analyseurs de masse à haute résolution qui permettent la mesure de la masse exacte des composés tels que l'Orbitrap [12], les temps de vol en mode tandem (TOF-TOF) ou le quadropôle combiné avec le temps de vol (QqTOF) [13]. Néanmoins, l'utilisation d'un hybride triple quadropôle trappe linéaire (QqQLIT) à résolution d'une unité de masse a également été décrite pour la réalisation d'analyses ciblées très rapides et avec une grande sensibilité, grâce notamment au mode d'acquisition permettant la mesure de réactions sélectionnées (SRM) [14]. Un triple quadropôle trappe linéaire est un spectromètre de masse composé de trois quadropôles (Q1, q2 et Q3), où q2 est une cellule de collision permettant la fragmentation, Q1 un quadropôle opérant en mode quadropôle, et Q3 un quadropôle qui peut être opéré en mode quadropôle (Q) ou trappe linéaire (LIT). L'avantage de ce type de spectromètre de masse est la possibilité d'utiliser différents modes d'acquisition spécifiques pour l'analyse quantitative ou qualitative [15].

La désorption par électronébulisation (DESI)

La désorption par électronébulisation (DESI) (figure 1C), décrite en 2004 [5], est une des premières techniques de désorption et d'ionisation effectuées à pression et température ambiantes introduites. Elle est fondée sur le principe de l'électronébulisation, lors de laquelle un jet de gouttelettes chargées (par exemple un mélange acidifié eau/méthanol lors d'une analyse en mode d'ionisation positive) est projeté avec un angle donné sur l'échantillon à analyser, celui-ci étant déposé sur une surface plane. Les molécules présentes à la surface de l'échantillon sont extraites et ionisées, ce qui crée une seconde génération d'ions, lesquels sont ensuite introduits dans le spectromètre de masse.

Opérant à pression atmosphérique, cette technique d'ionisation peut être couplée à presque tous les spectromètres de

masse équipés d'une source à électronébulisation (ESI). De la même façon qu'en ESI, des ions positifs ou négatifs monochargés sont générés pour les composés ayant un poids moléculaire inférieur à 1 000 Da, alors que des espèces multichargées sont générées pour les peptides et les protéines. Depuis la publication des premiers résultats obtenus avec le DESI, plus d'une vingtaine de techniques de désorption et d'ionisation ont été décrites, dont certaines ont été commercialisées [16]. Parmi elles, nous pouvons mentionner l'analyse directe en temps réel (DART) ou l'ablation laser combinée à l'électronebulisation (LAESI).

Quelques exemples d'applications

Imagerie par spectrométrie de masse : de l'analyse des tissus aux empreintes digitales

Jusqu'à présent, l'imagerie par MALDI de petites molécules a surtout été appliquée pour étudier la distribution des produits pharmaceutiques dans les tissus d'animaux, en complément à l'analyse par autoradiographie de sections de l'animal entier (QWBA). Cette approche se révèle également intéressante pour l'analyse de produits stupéfiants et de leurs métabolites dans une section de tissu *post mortem* (foie, rein, muscle, etc.). Les principaux avantages de cette technique par rapport à une approche fondée sur la chromatographie en phase liquide est la rapidité de l'analyse et la possibilité de ré-analyser l'échantillon avec des conditions différentes pour obtenir des compléments d'information. Une des limitations du MALDI par rapport à l'ESI est le fait qu'environ 10 % des composés organiques ne sont pas ionisés par MALDI ou ont un facteur de réponse faible.

Une autre application intéressante est la caractérisation moléculaire d'empreintes digitales présentes sur des surfaces (métal, verre, plastique) sans préparation d'échantillon dans le cas du SIMS ou du DESI [17], mais incluant une étape de dépôt d'une matrice pour le MALDI. De cette façon, il est possible non seulement d'obtenir une image de l'empreinte, qui peut être ensuite utilisée dans des logiciels de reconnaissance d'empreintes digitales pour l'identification de l'individu, mais également d'identifier l'exposition à des stupéfiants ou à des explosifs. De surcroît, si deux individus ont été en contact avec des substances différentes, il est possible de distinguer deux empreintes superposées [18-19], ce qui n'est pas possible avec les techniques conventionnelles.

Imagerie de stupéfiants dans les cheveux

La détection de produits stupéfiants dans les cheveux est extrêmement attrayante pour révéler une consommation chronique. Non seulement la collecte d'échantillon est non invasive, mais le cheveu est une matrice bien plus stable que les fluides biologiques car il peut être simplement conservé à température ambiante. En routine, la chromatographie en phase gazeuse ou liquide couplée à la spectrométrie de masse est la technique utilisée pour l'analyse des cheveux. Dans un premier temps, les cheveux sont lavés, broyés, puis font l'objet d'une longue extrac-

tion. Malheureusement, l'information de la répartition spatiale du composé est perdue au cours de cette procédure. Pour obtenir cette information, on doit segmenter les cheveux en sections de 10-20 mm, mais l'effort analytique reste considérable. De ce fait, l'analyse directe, sans séparation chromatographique, est particulièrement attrayante. Récemment, plusieurs groupes ont publié des travaux sur l'analyse d'un seul cheveu en utilisant des techniques d'imagerie, soit par SIMS, soit par MALDI [20].

Dans notre groupe, nous avons utilisé une plateforme comprenant une ionisation MALDI combinée à un analyseur de masse triple quadropôle trappe linéaire, afin de détecter la cocaïne et ses métabolites et de mesurer leur répartition sur toute la longueur d'un cheveu (figure 2). Le mode d'acquisition SRM pour l'analyse quantitative et l'utilisation d'un laser opérant à une fréquence de 1 000 Hz permettent une analyse sensible et ciblée de la cocaïne, de l'éthylcocaïne et de la benzoylecgonine [21]. L'analyse d'un cheveu de 10 cm avec une résolution de 1 mm dure environ 10 minutes (figure 3). En considérant qu'un cheveu a une croissance de 10 mm en moyenne par mois, une résolution spatiale de 1 mm correspond à une période d'environ 7-8 heures. En plus de sa rapidité, l'analyse en mode SRM permet une limite de détection de l'ordre de 5 ng de cocaïne par mg de cheveu, ce qui permet de caractériser la consommation chronique de cocaïne dans un grand nombre de cas réels, considérant que pour les techniques actuellement utilisées comme la chromatographie gazeuse et liquide couplée à la spectrométrie de masse, le domaine de mesure est de 0,5-250 ng/mg de cheveu. La détermination des métabolites est également importante pour confirmer l'ingestion de cocaïne et pour exclure les faux positifs résultant d'une contamination externe des cheveux. Une spécificité des approches par imagerie est la possibilité de ré-analyser l'échantillon soit pour la recherche d'autres stupéfiants, soit pour effectuer une analyse confirmatoire. En plus de la détection en mode SRM, des spectres MS/MS et MS³ sont réalisés pour confirmer la nature du stupéfiant, comme illustré pour la cocaïne sur la figure 3. Le spectre MS/MS permet d'identifier le composé par comparaison avec le composé de référence et la MS³ est une étape de fragmentation (MS/MS) supplémentaire qui permet d'améliorer la

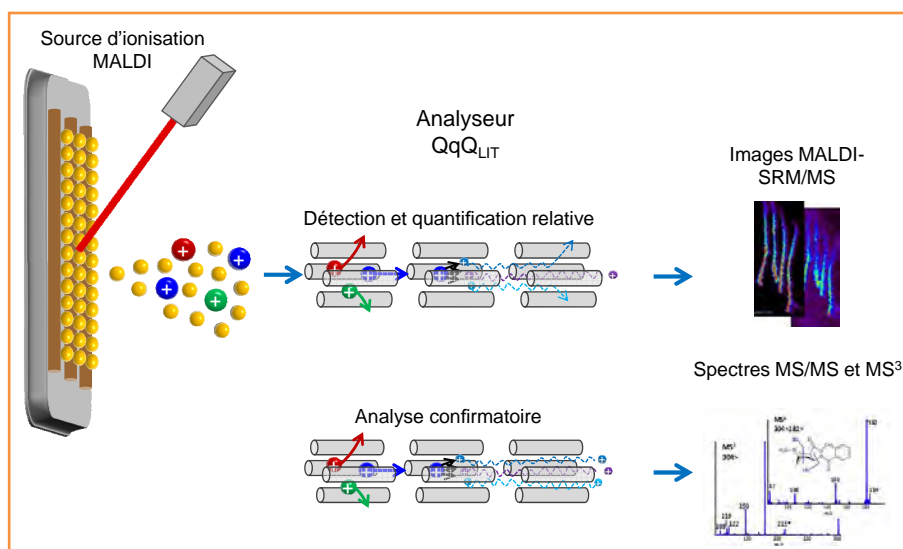


Figure 2 - Plateforme MALDI combinée avec un triple quadropôle trappe linéaire (QqQLIT) pour l'analyse de stupéfiants dans les cheveux (QqQLIT).

A) Le mode SRM est une analyse ciblée qui permet de détecter le composé avec une haute sensibilité et une bonne résolution d'image sur l'ensemble du cheveu ; B) Les spectres MS/MS et MS³ permettent une analyse de confirmation par comparaison des spectres avec ceux d'un composé de référence.

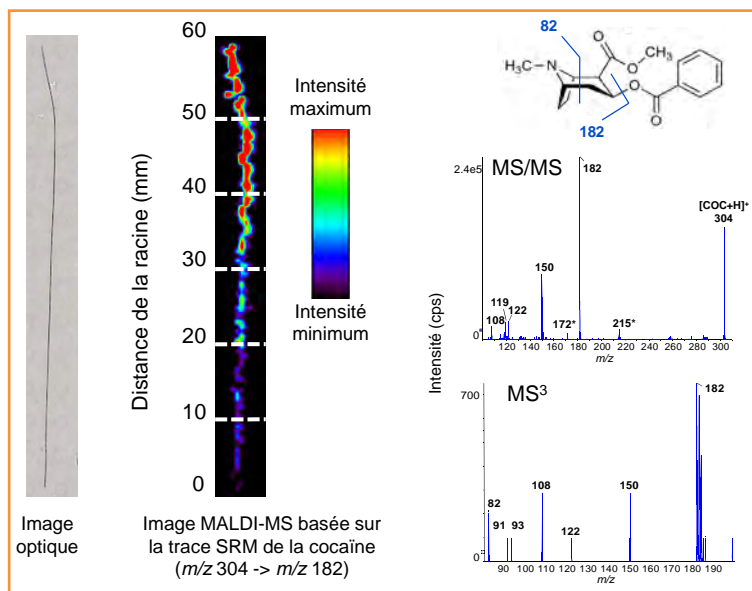


Figure 3 - Image de la distribution de la cocaïne dans un cheveu par MALDI-SRM/MS et analyse confirmatoire par MS/MS et MS³ pour un sujet ayant une consommation régulière de cocaïne (d'après [21]).

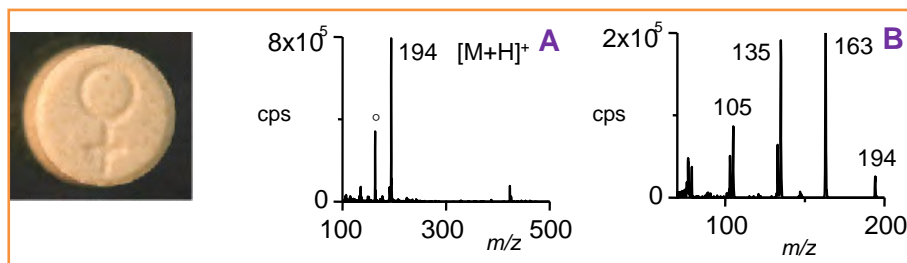


Figure 4 - Analyse par DESI d'un comprimé d'ecstasy : A) spectre MS ; B) spectre MS/MS (d'après [23]).

qualité de l'identification. Le diamètre d'un cheveu étant compris entre 70 et 150 μm , l'analyse de sections radiales est difficile par MALDI, même avec des résolutions spatiales de 10 μm . Des analyses réalisées sur des sections radiales par TOF-SIMS avec des résolutions spatiales de l'ordre du micromètre ont permis d'obtenir des résultats prometteurs pour suivre la distribution radiale des stupéfiants dans les cheveux [22].

Détection de stupéfiants dans des comprimés ou sur un support papier

L'identification rapide d'un principe actif présent dans un comprimé joue un rôle important lors d'investigations visant à déterminer des causes d'intoxications volontaires ou involontaires. L'identification visuelle est possible pour de nombreuses formulations pharmaceutiques, mais il est plus difficile de déterminer si une substance illicite a été ingérée, car il existe de plus en plus de contrefaçons, en particulier pour des drogues comme l'ecstasy. L'analyse par LC-MS nécessite une mise en solution de l'échantillon. En revanche, la technique DESI est particulièrement intéressante pour ce type d'analyses, car aucune préparation d'échantillon n'est nécessaire, sauf peut-être le grattage de la surface dans le cas d'un comprimé enrobé, ce qui suffit pour obtenir un signal. La solution dispersée sur la surface du comprimé, généralement à un débit de 5-10 $\mu\text{L}/\text{min}$, est composée d'un mélange eau/méthanol (50/50, v/v) avec l'addition de 0,1 % d'acide formique pour une analyse en mode positif

– typiquement détection de ions $[M+H]^+$ – ou de 0,1 % d'hydroxyde d'ammonium pour le mode négatif – typiquement détection de ions $[M-H]^-$. Malgré les excipients présents dans les formulations pharmaceutiques, la technique DESI procure de bons signaux de molécules protonées (en mode positif) ou déprotonées (en mode négatif) dans de nombreux comprimés [23] contenant généralement 0,1-1 % (m/m) de principe actif. La résolution spatiale du DESI, de quelques centaines de μm , est largement suffisante pour ce type d'analyses.

La technique DESI permet non seulement l'analyse de comprimés pharmaceutiques, mais également celle de comprimés à base de stupéfiants. La figure 4 illustre l'analyse d'un comprimé d'une production artisanale : on identifie clairement un signal au rapport $m/z = 194$ correspondant au MDMA (3,4-méthylènedioxy-N-méthamphétamine). L'identité du principe actif contenu dans le comprimé est confirmée par le spectre MS/MS (figure 4).

Un autre support couramment utilisé pour la vente et la distribution illicite de produits stupéfiants est le papier ou le buvard au format d'un timbre et généralement colorié. Un tel échantillon est présenté à la figure 5. Sans aucune préparation d'échantillon, l'analyse par DESI a mis en évidence la présence du diéthylamide de l'acide lysergique (LSD), confirmée par le spectre MS/MS.

La DESI, comme beaucoup de techniques d'ionisation de surfaces, a démontré son intérêt comme technique de criblage rapide en comparaison à une analyse par LC-MS. Cependant, une limitation générale des techniques d'imagerie est l'absence de technique séparative préalable (par exemple, GC ou LC) ; les facteurs de réponses en MS des différentes substances analysées dépendent donc fortement de la complexité de l'échantillon et de l'influence des autres composés présents sur l'ionisation du composé que l'on désire analyser (effet matrice sur l'ionisation). Dans de nombreux cas, on observe une forte perte de signal.

Analyse de la cocaïne et de ses métabolites dans les tissus

Une des limitations de la spectrométrie de masse est l'impossibilité de différencier des isomères, même avec la

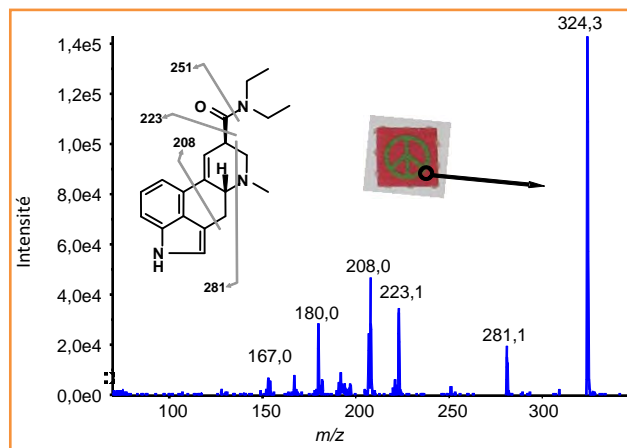


Figure 5 - Analyse par DESI-MS/MS d'un buvard peint imprégné de diéthylamide de l'acide lysergique (LSD).

spectrométrie de masse à haute résolution. Dans certains cas, le mode MS/MS permet toutefois de les distinguer. La spectrométrie à mobilité ionique permet de séparer les composés chargés en phase gazeuse sur la base de leur taille et de leur charge [24]. Parmi les différentes formes de mobilité ionique (IMS), la mobilité ionique différentielle à champ électrique asymétrique (DMS ou FAIMS) est particulièrement intéressante, car elle peut être facilement installée entre la source d'ionisation à pression atmosphérique et l'interface du spectromètre de masse. Afin de réaliser la séparation des ions, une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes où circule un flux de gaz (azote). Chaque molécule chargée ne peut traverser la cellule que grâce à l'application d'un potentiel de compensation (CoV) qui lui est propre. Placé après la chromatographie liquide, la cellule DMS est généralement utilisée comme un filtre de sélectivité additionnel pour l'analyse quantitative. En modifiant de façon linéaire le potentiel de compensation, on peut alors séparer plusieurs substances en fonction de leur CoV. Cependant, le pouvoir de séparation du DMS reste modeste. On peut modifier la mobilité ionique d'un composé en vaporisant un solvant organique comme l'acétonitrile ou le méthanol à une concentration de 1,5 % (v/v) dans le gaz transportant les ions vers l'analyseur de masse. Les pouvoirs de résolution obtenus sont alors nettement améliorés, et la séparation d'isomères est même possible [25]. La nanoélectronébulisation permet d'analyser un très faible volume d'échantillon de l'ordre de quelques μL . Kertesz et ses collaborateurs ont développé une plateforme d'analyse de surface fondée sur un système de nanoélectronébulisation, le TriVersa NanoMate (Advion), possédant un dispositif d'analyse de surface par extraction liquide (LESA) [26]. Dans un premier temps, cet automate dépose un volume de solvant (typiquement 1 μL) sur une surface, ce qui permet d'extraire les analytes. Dans un second temps, l'extrait liquide est infusé et les analytes sont ionisés par électronébulisation puis mesurés par spectrométrie de masse. La résolution spatiale obtenue est généralement de l'ordre de 1-1,5 mm, selon la nature du solvant d'extraction et le volume déposé. Un des avantages de cette plateforme analytique est la possibilité, à partir de quelques μL d'extrait de surface, de produire un spray stable pendant plusieurs minutes, ce qui permet d'effectuer différentes expériences MS et MS/MS.

Dans notre laboratoire, nous avons combiné un système LESEA avec la mobilité ionique différentielle installée sur un spectromètre hybride triple quadropôle à trappe linéaire (QqQ_{LIT}) pour l'analyse de stupéfiants dans les tissus (figure 6a-c) [27]. La figure 6d illustre l'analyse de la cocaïne et trois de ses métabolites : la benzoylecgonine, la norcocaïne et l'éthylcocaïne. Les deux métabolites isobariques de la cocaïne, la benzoylecgonine et la norcocaïne, sont clairement séparés par la mobilité ionique différentielle assistée par un modificateur organique (1,5 % CH_3CN dans l'azote). Sur cette plateforme, la cellule DMS joue le rôle de technique séparative en phase gazeuse comme le ferait la chromatographie en phase liquide, ce qui est essentiel pour séparer les métabolites de phases I et II. En revanche, une des limitations du DMS est qu'il n'est pas possible de préconcentrer les échantillons en amont, et l'effet matrice lors de l'électronébulisation reste donc présent.

Conclusion

En complément aux techniques classiques d'analyse des stupéfiants comme la chromatographie en phase gazeuse ou liquide couplée à la spectrométrie de masse, les techniques

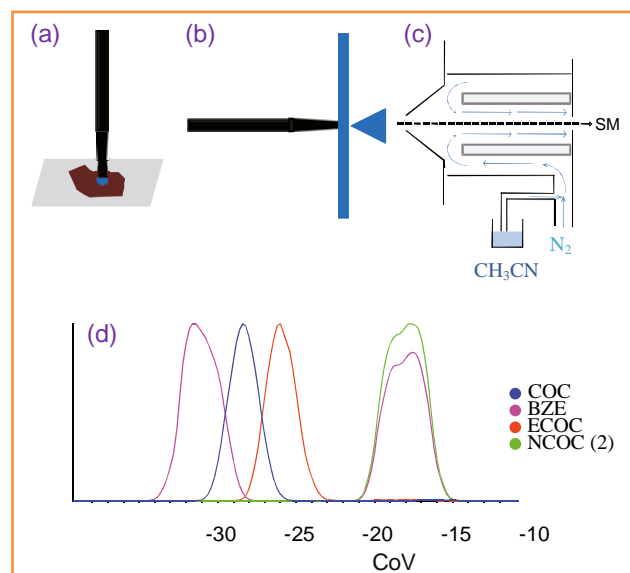


Figure 6 - Schéma de principe de l'analyse de surface par extraction liquide combinée à la spectrométrie de masse à mobilité ionique différentielle (DMS).

(a) Extraction liquide des analytes depuis la coupe de tissu ; (b) nanoélectronébulisation ; (c) cellule DMS avec CH_3CN comme modificateur organique ; et (d) séparation par DMS de la cocaïne (COC) et de trois de ses métabolites : la benzoylecgonine (BZE), la norcocaïne (NCOC) et l'éthylcocaïne (ECOC).

d'imagerie par spectrométrie de masse offrent de nouvelles approches analytiques. Les performances mesurées démontrent de bonnes sensibilités pour la détection et la quantification de stupéfiants dans de nombreux types d'échantillons allant des matrices biologiques aux supports solides comme le papier ou le verre. Les avantages de la MSI sont la rapidité d'analyse et le fait de préserver l'information spatiale de l'échantillon. La résolution spatiale obtenue dépend de la technique d'ionisation, allant du submicromètre à quelques centaines de micromètres. On peut classer les techniques d'ionisation en deux catégories : celles qui opèrent sous vide (SIMS, MALDI) et celles qui opèrent à pression atmosphérique (AP-MALDI, DESI, LAESI, DART). Le grand avantage de ces dernières est de pouvoir être utilisées avec presque tous les types de MS, ce qui est une des raisons majeures de la mise au point récente de nouvelles techniques MSI à pression atmosphérique. La SIMS est une technique complexe, et son utilisation en routine reste difficile. En revanche, en raison de sa résolution spatiale, elle est un outil indispensable pour des études de validation. Les techniques d'ionisation sont généralement quantitatives, mais la difficulté réside, en MSI, dans la préparation de standards adéquats pour la quantification absolue. Dans les cas des stupéfiants, il serait intéressant d'avoir des outils analytiques qui peuvent être amenés sur site pour une analyse en temps réel, et il est tout à fait envisageable de développer de tels outils dans un avenir relativement proche avec la tendance à la miniaturisation des MS [28].

Références

- [1] Chughtai K., Heeren R.M.A., Mass spectrometric imaging for biomedical tissue analysis, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, p. 3237.
- [2] Brunelle A., Touboul D., Laprévotte O., Biological tissue imaging with time-of-flight secondary ion mass spectrometry and cluster ion sources, *J. Mass Spectrom.*, **2005**, *40*, p. 985.
- [3] Heeren R.M.A., McDonnell L.A., Amstalden E., Luxembourg S.L., Altelar A.F.M., Piersma S.R., Why don't biologists use SIMS? A critical evaluation of imaging MS, *Appl. Surf. Sci.*, **2006**, *252*, p. 6827.
- [4] Rohner T.C., Staab D., Stoekli M., MALDI mass spectrometric imaging of biological tissue sections, *Mech. Ageing Dev.*, **2005**, *126*, p. 177.

- [5] Takats Z., Wiseman J.M., Gologan B., Cooks R.G., Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization, *Science*, **2004**, 306, p. 471.
- [6] Benninghoven A., Sichter W., Secondary ion mass spectrometry: New analytical technique for biologically important compounds, *Org. Mass Spectrom.*, **1977**, 12, p. 595.
- [7] Wu K.J., Odom R.W., Matrix-enhanced secondary ion mass spectrometry: A method for molecular analysis of solid surfaces, *Anal. Chem.*, **1996**, 68, p. 873.
- [8] Karas M., Bachmann D., Hillenkamp F., Influence of the wavelength in high-irradiance ultraviolet laser desorption mass spectrometry of organic molecules, *Anal. Chem.*, **1985**, 57, p. 2935.
- [9] Kovarik P., Grivet C., Bourgogne E., Hopfgartner G., Method development aspects for the quantitation of pharmaceutical compounds in human plasma with a matrix-assisted laser desorption/ionization source in the multiple reaction monitoring mode, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2007**, 21, p. 911.
- [10] Balluff B., Schone C., Hofer H., Walch A., MALDI imaging mass spectrometry for direct tissue analysis: technological advancements and recent applications, *Histochem. Cell Biol.*, **2011**, 136, p. 227.
- [11] Prideaux B., Stoeckli M., Mass spectrometry imaging for drug distribution studies, *J. Proteomics*, **2012**, 75, p. 4999.
- [12] Perry R.H., Cooks R.G., Noll R.J., Orbitrap mass spectrometry: instrumentation, ion motion and applications, *Mass Spectrom. Rev.*, **2008**, 27, p. 661.
- [13] Chernushevich I.V., Loboda A.V., Thomson B.A., An introduction to quadrupole-time-of-flight mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, **2001**, 36, p. 849.
- [14] Hopfgartner G., Varesio E., Stoeckli M., Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometric imaging of complete rat sections using a triple quadrupole linear ion trap, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2009**, 23, p. 733.
- [15] Hopfgartner G., Varesio E., Tschappat V., Grivet C., Bourgogne E., Leuthold L.A., Triple quadrupole linear ion trap mass spectrometer for the analysis of small molecules and macromolecules, *J. Mass Spectrom.*, **2004**, 39, p. 845.
- [16] Ifa D.R., Wu C.P., Ouyang Z., Cooks R.G., Desorption electrospray ionization and other ambient ionization methods: current progress and preview, *Analyst*, **2010**, 135, p. 669.
- [17] Ifa D.R., Manicke N.E., Dill A.L., Cooks G., Latent fingerprint chemical imaging by mass spectrometry, *Science*, **2008**, 321, p. 805.
- [18] Bradshaw R., Rao W., Wolstenholme R., Clench M.R., Bleay S., Francese S., Separation of overlapping fingerprints by matrix assisted laser desorption ionisation mass spectrometry imaging, *Forensic Sci. Int.*, **2012**, 222, p. 318.
- [19] Bailey M.J., Bright N.J., Croxton R.S., Francese S., Ferguson L.S., Hinder S., Jickells S., Jones B.J., Jones B.N., Kazarian S.G., Ojeda J.J., Webb R.P., Wolstenholme R., Bleay S., Chemical characterization of latent fingerprints by matrix-assisted laser desorption ionization, time-of-flight secondary ion mass spectrometry, mega electron volt secondary mass spectrometry, gas chromatography/mass spectrometry, X-ray photoelectron spectroscopy, and attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopic imaging: An intercomparison, *Anal. Chem.*, **2012**, 84, p. 8514.
- [20] Vogliardi S., Favretto D., Frison G., Ferrara S.D., Seraglia R., Traldi P., A fast screening MALDI method for the detection of cocaine and its metabolites in hair, *J. Mass Spectrom.*, **2009**, 44, p. 18.
- [21] Porta T., Grivet C., Kraemer T., Varesio E., Hopfgartner G., Single hair cocaine consumption monitoring by mass spectrometric imaging, *Anal. Chem.*, **2011**, 83, p. 4266.
- [22] Flinders B., Porta T., Varesio E., Hopfgartner G., Heeren R.M., Assessment of decontamination protocols on the analysis of hair by multimodal mass spectrometry imaging, *Proceedings 61th ASMS conference*, Minneapolis (MN, E.-U.), 9-13 juin **2013**.
- [23] Leuthold L.A., Mandschegg J.F., Fathi M., Giroud C., Augsburger M., Varesio E., Hopfgartner G., Desorption electrospray ionization mass spectrometry: direct toxicological screening and analysis of illicit ecstasy tablets, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2006**, 20, p. 103.
- [24] Kanu A.B., Dwivedi P., Tam M., Matz L., Hill H.H., Ion mobility-mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, **2008**, 43, p. 1.
- [25] Blagojevic V., Chramow A., Schneider B.B., Covey T.R., Bohme D.K., Differential mobility spectrometry of isomeric protonated dipeptides: Modifier and field effects on ion mobility and stability, *Anal. Chem.*, **2011**, 83, p. 3470.
- [26] Kertesz V., Van Berkel G.J., Fully automated liquid extraction-based surface sampling and ionization using a chip-based robotic nanoelectrospray platform, *J. Mass Spectrom.*, **2010**, 45, p. 252.
- [27] Porta T., Kraemer M., Varesio E., Hopfgartner G., QUAL/QUAN analysis of drugs and metabolites from tissue sections by liquid extraction surface analysis: Differential ion mobility mass spectrometry, *Proceedings 60th ASMS conference*, Vancouver, Canada, 20-24 mai **2012**.
- [28] Ouyang Z., Cooks R.G., Miniature mass spectrometers, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **2009**, 2, p. 187.



G. Hopfgartner



T. Porta



L.A. Leuthold



E. Varesio

Gérard Hopfgartner (*auteur correspondant*) est professeur et responsable de l'unité de spectrométrie de masse du vivant à l'Université de Genève*. **Tiffany Porta** y a soutenu sa thèse de doctorat sur l'imagerie par MALDI et LESA et **Luc Alexis Leuthold**, sa thèse de doctorat sur la technique DESI. **Emmanuel Varesio** y est maître de recherche et d'enseignement.

* Spectrométrie de masse du vivant, Sciences pharmaceutiques, Université de Genève, Université de Lausanne, Quai Ernest-Ansermet 30, CH-1211 Genève (Suisse).

Courriel : Gerard.Hopfgartner@unige.ch

FILAB

Expert en chimie organique,
minérale et matériaux

- Un parc analytique de pointe
- Une équipe de haut niveau
(ingénieurs et docteurs)
- Un laboratoire d'analyse et de recherche
appliquée ISO 17025 (agréé CIR)

Analyse : recherche et quantification de contaminant, identification de pollutions, déformulation

Expertise et conseils : développement analytique, validation de méthodes, caractérisation de surfaces et de revêtements

Recherche & développement : étude bibliographique, accompagnement R&D et pilotage de projet

Analyse

Expertise & conseils

Recherche & développement

Parc Mazen Sully - 13, rue Pauline Kergomard
BP 37460 - 21074 DIJON Cedex
Tél. + 33 (0)3 80 52 32 05 - Fax + 33 (0)3 80 52 01 11
contact@filab.fr - www.filab.fr

Les cathinones de synthèse sont-elles les amphétamines de demain ?

Cécile Napierala, Mélinda Mancebo et Sylvie Peronny

Résumé Apparues sur le marché européen des drogues dans le milieu des années 2000, les cathinones de synthèse sont des composés dérivés de la cathinone, principe actif majoritaire du khat, arbuste originaire d'Afrique. Le composé le plus répandu sur ce marché semblait être la méphédronne, jusqu'à son classement comme stupéfiant par plusieurs pays. Depuis, de nombreux composés dérivant de la cathinone, mais sans statut juridique, ont émergé. Comme la cocaïne, l'amphétamine ou la MDMA (ecstasy), ces produits sont des stimulants du système nerveux central. Les analogies chimiques entre les cathinones et les amphétamines laissent présager de nombreuses créations chimiques possibles par la substitution ou l'ajout de groupes fonctionnels. Néanmoins, l'inscription en juillet 2012 de la cathinone et de ses produits dérivés sur la liste des produits classés stupéfiants devrait permettre de limiter la propagation de ce type de drogues.

Mots-clés **Criminalistique, cathinone, amphétamine, khat.**

Abstract **Synthetic cathinones: tomorrow's amphetamines?** Synthetic cathinones are derived from cathinone, the main active ingredient of khat, a shrub native to Africa. Since the mid-2000s, derived from the cathinones substituted on the aromatic ring appeared on the European market for drugs. The most common molecule in this market seemed to be mephedrone until its classification as a drug by many countries. Since then, many molecules derived from cathinone have emerged, but without legal status. The effects of these products are similar to those of cocaine, amphetamine or MDMA (ecstasy): central nervous system stimulants. Chemical analogies between cathinones and amphetamines suggest many possible chemical creations by the substitution or addition of functional group. However, the classification of cathinone and its derivatives from July 2012 on the illicit drugs list should help limit the spread of this type of drugs.

Keywords **Forensic science, cathinone, amphetamine, khat.**

De nombreux composés psychoactifs ont pour origine commune un composé naturel. Historiquement, les amphétamines (et leurs dérivés) ont été la première famille de composés synthétiques ayant fait l'objet d'une inscription sur la liste des substances classées « stupéfiants ». Depuis quelques années, un phénomène apparaît : la formulation de composés psychotropes dérivés de composés naturels. Ainsi, en 2010, des composés dérivés de la cathinone (présente dans le khat, un arbuste originaire d'Afrique) sont apparus sur le marché des drogues récréatives [1-2].

Du naturel...

Quelques données botaniques

Le khat (*Catha edulis*) est un arbuste de la famille des Celastracées, originaire d'Éthiopie, qui pousse aux altitudes supérieures à 1 500 m. Il est cultivé dans les régions montagneuses de l'Afrique de l'est et au sud de la péninsule arabe. De taille modeste dans les zones arides (1 à 2 m), il peut atteindre 3 à 4 m en culture et 10 m en climat tropical. Ses feuilles sont lancéolées (8-10 cm de long sur 4-5 cm de large), lisses, d'un vert foncé brillant qui tire sur le brun en séchant ; les pédoncules et jeunes tiges sont de couleur rose [3-4] (figure 1). Les nombreuses fibres incolores fuselées et

groupées permettent de différencier, à l'aide d'un microscope, le khat du thé ou du maté [5].

La première référence au khat date du XIV^e siècle et sa première description a été faite par l'explorateur et botaniste suédois Peter Forsskål. Tout comme la coca, la consommation de khat est traditionnelle dans certaines régions du continent africain, où elle est une partie intégrante de la vie sociale [6].

Mode de consommation

Les extrémités des branches sont récoltées le matin et emballées dans des feuilles de bananier ou de palmier tressées, du papier humide ou du plastique, afin de limiter leur séchage. Des bottes ou « mains » de 20 à 30 brindilles (environ 500 g) sont souvent fermées par un lien de raphia (figure 1). Les feuilles fraîches, de moins de 24 heures, sont ensuite arrachées une à une du rameau et mastiquées longuement, d'autres feuilles étant ajoutées au fur et à mesure jusqu'à former une boule. Elles n'ont pas d'odeur, mais sont astringentes [6].

Les migrations des populations de la Corne de l'Afrique se sont accompagnées de la propagation de l'usage de khat aux pays voisins et à l'Europe. Aucune statistique ne permet d'établir le nombre de consommateurs de khat, mais les estimations font état de 20 millions d'adeptes [6].



Figure 1 - Plant de khat (*Catha edulis*) et botte issue d'une saisie.

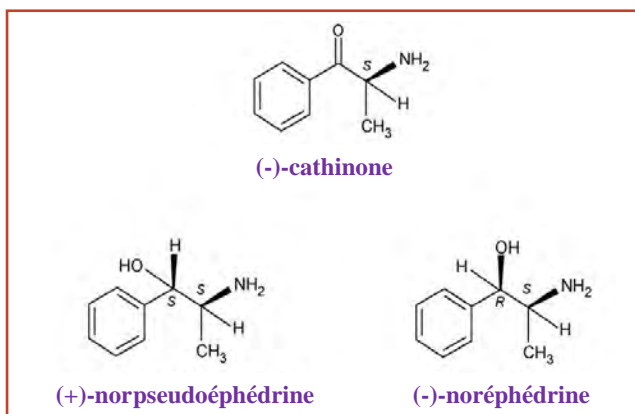


Figure 2.

Préparation du khat et analyse

Chaque année, du khat est saisi en France (entre 1 000 et 5 000 kg en 2010), et des analyses sont réalisées dans les laboratoires de l'Institut National de Police Scientifique (INPS). Les feuilles de khat contiennent trois alcaloïdes : la cathinone (le plus puissant), la cathine et la noréphédrine (figure 2).

La cathinone (ou 2-amino-1-phényl-1-propanone) se dégrade en cathine dans les 72 heures suivant la cueillette, ce qui explique l'intérêt des utilisateurs à consommer des feuilles fraîches – la cathine ne produisant plus les effets stimulants de la cathinone. Quand on veut identifier la cathinone, les analyses doivent donc être effectuées sur les végétaux le plus rapidement possible – la vitesse de dégradation dépendant de l'emballage des feuilles de khat et de leur conservation entre la cueillette et l'analyse.

La réduction de la cathinone produit la norpseudoéphédrine (cathine) et un produit secondaire, la noréphédrine [7-8].

Point sur l'obtention de standards de référence

Comme ce fut le cas pour les amphétamines auparavant, et comme ça l'est pour toute molécule atypique au quotidien, le laboratoire doit s'assurer lors de chaque nouvelle identification de la validité du résultat obtenu par l'analyse de produits de référence. En effet, au vu des statuts juridiques différents et donc des peines encourues consécutives à des infractions à la législation des stupéfiants, il apparaît nécessaire d'analyser en parallèle des matériaux dits de référence permettant de conforter les résultats pouvant être obtenus en première lecture grâce aux bibliothèques informatiques à disposition, lesquelles permettent l'identification des fragments d'un composé, mais pas du temps de rétention dans les conditions analytiques propres au laboratoire. Le classement des molécules en tant que stupéfiants oblige à une gestion stricte avec demande d'autorisation préalable à l'ANSM (Agence nationale de sécurité du médicament et des produits de santé). Cette gestion est également plus longue que pour les produits standards non classés et présente un coût élevé, largement supérieur à celui proposé par les trafiquants pour le même produit. Dans les cas où le laboratoire n'aurait pas encore à disposition les produits de référence, notamment dans le cadre d'analyses à réaliser en urgence et pour toute nouvelle molécule, par exemple pour les cathinones ces dernières années, les résultats rendus sont assortis d'une mention de réserve, levée après analyse du produit de référence en question. Parfois, les chimistes clandestins mettent sur le marché des molécules qui ne sont pas encore commercialisées dans le circuit « légal ». Dans ce cas, il est nécessaire de faire appel à d'autres techniques d'analyses comme la spectroscopie infrarouge et la résonance magnétique nucléaire pour disposer d'une identification la plus complète possible de la structure de la molécule et des groupements chimiques présents.

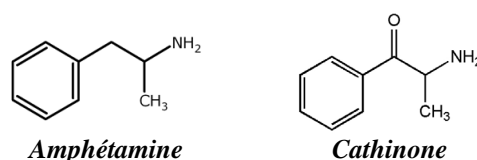
La première étape pour l'analyse est l'extraction des principes actifs : une quantité définie de feuilles est mise à macérer dans une solution basique et l'extraction des principes actifs est ensuite réalisée à l'aide d'un solvant organique selon un mode opératoire interne à notre laboratoire. Nous effectuons alors les analyses à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse Agilent® 6890 couplé à un spectromètre de masse Agilent® 5973.

L'identification des principes actifs du khat est réalisée d'après le temps de rétention en chromatographie et le spectre de masse des molécules d'intérêt (figure 3). La cathinone HFB (dérivée avec le fragment heptafluorobutyryle) est identifiée par les fragments m/z 77 ; 105 et 240 et la noréphédrine 2HFB par les ions 69 ; 169 ; 240 et 330 (figures 4 et 5).

... aux molécules synthétiques

Chimie de la cathinone [9]

L'usage détourné des cathinones n'est pas un phénomène nouveau. Dans les années 1930, la méthcathinone a été utilisée comme antidépresseur en Union soviétique, puis a été consommée en usage récréatif à partir des années 1970 [10]. La cathinone possède une structure chimique proche de l'amphétamine dont elle ne diffère que par la présence d'une fonction cétone sur le carbone β :



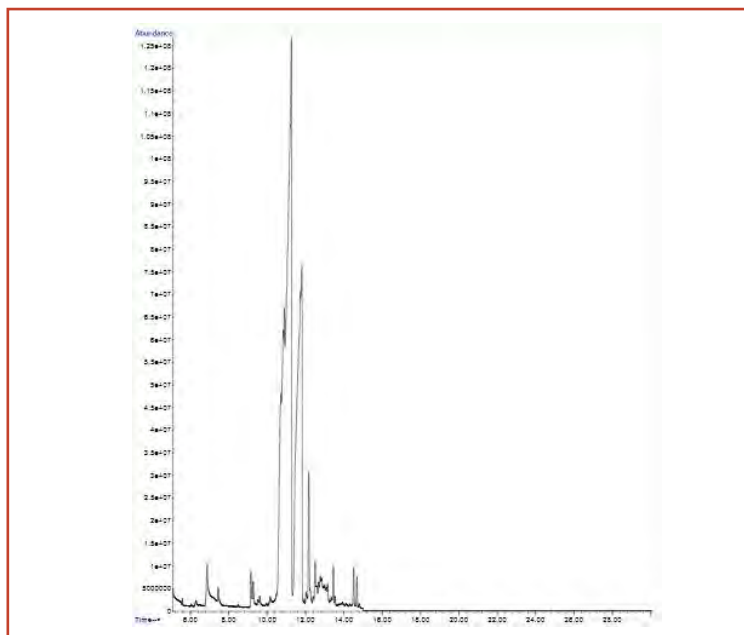


Figure 3 - Chromatogramme d'une analyse de khat.

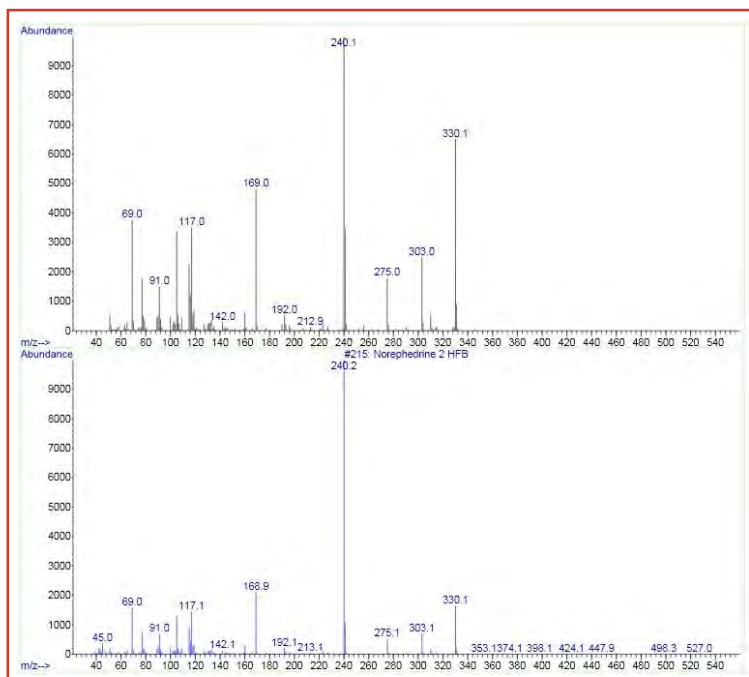
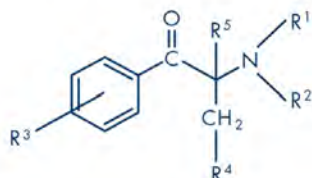


Figure 4 - Spectre de masse de la cathinone HFB.

Par des modifications du noyau phénylamine, on sait produire une série de composés dérivés de l'amphétamine. De manière analogue, la cathinone permet d'accéder à une grande diversité structurale ; la molécule peut subir de nombreuses modifications chimiques, comme l'addition de fonctions sur le cycle aromatique (R3), une N-alkylation (R1 ou R2) ou l'ajout de groupes fonctionnels sur le carbone α (R5) (*tableau I*) :



Ainsi la méthcathinone, ou éphédronne, peut être considérée comme un analogue de la méthylamphétamine, alors que la 3,4-méthylène-dioxyméthcathinone (méthylone) est plutôt un analogue de la MDMA.

Contrairement aux amphétaminiques, les dérivés de la cathinone ne produisent pas de réaction avec le test de Marquis (un mélange d'acide sulfurique et de formaldéhyde – voir l'article de T. Soto *et coll.* p. 52), et il n'existe actuellement pas de test colorimétrique efficace permettant d'identifier l'ensemble des composés de cette famille [10], mais une identification par microscopie optique en contraste de phase semble être possible pour la méphédronne [11]. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et la spectroscopie infrarouge permettent une identification aisée et certaine de ces composés.

Parmi les nombreuses molécules dérivées de la cathinone, la 4-méthyl-N-éthylcathinone (ou 4-MEC) émerge actuellement dans des mélanges communément appelés « sels de bains ».

La 4-MEC

La 4-MEC (4-méthyl-N-éthylcathinone) a été identifiée pour la première fois sur le territoire français en 2010 [12]. Suite à l'inscription de la méphédronne sur la liste des substances classées comme stupéfiants, le nombre de saisies de 4-MEC, utilisée comme produit de substitution et n'étant pas classée stupéfiant jusqu'à juillet 2012, a augmenté au cours des années 2011 et 2012 [13-14]. Cette molécule a été retrouvée dans des poudres de couleur blanche, soit comme seul principe actif, soit mélangée à d'autres produits psychotropes [15].

En spectrométrie de masse, les fragments m/z 72 ; 91 et 119 sont caractéristiques de cette molécule (*figure 6*).

Les « sels de bain »

Le terme « sels de bain » (« bath salts » en anglais) fait référence à des substances composées d'une ou plusieurs cathinones de synthèse comme la MDPV (3,4-méthylènedioxypropylamphétamine).

Le chromatogramme de la *figure 7* correspond à l'analyse d'une saisie de « sels de bain » ; les temps de rétention et les spectres de masse ont permis d'identifier les trois composés du mélange (*tableau II*).

Alors que la MDPV et la 4-MEC sont des composés dérivés de la cathinone, la méthoxétamine est un dérivé de la kétamine.

Effets des cathinones naturelles ou de synthèse

Les effets du khat ont été beaucoup étudiés (moins que ceux des cathinones de synthèse). Les cathinones ont une action semblable aux amphétamines : elles agissent comme stimulant sur le système nerveux central, mais leur action est moins importante, peut-être à cause de la fonction cétone, plus polaire, qui empêche ces molécules de passer la barrière hémato-encéphalique [10]. Le premier cas mortel lié à la consommation de cathinones de synthèse, rapporté en Suède en 2008, était lié à la consommation de méphédronne [16]. Certaines cathinones ont été utilisées dans des médicaments comme le Bupropion (Zyban[®]), prescrit comme aide au sevrage tabagique. Les effets des cathinones de synthèse rapportés par les utilisateurs sont semblables à ceux de la cocaïne, des amphétamines et de la MDMA (ou ecstasy) :

Tableau I - Différentes molécules obtenues à partir de la cathinone.

Nom chimique	Nom commun	R1	R2	R3	R4	R5
cathinone	cathinone	H	H	H	H	H
méthcathinone	éphédronne	méthyl	H	H	H	H
4-méthylméthcathinone	méphédronne	méthyl	H	4-méthyl	H	H
méthylènedioxyprovalérone	MDPV	{pyrrolidino}	3,4-méthylènedioxy	éthyl	H	H
4-méthyl-N-éthylcathinone	4-MEC	éthyl	H	4-méthyl	H	H

Tableau II - Temps de rétention et fragments d'ions caractéristiques des molécules identifiées dans un « sels de bain ».

^aMDPV : 3,4-méthylènedioxyprovalérone ; ^b4-MEC : 4-méthyl-N-éthylcathinone ; ^cMXT : méthoxétamine.

Molécule	Temps de rétention (min)	Fragments d'ions (m/z)
MDPV ^a	17,1	149, 126, 121
4-MEC ^b	7,1	119, 91, 72, 44
MXT ^c	13,7	190, 134, 219, 176

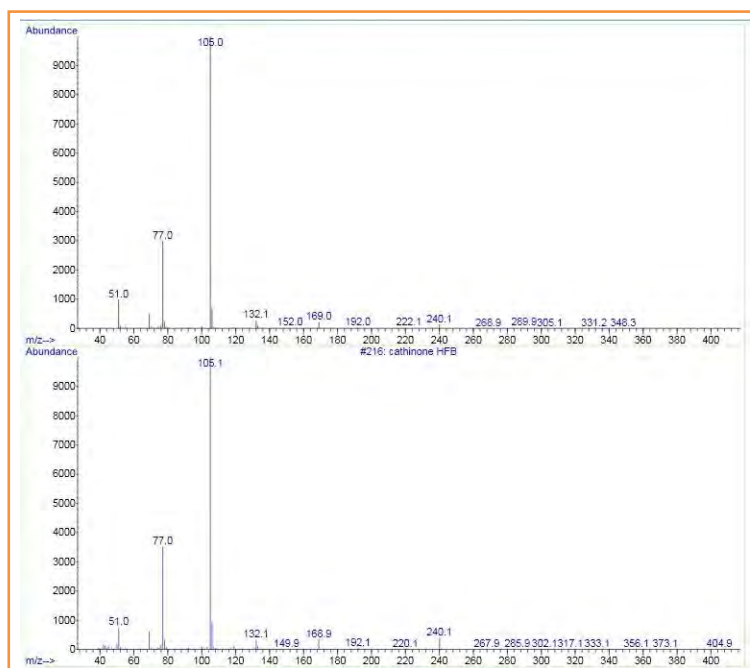


Figure 5 - Spectre de la noréphédrine 2HFB.

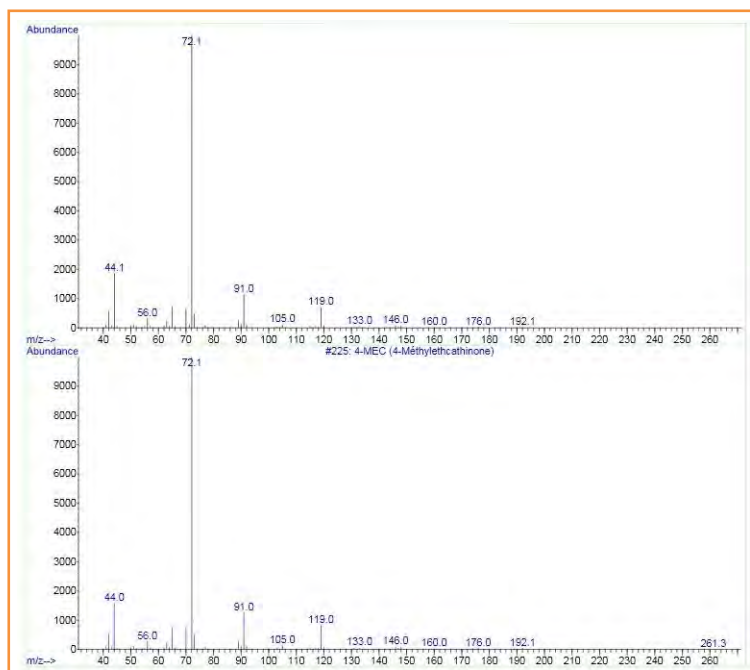


Figure 6 - Spectre de masse de la 4-MEC.

sentiment d'empathie (sociabilité, bien-être), stimulation, sentiment d'euphorie et acuité des sens. Des études réalisées sur le rat confirment un mécanisme d'action similaire des cathinones et des amphétamines. Ces deux groupes possèdent des fonctions amines primaires, qui leur permettent de transporter les neuromédiateurs que sont la dopamine, la sérotonine et la noradrénaline (tableau III).

Il est également envisagé que les cathinones soient des inhibiteurs des transporteurs classiques de noradrénaline, ce qui permettrait d'expliquer leur caractère entactogène (facilitation de la communication, de l'introspection, des contacts sociaux, de l'empathie [10]).

Il est à noter que la MDPV, en raison de son cycle pyrrolidine et de sa fonction amine tertiaire, serait une molécule plus lipophile et donc plus puissante. Les forums d'utilisateurs sur Internet parlent de consommation de 5 à 10 mg, alors que la méphédronne est, en moyenne, consommée par doses de 100 à 250 mg. Depuis avril 2010, date du premier relais par les médias français de la situation en Angleterre, la curiosité pour les stimulants de synthèse « légaux » semble avoir augmenté chez les usagers du milieu festif, traditionnellement consommateurs d'ecstasy ou d'amphétamine.

La législation

En France

En France, le khat et les différents principes actifs qui en sont extraits font l'objet d'un suivi sanitaire et d'une inscription sur les différents tableaux de la liste des psychotropes et stupéfiants. Le tableau IV résume les évolutions de la législation en vigueur avant 2012.

Suite aux recommandations de la Commission nationale des stupéfiants et des psychotropes, la cathinone et l'ensemble de ses dérivés (dont la 4-MEC et la MDPV) ont fait l'objet d'une inscription complète en 2012 (Arrêté du 27 juillet 2012 – NOR : AFSP1230815A) [17].

En Europe

Les données disponibles les plus récentes indiquent que seize États européens (Allemagne, Belgique, Danemark, Finlande, France, Grèce, Hongrie, Irlande, Italie, Lettonie, Lituanie, Luxembourg, Norvège, Pologne, Slovaquie, Suède) imposent des contrôles du khat en tant que

	Dopamine	Sérotonine	Noradrénaline
Amphétamine	+++	+	++++
MDMA	++	+++	+++
Cathinone	+++	++	+++
Méthcathinone	+++	+	+++
Méthylone	++	+++	++++

Substance	Texte officiel	Classement
Khat	Arrêté du 19 juillet 1995 NOR SANP9502230A	Stupéfiant
Méthcathinone	Arrêté du 11 octobre 1995 NOR SANP9503116A	Stupéfiant
Cathinone	Arrêté du 24 mars 2000 NOR MESP0021077A	Stupéfiant
Cathine	Arrêté du 22 février 1990 NOR SPSM9000500A	Psychotrope
Méphédronne	Arrêté du 7 juin 2010 NOR SASP1014839A	Stupéfiant
4-fluoroamphétamine(4-FMP)	Arrêté du 7 mars 2011 NOR ETSP1106697A	Stupéfiant

stupéfiant illégal. En revanche, les Pays-Bas et le Royaume-Uni autorisent l'importation, en tant que produit végétal. Récemment, le conseil consultatif britannique sur l'utilisation illicite de la drogue (UK Advisory Council on the Misuse of Drugs) et des experts néerlandais ont prôné le maintien du *statu quo* juridique. Dans dix États (Autriche, Bulgarie, Chypre, Espagne, Pays-Bas, Portugal, République tchèque, Roumanie, Royaume-Uni, Slovaquie) parmi les pays membres de l'OEDT (Observatoire européen des drogues et des toxicomanies), le statut du khat ne fait l'objet d'aucun contrôle [6] (figure 8).

À ce jour, la méphédronne est interdite en Allemagne, Angleterre, Danemark, Irlande, Norvège, Suède, ainsi qu'en Croatie, Estonie et Roumanie. Selon les recommandations de la décision du

Conseil de l'Europe publiée en décembre 2010, cette liste devrait s'étendre à tous les pays de l'Union européenne [18-20].

La 4-MEC et la MDPV sont réglementées dans de nombreux pays de l'Europe, dont la Pologne (juin 2011), le Royaume-Uni (août 2011), l'Allemagne et la Hongrie (janvier 2012), le Danemark, l'Estonie, la Finlande, l'Irlande et la République tchèque.

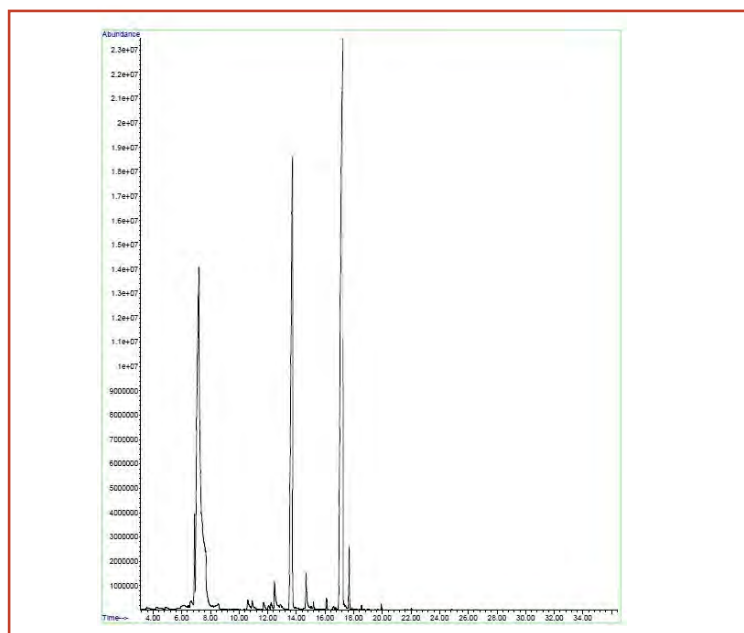


Figure 7 - Chromatogramme d'une saisie de « sels de bain ».

Conclusions

L'inscription en 2010 de la méphédronne sur la liste des stupéfiants a entraîné un glissement des usages des amateurs de ce type de produits vers d'autres dérivés de la cathinone. Ces molécules sont depuis identifiées dans un nombre croissant de saisies effectuées par les services de police ou de gendarmerie nationales. En raison des effets sanitaires néfastes, c'est toute la famille de la cathinone et ses dérivés qui ont été inscrite en 2012 sur la liste des stupéfiants. Le composé initial et les dérivés de la cathinone sont aisément identifiables en laboratoire de police par analyse en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. La diversité des architectures moléculaires potentiellement accessibles laisse néanmoins présager l'identification de nouvelles substances dans les mois ou années à venir.

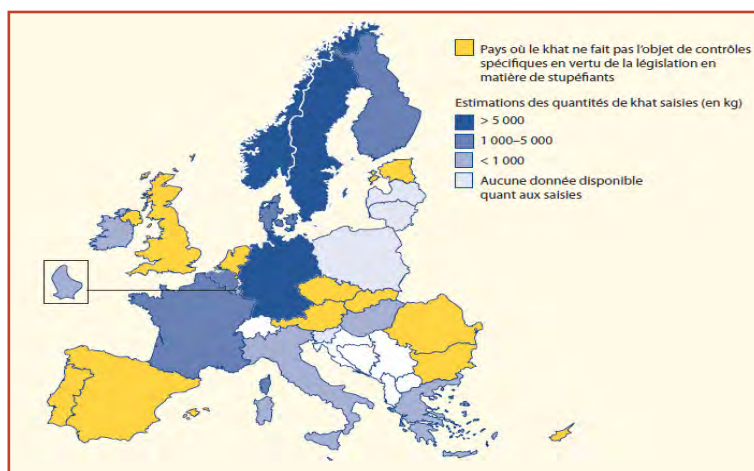


Figure 8 - Contrôle du khat en Europe [6].

Les auteurs remercient les membres de la section Stupéfiants du Laboratoire de Toxicologie de la Préfecture de Paris (LTPP), ainsi que Laurence Dujourdy et Bernadette Devos.

Références

- [1] www.ofdt.fr/BDD/sintes/ir_100331_mephedrone.pdf (consulté le 29 nov. 2012).
- [2] Évaluation du potentiel d'abus et de dépendance des cathinones substituées, Addendum au compte rendu de la Commission nationale des stupéfiants et des psychotropes du 16 juin 2011, http://ansm.sante.fr/var/ansm_site/storage/original/application/fb81dc38741cb1adda2423a26e0470b1.pdf.
- [3] Deveaux M., Pépin G., Dosage de la cathinone et de la cathine dans des feuilles de khat (*Catha edulis*) saisies. Le khat pose-t-il un nouveau problème d'addiction ?, *Annales de Toxicologie Analytique*, 2006, XVIII n° 1, p. 77.
- [4] www.tradewindfruit.com/khat.htm (consulté le 29 nov. 2012).
- [5] Paris R., Moysse H., Abyssinian tea (*Catha edulis* Forssk, *Celastraceae*), *Bulletin on Narcotics*, United Nations Office on Drugs and Crime, 1958, 10, p. 29.
- [6] Odenwald M., Klein A., Warfa N., Consommation de khat en Europe : conséquences sur la politique européenne, www.emcdda.europa.eu/publications/drugs-in-focus/khat, 2011 (consulté le 29 nov. 2012).

- [7] Chappell J., Lee M., Cathinone preservation in khat evidence *via* drying, *Forensic Sci. Int.*, **2010**, *195*, p. 108.
- [8] Gambaro V., Arnoldi S., Colombo M., Dell'Acqua L., Guerrini K., Roda G., Determination of the active principles of *Catha Edulis*: Quali-quantitative analysis of cathinone, cathine, and phenylpropanolamine, *Forensic Sci. Int.*, **2012**, *217*, p. 87.
- [9] Prosser J.M., Nelson L.S., The toxicology of bath salts: a review of synthetic cathinones, *J. Med. Toxicol.*, **2012**, *8*, p. 33.
- [10] Advisory Council on the Misuse of Drugs, *Consideration of the cathinones*, **2010**, www.homeoffice.gov.uk/acmd1/acmd-cathinodes-report-2010.
- [11] Elie L., Baron M., Croxton R., Elie M., Microcrystalline identification of selected designer drugs, *Forensic Sci. Int.*, **2012**, *214*, p. 182.
- [12] www.ofdt.fr/BDD/sintes/ir_110509_nps.pdf
- [13] OEDT, *Rapport annuel 2012 : état du phénomène de la drogue en Europe*, **2012**, p. 101, www.emcdda.europa.eu/publications/annual-report/2012 (consulté le 4 déc. 2012).
- [14] Fichier STUPS (Système de Traitement Uniformisé des Produits Stupéfiants) géré par l'INPS, consulté le 26 oct. 2012.
- [15] First TEDI Trend Report, www.tediproject.org/uploads/trend_reports_file_1342521771.pdf.
- [16] <http://ansm.sante.fr/S-informer/Presse-Communique-Points-presse/La-mephedrone-classee-comme-stupefiant-Communique>, **2010** (consulté le 29 nov. 2012).
- [17] Évaluation du potentiel d'abus et de dépendance des cathinones substituées, Addendum au compte rendu de la Commission nationale des stupéfiants et des psychotropes du 16 juin **2011**.
- [18] 2010/759/UE : décision du Conseil du 2 décembre 2010 de soumettre la 4-méthylméthcathinone (méphédronne) à des mesures de contrôle, *Journal Officiel de l'Union européenne*, L 322 du 8/12/2010, p. 44, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:322:0044:0045:FR:PDF>.
- [19] Report on the risk assessment of mephedrone in the framework of the Council Decision on new psychoactive substances, **2011**, www.emcdda.europa.eu/attachements.cfm/att_116646_EN_TDAK11001ENC_WEB-OPTIMISED%20FILE.pdf.
- [20] Europol-EMCDDA Joint report on a new psychoactive substance: 4-methylmethcathinone (mephedrone), **2010**, www.emcdda.europa.eu/html.cfm/index132196EN.html.



C. Napierala



M. Mancebo



S. Peronny

Cécile Napierala (*auteur correspondant*) est ingénieur-adjoint au chef de la section Stupéfiants, **Mélinda Mancebo**, ingénieur-chef de la section Stupéfiants, et **Sylvie Peronny**, agent spécialisé-section Stupéfiants, au Laboratoire de Toxicologie de la Préfecture de Paris (LTPP), INPS*.

* Institut National de Police Scientifique, Laboratoire de Toxicologie de la Préfecture de Paris, 2 place Mazas, F-75012 Paris.
Courriel : inps-ltp@interieur.gouv.fr

"Made in Europe for the World"
Oui, mais avec vos contributions !

Analytical and Bioanalytical Chemistry
Springer
the language of science

WILEY-VCH ChemPubSoc Europe
Les journaux de ChemPubSoc*
* ChemPubSoc regroupe 14 sociétés de chimie européennes, dont la SCF

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

Nouveau !
- ChemElectroChem

L'Actualité Chimique
Société Chimique de France

NOUVEAU
ChemElectroChem
Connecting Smart!

ChemistryOPEN
OPEN ACCESS

ChemSusChem
SUSTAINABLE

ChemPhysChem
PHYSICAL

ChemCatChem
CATALYSIS

ChemMedChem
MEDICINAL

ChemBioChem
BIOLOGICAL

Chemistry
A EUROPEAN JOURNAL

EurJOC
ORGANIC

EurJIC
INORGANIC

ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY

www.magdesign.info

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

Cannabis « bio » ou cannabinoïdes de synthèse ?

Laurence Dujourdy et Thierry Soto

Résumé	<i>Cannabis sativa</i> est une plante connue depuis des millénaires. Malgré son classement comme « stupéfiant » en vertu de la convention des Nations unies de 1961, une culture contrôlée et encadrée permet d'exploiter la qualité des fibres de cette plante complexe. Depuis quelques années, des mélanges d'herbes sont proposés à la vente sur Internet. Outre différentes substances naturelles, ces mélanges contiennent des cannabinoïdes de synthèse, mal connus des services répressifs ou sanitaires. La comparaison entre le naturel et les synthétiques livre des informations très intéressantes.
Mots-clés	Criminalistique, cannabis, cannabinoïdes de synthèse.
Abstract	Natural cannabis or synthetics cannabinoids? <i>Cannabis sativa</i> is a plant known since millenniums. In spite of its classification as illicit drug by virtue of the United Nations Convention of 1961, a controlled and framed growing allows to exploit the quality of the fibers of this complex plant. Since a few years, blends of herbs are on sale by Internet. Besides various natural substances, these mixtures contain synthetic cannabinoids, not well known by the repressive or sanitary services. Comparison between natural and synthetic materials brings relevant information.
Keywords	Forensic science, cannabis, synthetics cannabinoids.

Cannabis sativa : une plante controversée

Le cannabis est une plante de la famille des Cannabacées (ou cannabaceae) (figure 1). Divisée en plusieurs sous-espèces, on peut trouver cette plante sur tous les continents, à l'exception de l'Antarctique. Originnaire d'Asie centrale, l'utilisation humaine de *Cannabis sativa* remonterait à l'époque néolithique.

2 000 ans avant J.-C., l'empereur Shen Nong encourageait les Chinois à cultiver cette plante riche en fibres, pouvant être transformées en tissus et papier, et dont les graines étaient pressées pour extraire une huile utilisée en cuisine ou comme combustible à lampe [1]. Le *Shennong bencao jing*, le plus ancien ouvrage chinois traitant des substances médicinales végétales, animales et minérales, serait le premier ouvrage prescrivant l'utilisation du cannabis à des fins médicales [2]. L'appréhension contemporaine est toutefois placée sous le sceau de l'interdiction [3]. Sous sa forme cultivée – le chanvre –, le cannabis a été largement utilisé par le passé pour diverses applications, en particulier dans le textile et la confection de cordages pour la marine⁽¹⁾. Au cours du Moyen Âge, le chanvre s'est répandu dans l'Europe entière. Mais du XI^e au XIII^e siècle, les croisés ont découvert en Terre sainte les préparations à base de résine de cannabis. L'Inquisition, qui voyait dans le cannabis une herbe diabolique, ordonna son interdiction en Espagne au XII^e siècle, puis en France au XIII^e, proclamant que l'ingestion de cannabis était hérétique et satanique⁽²⁾. En 1484, dans sa bulle *Summis desiderantes affectibus*, autorisant l'Inquisition à agir en matière de sorcellerie, le pape Innocent VIII interdit *de facto* l'utilisation et la consommation de cannabis, plante bien connue des « sorcières-herboristes »⁽³⁾. Un peu plus d'un siècle plus tard, en terre protestante, le cannabis (importé d'Afrique du sud à partir du début du XVII^e siècle), se fumait dans les « coffee shops » d'Amsterdam.



Figure 1 - *Cannabis sativa* (extrait de *Hallucinogenic plants* de Richard Evans Shultes, Golden Press, 1976, Western Publishing Company, Inc.).

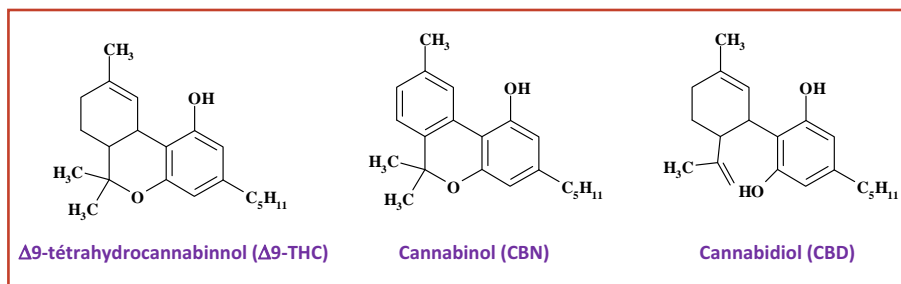


Figure 2 - Structures chimiques des principaux constituants actifs du cannabis.

Parallèlement, la qualité des fibres du chanvre va néanmoins continuer à être mise à profit. La corderie royale de Rochefort, née de la volonté de Louis XIV et de son ministre Colbert, produira de 1669 jusqu'à sa fermeture en 1867, le cordage de marine à partir du chanvre de France et de Riga.

Les qualités textiles du chanvre vont ainsi concurrencer le développement des matières synthétiques lors de l'essor industriel de la première moitié du XX^e siècle. Les États-Unis seront les premiers à dissuader sur le plan économique la culture du chanvre en 1937, avec le « Marihuana Tax Act », loi instaurant la taxation de tous les acteurs de la filière du chanvre : importateurs, producteurs, industriels utilisateurs, intermédiaires, prescripteurs (dentistes, médecins, vétérinaires).

Fin 1941, lorsque les Américains entrent en guerre, ils s'aperçoivent qu'ils n'ont accès à aucune source d'approvisionnement en chanvre, matière première indispensable pour la fabrication des cordages (sangles de parachutes) et de divers équipements (sacs à dos, ceintures, ficelles...) nécessaires aux forces armées. Le gouvernement américain décide de reconstruire une industrie de guerre pour le chanvre, distribue des graines aux fermiers et développe une propagande pour encourager cette culture [4].

La guerre finie, les États-Unis dissuadent de nouveau la culture du chanvre, tout en continuant à en importer des millions de tonnes pour leurs industries. En 1961, la convention unique sur les stupéfiants, signée par 184 pays, proscrit la détention, le commerce, la promotion et la consommation de

cannabis. Depuis 1961, les États américains ont toutefois adopté des positions variables, le dernier exemple étant l'annonce de la légalisation de la marijuana à des fins récréatives dans les États de Washington et du Colorado [5].

En raison de la qualité de ses fibres et des applications modernes pouvant en découler [6], la culture du chanvre reste, malgré une réglementation internationale très stricte, présente dans de nombreux pays. Ainsi, environ 8 000 hectares sont encore cultivés en France (premier producteur européen), la teneur en psychotrope THC (Δ9-tétrahydrocannabinol) devant être strictement inférieure à 0,2 % [7].

Effets psychotropes et données du trafic

Le cannabis est d'une composition très complexe. À côté des constituants classiques de très nombreuses plantes (flavonoïdes, terpènes), plus de soixante cannabinoïdes ont été recensés à ce jour, dont principalement le Δ9-tétrahydrocannabinol (THC), benzo-tétrahydropyranique, le cannabinol (CBN), dibenzopyranique (produit d'oxydation du précédent), et le cannabidiol (CBD), diphenolique (figure 2).

Ces psychotropes sont théoriquement absents des graines et des tiges, mais présents dans les feuilles et se concentrent dans les bractées ou sommités fleuries et la résine. Leurs effets varient en intensité et en durée, en fonction du mode de consommation et des teneurs respectives en THC et CBN principalement [8]. À fortes doses, une augmentation de la perception auditive et visuelle peut engendrer des hallucinations. Les symptômes les plus graves peuvent être la paranoïa ou la révélation d'une schizophrénie latente. Au niveau cognitif, le cannabis altère la concentration et perturbe le processus de mémorisation en agissant sur l'hippocampe. Les effets somatiques sont similaires à ceux du tabac (toux, bronchite chronique, emphysème et cancer bronchique), même si la dépendance physique serait moins marquée.

En raison de ses effets néfastes pour la santé, de son impact négatif potentiel sur la société, et en accord avec la convention internationale sur les stupéfiants, le cannabis (herbe et résine) est inscrit sur la liste des substances classées « stupéfiants » en France (arrêté du 22 février 1990 modifié) [9]. Compte tenu de ses effets psychotropes, sa présence est recherchée dans le cadre des contrôles routiers ou en cas d'accident de la circulation [10].

À l'échelle mondiale, le rapport des Nations unies sur les drogues stipule que les deux drogues illicites les plus consommées restent, en 2011, le cannabis (prévalence annuelle comprise entre 2,6 et 5 %) et les stimulants de type amphétamine, exception faite de l'« ecstasy » (entre 0,3 et 1,2 %), mais les données relatives à la production de ces substances sont rares [11].

La production de résine de cannabis prédomine au Proche et au Moyen-Orient, et en Asie du Sud-Ouest. La plus grande partie de la résine de cannabis d'Afrique du Nord consommée en Europe provenait traditionnellement du Maroc, mais des données récentes montrent que l'Afghanistan semble être désormais l'un des principaux producteurs mondiaux de résine de cannabis.

Dans le reste du monde, c'est l'herbe de cannabis qui est la plus répandue. Les sites de culture intensive en intérieur, appelée aussi culture « indoor », se sont développés grâce

« Législation » et culture autorisée

L'herbe de cannabis est classée comme stupéfiant par la loi française (article R.5132-86 du Code de santé publique). Son régime juridique dans le cadre d'une infraction à la législation sur les stupéfiants (ILS) est l'infraction dite « d'usage illicite » et celle dite « de trafic illicite ». Les analyses en laboratoire de police scientifique sont réalisées sous ces deux régimes ; il s'agit donc d'identifier s'il s'agit bien d'herbe de cannabis, quel que soit le taux de THC (Δ9-tétrahydrocannabinol). Toutefois, des dérogations aux dispositions énoncées ci-dessus peuvent être accordées (Décret n° 92-963 du 7 septembre 1992, art. 11) par le Ministre chargé de la santé, aux fins de recherche et de contrôle ainsi que de fabrication de dérivés autorisés. De façon similaire, les Ministres chargés de la santé, de l'agriculture, de l'industrie et des douanes peuvent, par arrêté conjoint, autoriser la culture, l'importation, l'exportation et l'utilisation industrielle et commerciale de variétés de cannabis dépourvues de propriétés stupéfiantes. Dans le cas des cultures autorisées, une méthode communautaire est par ailleurs recommandée pour déterminer la teneur en THC des variétés de chanvre (*Cannabis sativa* L.) en vue de la vérification du respect des conditions prévues à l'article 3 paragraphe 1 du règlement (CEE) n° 619/71. La législation française n'autorise la production de chanvre textile que si celui-ci est issu de semences certifiées de variétés inscrites à l'annexe V du règlement 2860/2000.

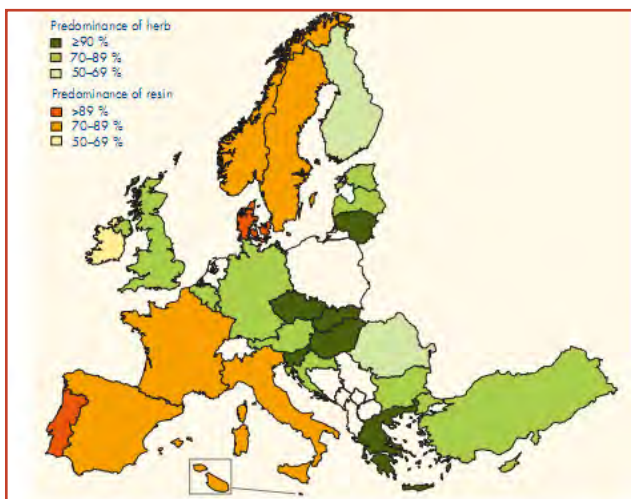


Figure 3 - Distribution géographique en Europe des saisies de résine (prédominance en orange) et d'herbe (prédominance en vert) de cannabis : moyennes sur 2007 à 2009 (d'après [17]).

à la vente de graines sélectionnées, de matériels et engrais nécessaires sur Internet. Combiné à des différences de prix entre résine et herbe, le marché européen semble ainsi s'orienter vers la seconde plutôt que la première (figure 3).

La culture « indoor » pose un défi plus important à l'efficacité des mesures répressives que la résine importée. De telles plantations, difficilement détectables lors d'enquêtes policières, sont plus souvent mises au jour accidentellement par les pompiers lors d'un incendie ou d'une inondation [12]. La situation dans ce domaine suscite donc des préoccupations croissantes, à la fois du fait des dommages collatéraux que la présence de sites de production peut causer localement, et en raison d'indices relatifs à l'implication d'organisations criminelles dans cette production [13].

En France, l'Office central pour la répression du trafic illicite des stupéfiants (OCRTIS) produit chaque année un rapport présentant l'état de l'usage et du trafic de stupéfiants. Le premier marché dans notre pays est celui du cannabis : en 2011, 54 tonnes de cannabis ont été saisies, composées essentiellement de résine provenant du Maroc [14]. Une des descriptions les plus détaillées sur la structure de distribution du cannabis en France a été réalisée par Lalam [15].

Pour évaluer l'activité d'un médicament ou d'une drogue, en termes de quantité nécessaire pour produire un effet d'une intensité donnée, le terme de puissance (« potency » en anglais) est utilisé. Pour le cannabis, il est calculé par les laboratoires de police scientifique, en rapportant le pourcentage (masse/masse) de THC [16].

En vingt ans environ, la teneur moyenne en THC dans la résine a globalement augmenté, avec quelques fluctuations parfois difficiles à expliquer. Elle atteint 16 % en 2012 (figure 4a) et on constate une forte augmentation des hautes teneurs (supérieures à 15 %) depuis 2005 [17].

Dans l'herbe, le taux moyen est très variable (figure 4b). Ce phénomène est lié à plusieurs facteurs

influençant fortement la teneur en THC comme le type de culture (« indoor » ou « outdoor »), la période de floraison pendant laquelle les plants saisis ont été coupés (à maturité ou non) et les différentes parties de la plante (sommités fleuries ou feuilles et tiges). Néanmoins, ce taux a tendance à augmenter au cours des ans.

La réalité du trafic de cannabis est à la fois variée et complexe. Récemment, des « produits » divers à base de dérivés du cannabis sont apparus sur le marché européen.

Émergence des cannabinoïdes de synthèse : un phénomène à contre-courant des aspirations sociétales contemporaines

Au milieu des années 2000, divers sites Internet spécialisés ont proposé à la vente des mélanges d'herbes, pour une utilisation similaire à celle de l'encens (figure 5). Ces mélanges, dénommés spice, spice gold, gorilla, blue lotus ou encore K2, contiennent différentes herbes que l'on retrouve en phytothérapie, mais aussi des dizaines de substances de la famille des acides ou esters gras (oléamide, acide palmitique et linoléique) et une multitude de composés aux origines diverses : eucalyptol (terpène), eugénol (méthoxyphénol utilisé couramment pour la synthèse de la vanilline), α -tocophérol (structure chromanol constituante de la vitamine E), squalène (triterpène principalement extrait de foies de requins), vanilline, etc. [18]. Tous ces composés constituent la matrice de produits, dénommés cannabinoïdes de synthèse, qui présentent des effets psychoactifs similaires au cannabis.

Actuellement, seule la Nabilone (Cesamet®), cannabi-

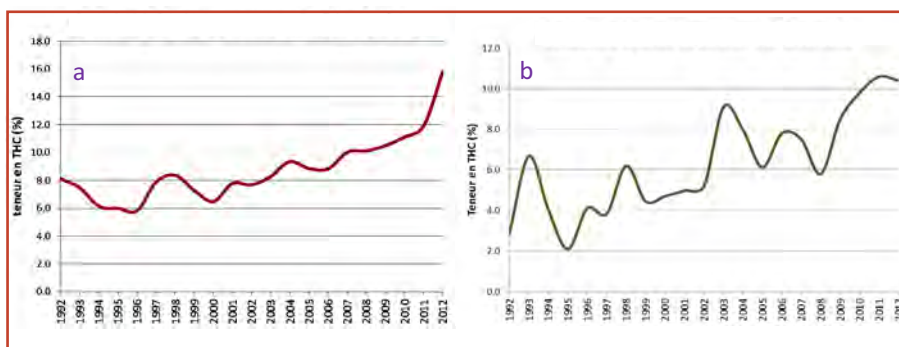


Figure 4 - Évolution de la teneur en THC dans la résine (a) et dans l'herbe (b) au cours du temps (données internes INPS).



Figure 5 - Exemple de mélange d'herbe « spice ».

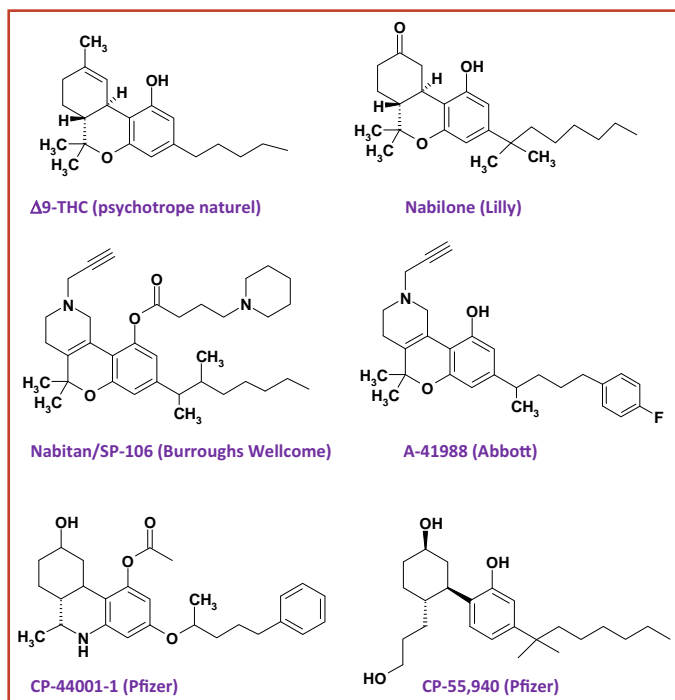


Figure 6 - Quelques structures de type « cannabinoïde » développées par l'industrie pharmaceutique.

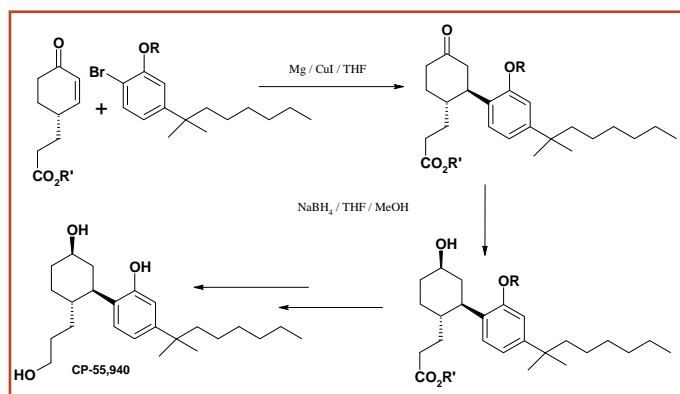


Figure 7 - Synthèse du CP-55,940 (Pfizer).

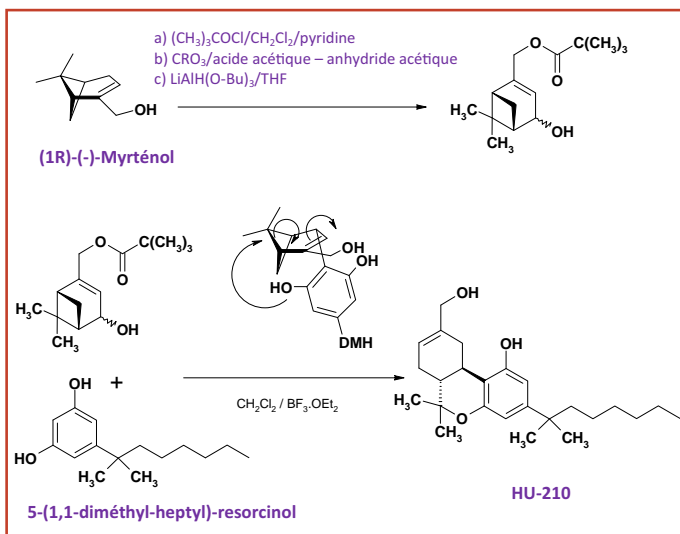


Figure 8 - Synthèse du HU-210.

noïde de synthèse, est utilisée dans le traitement des nausées en lien avec les chimiothérapies du cancer. Mais la recherche d'agents thérapeutiques de synthèse pour traiter la douleur grâce à certains effets du cannabis a été un axe de recherche au début des années 1980. Les laboratoires pharmaceutiques ont ainsi conçu différentes structures (incorporant pour la plupart un noyau tricyclique) ayant une activité sur les récepteurs cannabinoïdes (figure 6), la difficulté restant de séparer les propriétés thérapeutiques des effets psychoactifs non désirés.

Les laboratoires Pfizer ont ainsi travaillé sur le potentiel analgésique des cannabinoïdes de synthèse chiraux incorporant une structure cyclohexylphénol [19]. Le CP-55,940 est accessible par couplage d'une cyclohexénone chirale (accessible en huit étapes à partir d'un mélange racémique de bicyclo-octène carboxylate [20]) et d'un bromo-hydroxy-benzène substitué par une chaîne aliphatique (accessible en six étapes à partir du 3-benzyloxyphényle-acétonitrile [21]) (figure 7). La construction de structures chirales de type CP reste donc complexe et difficilement réalisable en dehors d'un laboratoire équipé pour la synthèse organique et pouvant s'approvisionner en diverses matières premières. La recherche de la chiralité reste toutefois anecdotique pour un produit illicite...

Dans cette même perspective, des chercheurs de l'Université de Jérusalem ont mis au point le HU-210 (Hebraic University-210), dont la structure à noyau dibenzopyrane est extrêmement proche du Δ9-THC naturel [22]. L'équipe de Mechoulam a été précurseur pour isoler, identifier et synthétiser la structure du THC, dans le but de créer des dérivés pouvant potentiellement présenter un intérêt pharmacologique [23]. Les synthèses sont construites à partir d'une rétrosynthèse séparant les parties aliphatique et aromatique de la structure monoterpène. La partie aliphatique est accessible à partir de différents produits naturels : (-)-verbénone, (+)-cis/trans-2,8-menthadienol, couplés en milieu acide avec l'olivétol (5-pentyl-1,3-benzènediol). Pour le HU-210, la partie aliphatique est accessible à partir du [1R, 5S]-myrténol, qui après trois étapes de transformation des groupes fonctionnels, est condensé avec un dérivé du résorcinol (figure 8). La voie de synthèse, courte, génère de nombreux sous-produits, induisant des purifications chromatographiques. Les trois étapes illustrées conduisent ainsi à un rendement médiocre de 15 %. Le HU-210 est rapporté comme ayant une affinité pour les récepteurs cannabinoïdes 1 500 fois supérieure à son énantiomère accessible à partir du [1S, 5R]-myrténol.

En 1994, l'équipe d'Huffman propose une nouvelle famille mimétique par ses effets aux cannabinoïdes naturels, basée sur une structure naphthalène-indole [24]. De par l'accessibilité de ses produits de départ et la relative simplicité des synthèses, la famille JWH (les initiales du chimiste concepteur) livre la plupart des composés actuellement détectés par les services sanitaires ou répressifs (figure 9).

Parmi ces composés, JWH-018 et JWH-073 sont fréquemment identifiés dans les mélanges d'herbes « euphorisants » [25], JWH-015, -081, -200, -250, -251 semblent plutôt être utilisés comme adultérants [26]. Les dérivés à structure naphthalène-indole ont par ailleurs été étudiés par une équipe américaine de la Northeastern University, certains composés faisant l'objet de améliorations structurales (série des AM – Alexandros Makriyannis) [27].

Les cannabinoïdes de synthèse agissent sur les mêmes

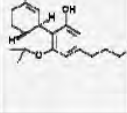
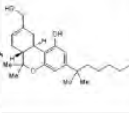
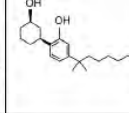
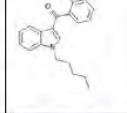
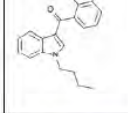
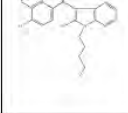
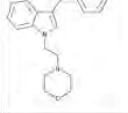
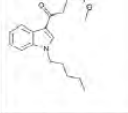
NAME	Δ^9 -THC	HU-210	CP 47,497	JWH-018	JWH-073	JWH-398	JWH-200	JWH-250
FIELD								
Family / Group	Naturally occurring dibenzopyran	'Classical' CB – dibenzopyran	Cyclohexylphenol	Naphthoylindole	Naphthoylindole	Naphthoylindole	Naphthoylindole	Phenylacetylindole / benzoylindole
Subgroup	Chiral tricyclic terpenoid derivative with a dibenzopyran ring	THC analogue	AC-bicyclic cyclohexylphenol	1-alkyl-3-(1-naphthoyl)indole	1-alkyl-3-(1-naphthoyl)indole	3-(4-halo-1-naphthoyl)indole	1-[2-(4-morpholino)alkyl]-3-(1-naphthoyl)indole	1-pentyl-3-phenylacetylindole
Structure								
Potency and selectivity	Partial agonist at CB ₁	Full non-selective agonist at CB ₁ /CB ₂	Potent selective CB ₁ agonist	Very potent selective CB ₂ agonist (also potent CB ₁ agonist)	Potent selective CB ₁ agonist (also weaker CB ₂ agonist)	Very potent non-selective CB ₁ /CB ₂ agonist	CB ₁ agonist	Potent selective CB ₁ agonist (also weaker CB ₂ agonist)
Binding affinity for CB ₁ – Ki [nM]	10.2 (ACMD 2009)	0.06 (Howlett et al. 2002)	9.54 (Auwarter et al. 2009)	9 (Huffman 2009; Huffman et al. 2003)	8.9 (Huffman 2009; Huffman et al. 2003)	2.3 (Huffman 2009)	42 (Huffman 2009)	11 (Huffman 2009)
Synthesised by	Naturally occurring phytochemical	R. Mechoulam	Pfizer	J.W. Huffman	J.W. Huffman	J.W. Huffman	J.W. Huffman	J.W. Huffman
First notified by	N/A	United Kingdom	Germany	Austria	Netherlands	United Kingdom	Lithuania	Germany
Control measures	Internationally controlled	AT, DK, EE, FR, LV, LT, LU, SE, UK	AT, DK, EE, FR, DE, LV, LT, LU, RO, SE, UK	AT, DK, EE, FR, DE, LV, LT, LU, PL, RO, SE, UK	DK, EE, DE, LV, LT, LU, SE, UK	DK, LV, LU, UK	DK, LU, UK	DK, LV, LU, UK

Figure 9 - Tableau synoptique des cannabinoïdes synthétiques signalés à Europol en 2009 (© EMCDDA-Europol).

récepteurs que le THC (CB₁ et CB₂), en particulier les récepteurs CB₁, à l'origine d'une sensation de plaisir et d'une diminution de la douleur. L'affinité des composés de la famille JWH est expliquée par un triple ancrage sur la cavité des récepteurs cannabinoïdes, à partir des substituants du noyau indolique central : groupement N-alkyl, fonction carbonyle et substituant naphthalène (ou groupement phényle substitué) [28]. Il en découle une affinité qui serait dix fois plus importante que celle du THC « naturel ». À faible dose (inférieure à 10 mg), ces composés possèdent des propriétés euphorisantes (ébrété, modification des perceptions spatiales et temporelles) similaires au THC, mais avec une durée plus courte. À dose plus élevée (supérieure à 10 mg), les propriétés hallucinogènes apparaissent ainsi que leurs effets néfastes (crises d'anxiété, paranoïa, tachycardie). L'expérimentation du JWH-018 sur le rat a montré qu'au-delà de 10 mg/kg, la fréquence respiratoire diminue, puis l'animal meurt [29].

Par delà leurs effets se rapprochant du produit naturel, le principal attrait des cannabinoïdes de synthèse réside vraisemblablement dans l'opportunité qu'ils offrent de contourner la législation relative aux substances classées comme stupéfiants. Aucun cannabinoïde de synthèse n'est ainsi sous contrôle international en vertu de la Convention des Nations unies sur les drogues [30]. Au niveau national, l'arrêté du 24 février 2009 classe comme stupéfiants les cannabinoïdes suivants : JWH-018, CP-47,497, CP-47,497-C6, CP-47,497-C8, CP-47,497-C9, HU-210 [31]. Ce classement est actuellement beaucoup moins étendu que celui en vigueur aux États-Unis [32] et évoluera certainement dans un avenir proche. Il en est strictement de même pour les dérivés amphétaminiques, qui tant qu'ils ne sont pas classés comme interdits, échappent à la loi et aux services répressifs. En effet, il faut un délai relativement long entre l'apparition sur le marché des nouvelles drogues et leur classement comme substances interdites.

Néanmoins, les chimistes de synthèse attirés par l'aspect artistique de la conception de nouvelles structures, par leur test « *in vivo* » ou plus prosaïquement par certains aspects lucratifs, ont donc un vaste espace non réglementé pouvant potentiellement être exploré [33]. La structure de la famille JWH (ou les dérivés AM, MAM, UR, FUR, etc., ainsi que la

série des AM à noyau pyrazole) reste la plus facile d'accès et livrera vraisemblablement la majorité des produits illicites saisis. Un composé à noyau adamantoyl-indole a ainsi été identifié par les services répressifs hongrois en 2010 [34]. Lors d'une mission de coopération internationale, une équipe de l'INPS a récemment aidé un pays du pourtour méditerranéen à identifier l'AM-2201, structure naphthol-indole substituée par une chaîne fluoro-alkyle [35]. Ce composé vient d'être identifié par une équipe anglaise ayant pris en charge un patient hospitalisé en urgence pour une crise convulsive [36].

Conclusion

À côté des stupéfiants traditionnels qui constituent les flux les plus importants à l'échelle internationale, les drogues synthétiques représentent une alternative pouvant être plébiscitée par les consommateurs, à une époque donnée, dans certains pays, en fonction de certains facteurs sociétaux difficilement appréhendables, ou tout simplement de par l'accessibilité des produits. Les amphétamines sont ainsi un cas d'école et restent très consommées en Europe de l'Est et du Nord. L'apparition récente des cannabinoïdes de synthèse sur le marché illicite constitue un nouveau défi en termes de santé publique, avec potentiellement un développement comparable aux amphétamines et apparentés, essentiellement dû à l'immense nombre de structures accessibles par voie de synthèse. Cette diversité pose en corollaire de nombreux défis aux laboratoires de police scientifique, en particulier pour identifier et caractériser formellement ses nouvelles molécules, qui ne peuvent qu'être signalées aux services répressifs et sanitaires lorsqu'elles ne sont pas classées comme « stupéfiant ».

Les auteurs remercient vivement Paule Le Pogam, ingénieur documentaire de l'INPS, pour son support précieux dans les recherches documentaires.

Notes et références

- (1) Ne pas confondre le chanvre destiné à l'industrie (isolant thermique et phonique utilisé par exemple dans les portières de voitures Mercedes, les cordages...) et le cannabis utilisé par les consommateurs de substances

- psychotropes.
- (2) Le nom assasin viendrait de « haschischins », redoutables guerriers agissant sous l'emprise du haschisch.
- (3) Le médecin allemand Jean Wier (ou Johannes Weyer, 1515-1588) établit dans le *De Praestigiis daemonum*, 1568, livre III 17-18, que les « sorcières » étaient supposées utiliser un certain nombre de plantes, dont la belladone (*Atropa belladonna*), le cannabis sous forme de haschich, la ciguë (*Conium maculatum*), la quintefeuille, l'ivraie (*Lolium temulentum*), l'aconit ou capuchon de moine, la merise (cerisier sauvage *Prunus avium*), l'opium (*Paper somniferum*) et la jusquiame (*Hyocyamus niger*). Traduction anglaise de *De Praestigiis Daemonum: Witches, Devils and Doctors in the Renaissance*, G. Mora (ed.), Medieval and Renaissance Texts and Studies, Binghampton, NY, 1991.
- [1] Schultes R.E., Random thoughts and queries on the botany of cannabis, in *The Botany and Chemistry of Cannabis*, C.R.B. Joyce, Curry S.H. (eds), J. and A. Churchill, Londres, 1970, p. 11-38.
- [2] Russo E.B., History of cannabis as medicine, in *The Medicinal Uses of Cannabis and Cannabinoids*, G. Guy, B. Whittle, P. Robson (eds), Pharmaceutical Press, Londres, 2004, p. 17-54.
- [3] Loi de la République Populaire de Chine : la loi de 1979 interdit la vente et l'usage de cannabis (loi pénale de la RPC du 1^{er} juillet 1979 modifiée le 14 mars 1997).
- [4] *Hemp for victory*, vidéo de propagande en ligne : www.youtube.com/watch?v=2MwNE28u-Cs (consultée le 1^{er} oct. 2013).
- [5] Légalisation du cannabis à des fins récréatives dans les États de Washington et du Colorado, Article de Vinogradoff L., *Le Monde*, 8 nov. 2012.
- [6] Exemple de véhicule électrique à carrosserie biocomposite à base de chanvre : www.motiveind.com/news-motiveunveilskestrel-aug2010.html (consulté le 1^{er} oct. 2013).
- [7] Règlement CE n° 1782/2003 du Conseil du 29/09/2003 modifié ; règlement CE n° 796/2004 de la Commission du 21/04/2004 modifié.
- [8] Bruneton J., *Pharmacognosie. Phytochimie, Plantes médicinales* (3^e éd.), Tec & Doc, Lavoisier, 1999.
- [9] Article R.5132-86 du Code de Santé publique relatif au cannabis (sous section « Autres substances et préparations stupéfiantes ») ; Code pénal, partie législative relative au trafic de stupéfiants : articles 222-34 à 222-43-1.
- [10] Pour une synthèse sur les dispositions législatives relatives à la conduite après usage de stupéfiants : Conseil constitutionnel, décision n° 2011 – 204 QPC, Article L.235-1, 1^o du Code de la route.
- [11] United Nation Office on Drugs and Crime (UNODC), *World Drug Report 2012*, United Nations publication, Sales No. E.12.XI.1.
- [12] www.securitepublique.gouv.qc.ca/fileadmin/Documents/securite_incendie/publications/guide_drogue/guide_drogue.pdf
- [13] Observatoire européen des drogues et des toxicomanies (OEDT), *Rapport annuel 2012 : état du phénomène de la drogue en Europe*, Office des publications de l'Union européenne, 2012.
- [14] Observatoire français des drogues et toxicomanies (OFDT), *Drogues, Chiffres clés* (4^e éd.), janv. 2012.
- [15] Lalam N., *Déterminants et analyse économique de l'offre de drogues illicites en France*, Thèse de science économique, Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne (UFR 02 Économie), 2001.
- [16] European Monitoring Centre for Drugs and Drug Addiction (EMCDDA) Insights, *Cannabis production and markets in Europe*, Office for Official Publications of the European Communities, 2012.
- [17] Institut National de Police Scientifique (INPS), *Statistiques 2011, Fichier STUPS*®, Rapport annuel interne, 2012.
- [18] Zuba D., Byrska B., Maciow M., Comparison of « herbal highs » composition, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, 400, p. 119.
- [19] Harbert C.A., Johnson M.R., Melvin L.S. Jr., 3-[Hydroxy-4-(substituted)-phenyl]-cycloalkanone and cycloalkanol derivatives, DE Patent 2839836, 1979.
- [20] Elliot M.L., Urban F.J., Bordner J., Synthesis and absolute-configuration of (R) and (S)-ethyl 3-(4-oxocyclohex-2-enyl)propionate, *J. Org. Chem.*, 1985, 50, p. 1752.
- [21] Melvin L.S., Johnson M.R., Harbert C.A., Milne G.M., Weissman A.S., A cannabinoid derived prototypical analgesic, *J. Med. Chem.*, 1984, 27, p. 67.
- [22] Mechoulam R., Lander N., Breuer A., Zahalka J., Synthesis of the individual, pharmacologically distinct, enantiomers of a tetrahydrocannabinol derivative, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1990, 1, p. 315.
- [23] Gaoni Y., Mechoulam R., Isolation, structure and partial synthesis of an active constituent of hashish, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, p. 1646.
- [24] Huffman J.W., Dai D., Martin B.R., Compton D.R., Design, synthesis and pharmacology of cannabimimetic indoles, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 1994, 4, p. 563.
- [25] Uchiyama N., Kikura-Hanajiri R., Ogata J., Goda Y., Chemical analysis of synthetic cannabinoids as designer drugs in herbal products, *Forensic Sci. Int.*, 2010, 198, p. 31.
- [26] Kikura-Hanajiri R., Uchiyama N., Goda Y., Survey of current trends in the abuse of psychotropic substances and plants in Japan, *Legal Med.*, 2011, 13, p. 109.
- [27] Deng H., Design and synthesis of selective cannabinoid receptor ligands: aminoalkylindole and other heterocyclic analogs, Thèse University of Connecticut, 2000, AAT 3034037.
- [28] Aung M.M. et al., Influence of the N-1 alkyl chain length of cannabimimetic indoles upon CB1 and CB2 receptor binding, *Drug Alcohol Depend.*, 2000, 60, p. 133.
- [29] Vardakou I., Pistos C., Spiliopoulou C., Spice drugs as a new trend: mode of action, identification and legislation, *Toxicology Letters*, 2010, 197, p. 157.
- [30] Convention des Nations unies sur les drogues : www.unodc.org/pdf/convention_1988_fr.pdf
- [31] Arrêté du 24/02/2009 modifiant l'arrêté du 22/02/1990 fixant la liste des substances classées comme stupéfiants, *Journal Officiel* de la République Française n° 0049 du 27/02/2009.
- [32] Synthetic drugs control, Act of 2011 H.R. 1254, 112th Congress, 1st Session, 2011.
- [33] Lindigkeit R., Boehme A., Eiserloh I., Luebbecke M., Wiggermann M., Spice: a never ending story, *Forensic Sci. Int.*, 2009, 191, p. 58.
- [34] Jankovics P., Váradai A., Tölgyesi L., Lohner S., Németh-Palotás J., Balla J., Detection and identification of the new potential synthetic cannabinoids 1-pentyl-3-(2-iodobenzoyl)indole and 1-pentyl-3-(1-adamantoyl)indole in seized bulk powders in Hungary, *Forensic Sci. Int.*, 2012, 214, p. 27.
- [35] Donnée interne INPS, oct. 2012. L'AM-2201 a été identifié pour la première fois en France en avril 2011 par le laboratoire des douanes de Paris (bulletin SINTES 02/11, publication OFDT).
- [36] Mc Quade D., Hudson S., Dargan P.I., Wood D.M., First European case of convulsions related to analytically confirmed use of the synthetic cannabinoid receptor agonist AM-2201, *Eur. J. Clin. Pharmacol.*, 2013, 69, p. 373.



L. Dujourdy



T. Soto

Laurence Dujourdy est chargée de la prospective et du développement et Thierry Soto (auteur correspondant) est coordinateur Chimie, à l'Institut National de Police Scientifique (INPS), Service central des Laboratoires*.

* INPS, Service central des Laboratoires, 31 avenue Franklin Roosevelt, F-69134 Écully Cedex.
Courriel : inps@interieur.gouv.fr

Sûre, ergonomique et autoclavable

La nouvelle poignée d'aspiration VHC^{PRO} vient compléter la gamme de système d'aspiration VACUUBRAND



« Le critère le plus important en culture cellulaire est la sécurité des utilisateurs » explique Achim Melching, chef de produit chez VACUUBRAND GMBH+CO KG. Avec cette idée de départ, la gamme des systèmes d'aspiration de liquide BVC a été repensée et améliorée. La pompe à vide puissante et fiable, le capteur de niveau sans contact, les raccords rapides sur le modèle « professionnel » ainsi que le filtre hydrophobe 0.2 µm sont quelques éléments parmi d'autres. La nouvelle poignée VHC^{PRO} ergonomique et autoclavable est également conçue sur cette même idée de sécurité. Le développement de ce matériel a bénéficié de beaucoup d'essais et de nombreux retours et idées d'utilisateurs au laboratoire pour en améliorer le design, l'ergonomie et la flexibilité. Le principe de la poignée VHC^{PRO} est d'éviter toute contamination par le liquide grâce au tuyau d'aspiration traversant, sans contact. Très légère, elle est particulièrement agréable d'utilisation. Sa

mécanique a été mise à l'épreuve par des tests d'actionnement répétés plusieurs millions de fois. Un bouton permet de régler l'aspiration en continu pour aspirer de grandes quantités de liquide.

Le système d'aspiration de liquide BVC avec la nouvelle poignée VHC^{PRO} et la gamme d'accessoires rendent le travail en culture cellulaire ou sous PSM nettement plus sûr et plus confortable.

vacuubrand

L'incorporation des xénobiotiques dans le cheveu

Intérêt en toxicologie judiciaire

Nathalie Milan et Claire Martin

Résumé De nos jours, les matrices biologiques tels le sang et l'urine sont les matrices de prédilection des analystes toxicologues, et la détection et la quantification de traces de xénobiotiques sont un défi quotidien. Moins conventionnelle, l'analyse de cheveux est cependant riche en informations, car elle est complémentaire de ces matrices usuelles dans un large éventail d'applications (soumission chimique, empoisonnement chronique...). Leur mécanisme d'incorporation est de mieux en mieux connu. Toutefois, des interrogations demeurent, par exemple comment différencier une contamination des cheveux d'une consommation avérée, ou encore les inégalités d'un individu à l'autre face à l'incorporation de xénobiotiques dans les cheveux. De nombreuses études récentes tendent à résoudre ces dernières difficultés, et les développements analytiques constituent une des avancées majeures en toxicologie de ces dernières années.

Mots-clés **Criminalistique, analyses de cheveux, mélanine, xénobiotiques, incorporation.**

Abstract **The incorporation of xenobiotics in hair: interest in forensic toxicology**
Nowadays, biological matrix such as blood and urine are samples of preference for toxicology analysts and detection and quantification of xenobiotics traces is a daily challenge. Even less conventional, hair analysis is however rich in information due to its complementarity with blood and urine samples in a wide panel of applications (drug-facilitated drug, chronic poisoning...). The mechanism of xenobiotics incorporation in hair is better and better known. However, some questioning remains such as how to differentiate a contamination of hair from chronic consumption, or disparities from an individual to another regarding xenobiotics binding in hair. A large amount of studies led these past years tend to solve those last difficulties and technology advances in analytical field establish one of the major advances in toxicology of past years.

Keywords **Forensic science, hair analysis, melanin, xenobiotics, incorporation.**

Un peu d'histoire : les cheveux comme matrice biologique

La détection et la quantification de traces de xénobiotiques⁽¹⁾ à partir de matrices biologiques sont un défi quotidien pour les analystes toxicologues. Les domaines d'application sont vastes : expertises toxicologiques, soumission chimique, contrôle antidopage... La majorité de ces analyses est encore réalisée sur les matrices conventionnelles (sang et urine).

La détection de substances étrangères dans les cheveux a débuté il y a de nombreuses années avec les empoisonnements aux métaux. Le premier d'entre eux a été publié en 1858 avec la mise en évidence d'arsenic dans les poils d'une victime, exhumée onze ans après son décès [1]. En 1929, plusieurs cas d'empoisonnement à l'arsenic ont pu être identifiés dans cette matrice [2]. L'analyse de drogues est décrite dès 1954 dans une étude montrant la détection de phéno-barbital dans les poils après administration de cette substance à des cochons d'Inde [3]. Dès le début des années 1980, les premiers travaux allemands et américains ont introduit des méthodes de recherche révolutionnant la fenêtre de détection des xénobiotiques. En France, il faudra attendre le début des années 1990 pour voir les premières applications

de détection des stupéfiants dans les cheveux développées par l'Institut de médecine légale de Strasbourg.

Dès lors, grâce aux avancées remarquables dans les techniques analytiques sensibles, l'analyse de substances dans ce milieu biologique moins conventionnel n'a cessé de se développer.

De nos jours, l'analyse de cheveux pour la détection de drogues et médicaments est reconnue aussi bien par la communauté scientifique que par la justice comme une analyse complémentaire à l'analyse traditionnelle d'urine. Cependant, si les méthodes d'extraction et les techniques analytiques ne posent actuellement plus de problème particulier, la reconnaissance générale repose plus sur l'exactitude d'interprétation des concentrations de substances dans les cheveux et sur la compréhension du mécanisme de leur incorporation. Comment différencier une contamination des cheveux par l'environnement externe des produits qui y ont pénétré *via* la circulation systémique ? Quel est l'effet du sébum et de la sueur et quel est le rôle de la pigmentation du cheveu dans cette incorporation [4] ? Seules des réponses à ces questions permettront une interprétation fiable et précise des résultats. Durant ces trois dernières décennies de l'histoire de l'analyse des cheveux, des études ont donc été menées sur les mécanismes d'incorporation de différentes substances, ainsi que

sur d'autres facteurs influençant la détection des drogues, permettant de mieux comprendre et maîtriser ces mécanismes.

Les cheveux : généralités, structure et pigmentation [5-6]

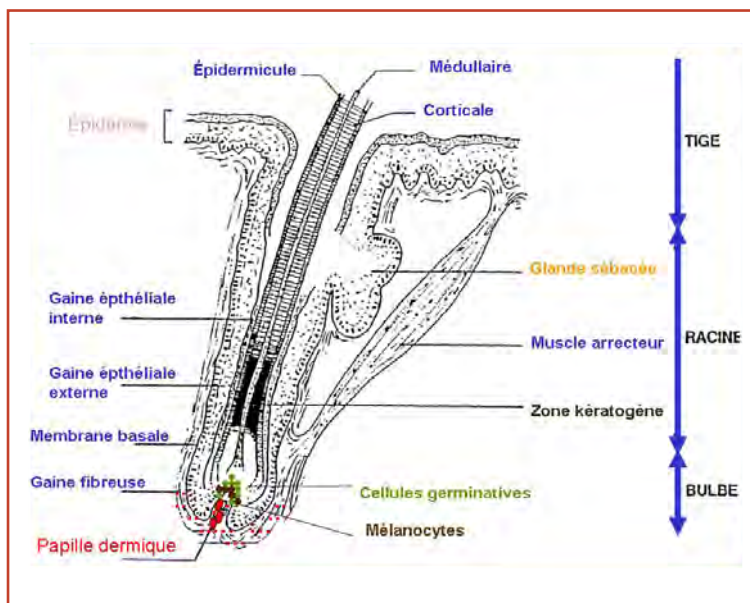


Figure 1 - Coupe d'un cheveu.

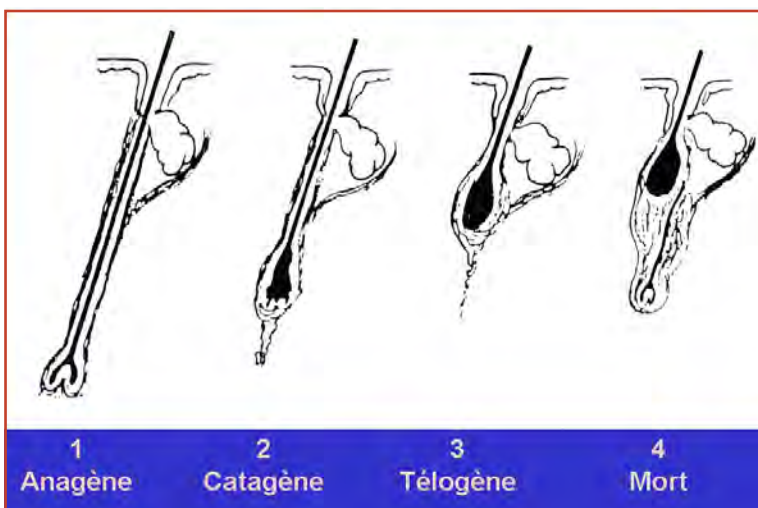


Figure 2 - Étapes de la pousse d'un cheveu.

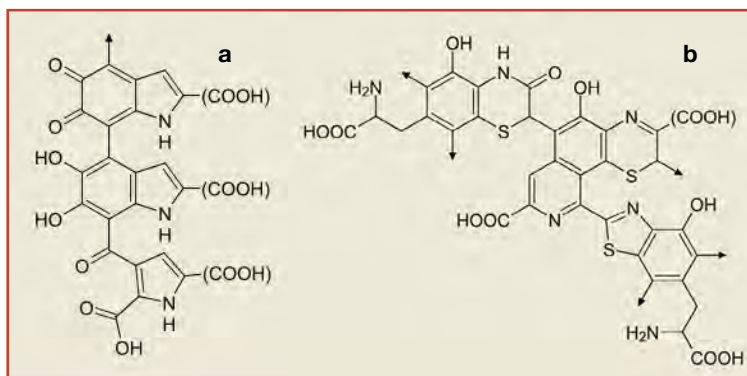


Figure 3 - Structures chimiques de l'eumélanine (a) et de la phéomélanine (b).

La chevelure de l'être humain est composée de 120 000 à 170 000 cheveux. D'un individu à l'autre, la croissance du cheveu peut varier de 0,7 à 1,5 cm par mois. Le cheveu, ou « tige pileaire », est constitué de trois couches distinctes. La cuticule, la couche la plus externe, est formée d'écaillés de minces plaques de protéines (kératines) imbriquées les unes sur les autres. La couche intermédiaire, ou cortex, lui confère sa structure. Solide et résistant, il contient majoritairement des kératines ainsi que la pigmentation qui va donner au cheveu sa coloration. Enfin, la région médullaire, ou « moelle », couche centrale de la tige pileaire, est constituée de protéines différentes de celles de l'écorce. Elle peut cependant être absente des cheveux très fins (figure 1).

Le cheveu prend racine dans le follicule pileux à partir duquel il se développe et croît au cours de trois phases distinctes pour constituer la tige pileaire (figure 2). La première phase, dite « anagène », s'étend entre deux à trois, parfois même jusqu'à sept ans de vie. Chez l'homme, environ 80 à 85 % des cheveux se trouvent dans cette phase. Les capillaires sanguins alimentent le follicule en nutriments, mais aussi en xénobiotiques éventuellement présents dans le flux sanguin.

La phase suivante, dite « catagène », correspond à la régression ou mort cellulaire programmée. C'est une phase de transition rapide qui dure de deux à trois semaines. La division cellulaire cesse et la tige pileaire devient entièrement kératinisée. Enfin, la phase « télégène » ou repos, voire mort du cheveu, d'une durée d'environ trois mois, clôt le cycle. La croissance cesse totalement, la tige pileaire est juste ancrée au follicule par la racine.

La chimie du cheveu : propriétés anatomo-physiologiques [5-7]

Chimiquement, le cheveu est composé de 65 à 95 % de protéines (kératines), de 1 à 9 % de lipides et de 0,1 à 5 % de pigments (les mélanines), ainsi que d'une faible quantité d'éléments traces, de polysaccharides et d'eau.

Le cheveu doit sa pigmentation à la mélanine, qui est un polymère complexe, polyanionique, composé de deux copolymères : l'eumélanine et la phéomélanine. Il existe un grand nombre de types de mélanines différentes dont les caractéristiques, telles que la couleur, la solubilité, le taux d'azote ou de soufre, vont varier en fonction des proportions des deux copolymères. L'eumélanine est un pigment de couleur marron foncé à noir, insoluble en solution acide ou alcaline. Il contient entre 6 et 9 % d'azote, mais une quantité négligeable de soufre (0-1 %). Il est majoritairement constitué d'un polymère à unité monomérique de 5,6-dihydroxyindole (DHI) et acide 5,6-dihydroxyindole-2-carboxylique (DHICA) (figure 3a).

La phéomélanine est, quant à elle, un pigment jaune à rouge, soluble en solution alcaline et contenant entre 8 et 11 % d'azote et entre 9 et 12 % de soufre. Elle est constituée d'unités benzothiazine dérivées de la cystéinyl-dopa (figure 3b).

Le coloris du cheveu est donc déterminé par deux paramètres : la quantité et le type de mélanines incorporées dans la tige pileaire ; les cheveux bruns ou noirs sont majoritairement composés d'eumélanine, alors que les

cheveux blonds et roux ont une concentration plus importante de phéomélanine.

Voies d'incorporation des xénobiotiques dans les cheveux

Même si le mécanisme d'incorporation des médicaments ou des drogues dans les cheveux n'est toujours pas totalement élucidé, de nombreuses études menées ces dernières années sur cette matrice ont permis de mieux le comprendre [7-8]. Les propriétés chimiques et physiques des substances (lipophilie, pKa) et la structure du cheveu (le pH isoélectrique des cheveux est d'environ 6) influent fortement sur le mécanisme d'incorporation. L'affinité de substances particulières dépend aussi probablement du taux de mélanine, qui est acide (pH 3-5). C'est pourquoi les substances basiques, comme la cocaïne, sont plus aisément absorbées que les substances acides. Plusieurs groupements fonctionnels de la mélanine sont disponibles pour former des liaisons avec les substances, comme des groupes phénoliques, acides carboxyliques, orthoquinones ou indole-amines. Certains auteurs [7] ont émis l'hypothèse que les groupements carboxyliques libres du DHICA (figure 4) pourraient se lier par interaction électrostatique avec les noyaux aminés protonés de certaines drogues basiques.

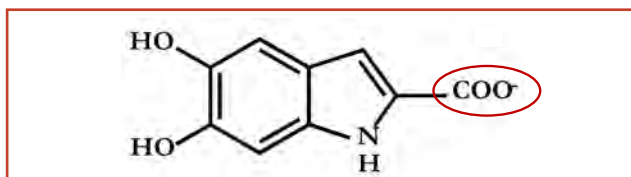


Figure 4 - Structure chimique du DHICA.

L'incorporation des xénobiotiques (substance mère et/ou métabolites) se ferait selon plusieurs voies, la voie principale étant la circulation sanguine qui irrigue le follicule pileux (figure 5). Les xénobiotiques diffuseraient du sang vers les structures kératinisées en croissance du cortex et de la partie médullaire. Ils y demeureraient piégés sans subir de transformation jusqu'à la chute du cheveu.

La seconde voie d'incorporation est externe et en majorité due à la sécrétion sudorale et sébacée, et se fera sur les cheveux humides ou en sueur en train d'émerger du cuir chevelu.

Enfin, une exposition passive des cheveux à la pollution du milieu extérieur (fumée, particules diverses) conduit au dépôt de xénobiotiques sur le cheveu formé.

Inégalité d'incorporation, facteurs physico-chimiques

La basicité des xénobiotiques, leur lipophilie et leur affinité à la mélanine sont des facteurs physico-chimiques importants pour leur absorption et leur distribution dans les organes et les tissus humains. Ce sont ces mêmes facteurs qui influencent probablement leur incorporation et leur fixation dans le cheveu, en particulier pour ce qui concerne leur capacité à pénétrer le follicule pileux et à se lier à la mélanine.

Cette capacité à former des liaisons xénobiotique-mélanine semble quantitativement dépendante du degré d'oxydation de cette dernière ; en effet, les cheveux foncés, à teneur plus importante en eumélanine (qui présente un degré d'oxydation plus élevé que la phéomélanine), retiennent plus fortement les xénobiotiques que les cheveux clairs.

Le caractère basique de la substance et son affinité pour la mélanine doivent être considérés ensemble dans le mécanisme d'incorporation de drogues dans les cheveux. Une modification de la structure chimique influençant le caractère basique et l'état d'ionisation d'une substance aura un impact sur son incorporation. Des auteurs ont examiné l'incorporation d'analogues d'amphétamine dans des cheveux : des substitutions sur le noyau d'amphétamine (1-phényl, 2-propane amino) avec des groupes phénoliques ou acétyles diminuent la basicité de la substance, réduisant ainsi son taux d'incorporation [6]. Une autre étude a permis de classer l'incorporation de vingt substances dans les cheveux selon trois niveaux : haut, moyen et faible. Les substances basiques comme la cocaïne ont une forte incorporation dans le cheveu. De plus, ces substances ont montré une grande affinité pour la mélanine, ce qui conforte l'hypothèse que la liaison à la mélanine est étroitement dépendante de l'incorporation des substances basiques, et de ce fait, les concentrations seront plus importantes dans les cheveux riches en mélanine [9].

La comparaison du comportement de la codéine (base faible) d'une part et celle du phénobarbital (acide faible) d'autre part, montre que la pigmentation du cheveu n'affecte que l'incorporation des bases faibles, sans effet sur les acides faibles [10], en accord avec un nombre important de groupements carboxyles de la mélanine qui permet la formation de liaisons avec des substances basiques [7]. L'état d'ionisation de la substance est également un facteur déterminant le taux d'incorporation. À pH physiologique, la codéine possède des propriétés cationiques capables d'interaction électrostatique avec la mélanine, polymère polyanionique, tandis que le phénobarbital n'a pas cette propriété.

Cependant, l'incorporation de xénobiotique ne peut pas s'expliquer uniquement par son affinité à la mélanine. En effet, comme la lipophilie agit sur la perméabilité membranaire [6], les substances non polaires ou lipophiles seront plus aptes à traverser les membranes cellulaires et à s'incorporer dans le follicule pileux en formation que les substances polaires. De plus, la corrélation entre la lipophilie des substances et leur capacité à s'incorporer dans le cheveu [11-12] est illustrée en modifiant chimiquement l'amphétamine par substitution sur la chaîne carbonée avec des noyaux benzène ou furane, augmentant la lipophilie et de ce fait l'incorporation de l'analogue de l'amphétamine [13]. Donc, il semble bien que ces deux facteurs physico-chimiques – l'affinité à la mélanine et la lipophilie des

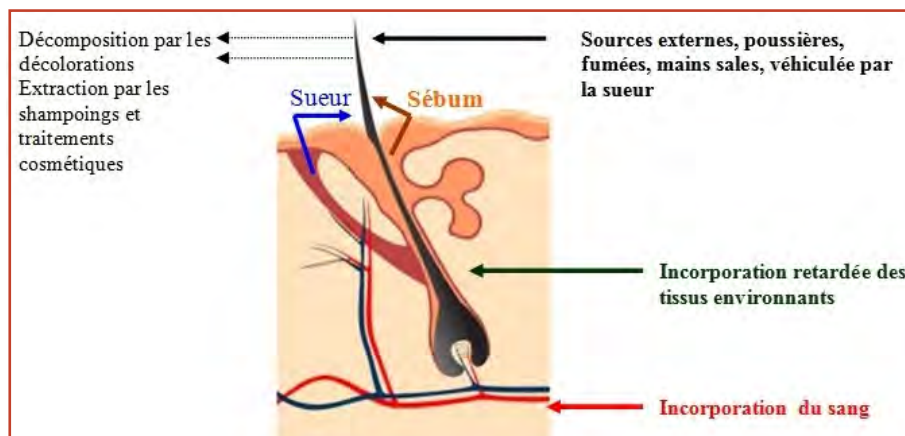


Figure 5 - Voies d'incorporation et d'élimination des xénobiotiques dans le cheveu.

substances – soient essentiels pour comprendre le mécanisme d'incorporation dans les cheveux et leur liaison aux molécules de mélanine et aux lipides membranaires. De nombreuses études ont été menées sur les liaisons xénobiotiques-mélanine *in vivo* et *in vitro*. Les substances ayant la plus grande affinité pour la mélanine sont des accepteurs de protons (substances basiques) comme la cocaïne, contrairement aux substances donneurs de protons (molécules acides) comme l'acide 11-nor- Δ^9 -THC-carboxylique (THC-COOH) [7]. Il a été démontré que des stupéfiants neutres et acides et des métabolites qui interagissent par des forces de van der Waals faibles ont une faible ou aucune affinité à la mélanine. Même si la nature exacte de la liaison drogue-mélanine n'est pas parfaitement comprise, il est très probable que cette liaison se fasse par des interactions électrostatiques faibles et des liaisons ioniques.

Les difficultés d'interprétation [14]

Effet de la couleur des cheveux

La pigmentation de la mélanine jouant un rôle important sur le pouvoir d'incorporation, un problème fondamental d'équité se pose : les dosages seuls ne permettent pas de relier quantitativement ingestion et concentration dans le cheveu, si les caractéristiques physiques du sujet (cheveux clairs ou foncés) ne sont pas prises en compte. Plusieurs études *in vitro* et *in vivo* ont, de plus, examiné l'influence de la pigmentation sur l'incorporation de différents stupéfiants organiques dans les cheveux humains et poils d'animaux, montrant que la relation pigmentation/concentration de stupéfiants est un sujet complexe, dont toutes les variables ne sont pas encore élucidées.

Effet des traitements cosmétiques

Les traitements cosmétiques (coloration, décoloration, permanente, lissage) peuvent affecter également les résultats analytiques en diminuant les concentrations des substances incorporées. Cette diminution peut être de l'ordre de 60 à 70 % pour la cocaïne et ses métabolites, et de 70 à 90 % pour les opiacés. Dans le cas de faibles concentrations, il est donc possible de se trouver en dessous du seuil de détection, même si l'individu a absorbé des drogues. Inversement, les traitements cosmétiques peuvent aussi altérer le cheveu et le rendre plus poreux et de ce fait augmenter l'incorporation

par contamination externe [7]. Il est donc indispensable de connaître tout traitement cosmétique subi par le sujet lors du recueil de ses cheveux, et éventuellement de prélever d'autres poils (pubiens ou axillaires) pour comparaison [9].

Incorporation des substances mères et de leurs métabolites

Les substances mères sont présentes dans les cheveux ou les poils à des concentrations plus élevées que celles de leurs métabolites, alors que les rapports sont généralement inversés dans les urines. En effet, dans la majorité des cas, le métabolisme des drogues et des médicaments mène à une augmentation de l'hydrophilie de la substance. Des métabolites polaires comme la benzoylecgonine, la morphine, sont moins bien incorporés dans le cheveu que leur précurseur lipophile (cocaïne et 6-monoacétylmorphine) ; de la même manière, les antidépresseurs tricycliques et les benzodiazépines comme l'amitriptyline, la clomipramine, la doxépine, l'imipramine et le diazépam s'incorporent mieux que leur métabolite -desméthyl correspondant. Mais ce n'est pas toujours le cas et pour certaines molécules, ce sont les métabolites qui vont préférentiellement s'incorporer dans la fibre capillaire, par exemple pour les nitrobenzodiazépines (clonazépam, nitrazépam, flunitrazépam). Ces dernières possèdent un groupe $-NO_2$ qui a un effet désactivant sur le noyau aromatique et réduit la capacité de celui-ci à effectuer des substitutions électrophiles. Le métabolisme de ces substances va réduire ce radical en groupement amine ($-NH_2$), dont l'azote possède un doublet non liant, lui attribuant un caractère basique et nucléophile, accepteur de proton (figure 6).

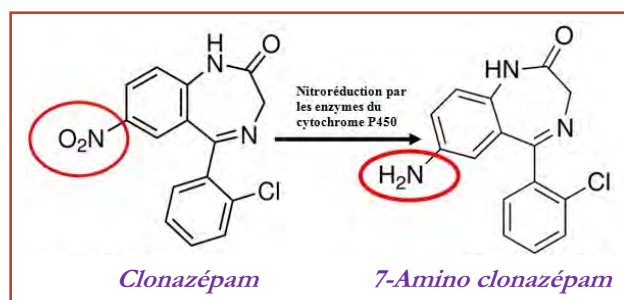


Figure 6 - Métabolisme du clonazépam.

Tableau I - Comparaison des cheveux et de l'urine dans le cadre du contrôle d'une conduite addictive [9].

Paramètres	Urines	Cheveux
Reconnu par la justice	Oui	Oui
Dépistage complet	Oui	Oui
Techniques analytiques	Immunochimie, GLC/MS	ELISA, GLC/MS
Fenêtre de détection	2-5 jours	Plusieurs mois
Adultération	Possible	Très difficile
Recueil	Invasif	Non invasif
Conservation	+ 4 °C ou - 20 °C	Température ambiante
Analyte majeur	Métabolites	Substances mères
Recueil à distance d'un second prélèvement identique	Non	Oui
Type de mesure	Incrémentale	Cumulative
Risque de faux négatifs	Élevé	Faible
Risque de faux positifs	Théoriquement nul	Théoriquement nul

Avantages et inconvénients de l'analyse des cheveux en toxicologie

L'analyse des cheveux présente de nombreux avantages sur les analyses traditionnelles sanguines et urinaires. Le prélèvement est moins invasif et de plus, l'échantillon capillaire n'est pas sujet à l'adultération, comme l'urine par exemple (tableau I). En effet, l'urine peut être diluée par la consommation excessive de liquide, substituée avec de l'urine d'une autre origine, voire synthétique, ou falsifiée par l'ingestion de boissons de désintoxication. L'échantillon de cheveux ne se décompose pas comme le font des liquides ou d'autres tissus biologiques et sa stabilité dans le temps est remarquable. Il a ainsi été possible d'identifier de la cocaïne dans les cheveux de momies péruviennes vieilles de plusieurs centaines d'années, témoignant



Figure 7 - Prélèvement d'une mèche de cheveux.

Tableau II - Seuils de positivité des stupéfiants recommandés par la SoHT [9].

Stupéfiants	Seuils de positivité
Héroïne	0,2 ng/mg de 6-monoacétylmorphine
Cocaïne	0,5 ng/mg de cocaïne et 0,05 ng/mg de benzoylecgonine et/ou de cocaéthylène
Amphétamine, MDMA	0,2 ng/mg pour chaque composé
Cannabis	0,1 ng/mg de THC 0,2 pg/mg de THC-COOH

à nouveau de l'utilisation de cet alcaloïde par les habitants des Andes [9]. De plus, l'échantillon capillaire se conserve à température ambiante. Enfin, il apporte – intérêt majeur et spécifique de l'analyse de cheveux – une information temporelle... Comme la pousse est, selon les individus, d'environ 0,7 à 1,5 cm par mois, l'analyse par tronçons d'une mèche de cheveu ajoute une dimension chronologique et va permettre de différencier la prise unique de celle de la consommation régulière.

Les inconvénients de l'analyse capillaire sont essentiellement liés à l'exposition des cheveux à l'environnement atmosphérique, aux substances que l'on peut fumer comme la cocaïne (crack), l'héroïne, la méthamphétamine et le cannabis et qui se trouvent dans l'air à l'état de particules en suspension. Ces substances, non ingérées par le sujet, peuvent se déposer sur toute la longueur du cheveu, amenant des concentrations mesurables de drogue et l'augmentation du risque de « faux-positif ». Cependant, déposées sur le cheveu par voie passive, elles sont *a priori* moins bien liées à la matrice. Les laboratoires ont donc mis en œuvre diverses procédures de décontamination, désormais parties intégrantes du processus analytique [7], qui doivent idéalement éliminer le maximum du contaminant externe tout en évitant au maximum l'extraction des substances incorporées. Cela se fait par des lavages, soit par une solution aqueuse, soit par un solvant organique, soit par les deux successivement pendant différents temps de contact et à différentes températures. Des cinétiques de lavage et l'analyse des solutions de décontamination ont révélé que les contaminants étaient éliminés après deux lavages seulement [9].

Il est cependant nécessaire d'analyser les solutions de lavage pour éliminer toutes les éventualités de contamination extérieure, surtout dans un contexte *post mortem*, lorsque des fluides biologiques peuvent entraîner le dépôt du produit sur les cheveux.

Prélèvement et analyse

Les cheveux sont prélevés sur la zone du vertex postérieur. Une mèche d'une centaine de cheveux (équivalent au diamètre d'un crayon à papier) est suffisante. La mèche doit être prélevée au plus près de la peau, aux ciseaux et orientée à l'aide d'une cordelette de façon à distinguer la racine de la pointe (figure 7). La conservation de la mèche ainsi prélevée s'effectue dans une enveloppe en papier, à sec et à température ambiante. Dans le cadre d'expertises judiciaires, une seconde mèche sera prélevée de façon identique et conservée pour une éventuelle contre-expertise.

Le prélèvement doit être accompagné, dans la mesure du possible, de toutes les informations utiles concernant le traitement des cheveux du sujet, ainsi que ses éventuels traitements médicaux ou une consommation connue de stupéfiants.

Chaque section de cheveux constitue un échantillon (tronçon) soumis à analyse (figure 8). La vitesse de pousse évoquée précédemment est considérée comme une représentation statistiquement significative du plus grand nombre de cas de figures possibles, mais ne prend pas en compte les cas exceptionnels ou pathologiques de pousse de cheveux.

La procédure analytique générale est la suivante : décontamination externe ; pulvérisation au broyeur à boulet ou coupé finement aux ciseaux ; hydrolyse acide, alcaline ou enzymatique ; extraction spécifique ; analyse par chromatographie – chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (CPG/SM/SM) et/ou chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem (CLHP/SM/SM).

Applications pratiques

Plusieurs types d'applications ont été développés : administration de substances à des enfants ; soumission chimique ; démonstration de cas d'empoisonnement chronique (métaux, pesticides...) ; différenciation entre revendeur et consommateur ; discrimination entre consommation chronique et répétée ; conduite automobile sous influence de stupéfiants, restitution du permis de conduire ; explication de décès.

La Society of Hair Testing (SoHT) [9] a publié des seuils de positivité pour les principaux stupéfiants dans les cheveux (tableau II).

Analyse des cheveux chez les enfants : prudence dans l'interprétation [8]

Le toxicologue doit faire preuve d'une extrême prudence quand il s'agit d'interpréter des concentrations ou la présence de toxiques dans les cheveux d'enfants.

In utero, les premières phanères apparaissent à environ 20 semaines de gestation, puis commencent à pousser sur tout le corps. Initialement, tous les cheveux sont en phase anagène (phase de croissance) et couvrent l'ensemble du cuir chevelu entre la 18^e et la 20^e semaine de gestation. C'est ce

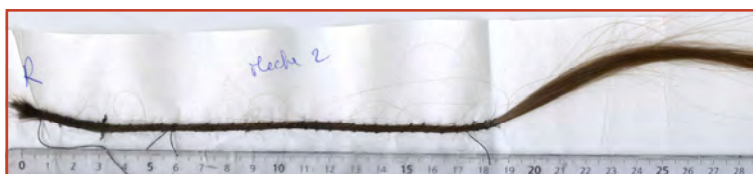


Figure 8 - Préparation d'une mèche en vue avant segmentation.

qui est appelé le lanugo (cheveux primordiaux, très fins, frisés et non pigmentés). À environ 5 mois de gestation, on observe une phase de transition des cheveux, d'anagènes à télogènes (phase de repos), qui survient de la région frontale à la région pariétale. Enfin au 8^e mois, les cheveux du lanugo tombent et sont remplacés par une seconde vague de pousse de duvet de cheveux anagènes.

Lors d'expertises toxicologiques, il est indispensable d'apporter les réserves nécessaires pour interpréter les résultats chez les enfants en bas âge, car de nombreux toxiques auxquels la mère est exposée vont pouvoir traverser la barrière placentaire (selon leur poids moléculaire et leur solubilité dans le sang) et se retrouver dans les cheveux de l'enfant à sa naissance et ainsi progresser le long de la tige capillaire au fil des mois.

D'autre part, même après la naissance, les mécanismes de contrôle de l'homéostasie⁽²⁾ se mettent en place très progressivement chez l'enfant, dont la peau et les muqueuses sont moins épaisses et plus perméables ; la barrière hémato-encéphalique est notamment très perméable à de nombreux toxiques avant 6 mois. De plus, les cheveux des enfants étant plus fins et plus poreux que ceux des adultes, il y a donc un risque important de contamination externe.

Enfin, la vitesse de pousse varie énormément avec l'âge et l'interprétation des résultats devient très délicate, car il n'existe pas d'études chez les enfants. Si l'enfant vit dans un environnement où circulent des médicaments ou des stupéfiants, il faudra prendre en compte une éventuelle contamination externe et ainsi émettre toutes les réserves qui s'imposent.

Le GHB : interprétation des concentrations [15]

Le GHB, ou acide gamma-hydroxybutyrate, est un composé naturel présent dans l'organisme des mammifères en tant que neuromédiateur et neuromodulateur. Il dérive de l'acide gamma-aminobutyrique (GABA), neurotransmetteur important, fortement impliqué dans le mécanisme d'action des benzodiazépines. Il exerce son action sur des récepteurs spécifiques qui conduisent à une augmentation de la production de dopamine. Les quantités présentes dans l'organisme vivant sont normalement faibles. L'usage du GHB s'est accru ces dernières années car s'il s'agit d'un agent anesthésique d'usage exclusivement hospitalier ; son emploi détourné le conduit à des usages festifs pouvant donner lieu à une certaine euphorie et à une désinhibition psychique qui lui vaut le surnom de « fille facile » ou « d'ecstasy liquide » (il aurait des vertus anorexigènes, aphrodisiaques, euphorisantes et relaxantes).

En France, il a été classé comme stupéfiant en 1999, à l'exception des préparations injectables destinées aux usages médicaux et vétérinaires, qui sont sur la liste I des substances vénéneuses. En dehors du détournement suggéré ci-dessus pour des raisons ludiques volontaires de la part des usagers qui recherchent l'ivresse procurée par le produit, il peut être l'objet de consommation involontaire provoquée. Cette utilisation détournée est décrite dans la littérature sous le nom de soumission chimique, qui peut se définir comme l'administration d'un produit psychoactif à l'insu d'une victime à des fins délictueuses (vol d'argent ou d'objets de valeur) ou criminelles (viol).

L'interprétation des résultats obtenus sur la concentration en GHB dans le cheveu exige une grande prudence, notamment quand on ne possède aucun autre argument clinique ou analytique provenant de l'analyse d'un autre milieu biologique du sujet, et servant de référence.

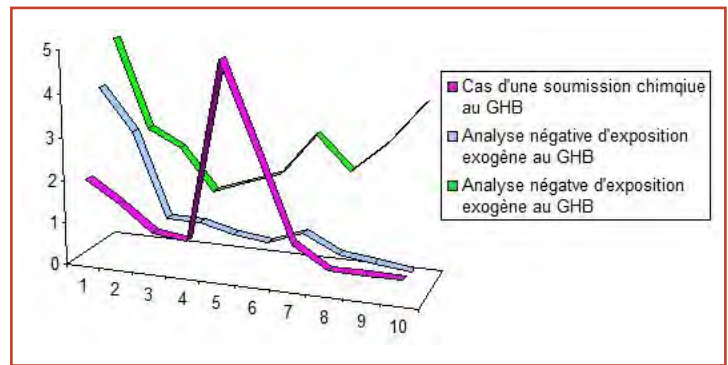


Figure 9 - Profil des concentrations de GHB sur dix tronçons de cheveux de 0,5 cm.

Il est donc préconisé de mesurer sa concentration dans des fractions de mèche réduites en taille et suffisantes en nombre, afin de déterminer le fond de production endogène présent dans le cheveu. L'observation d'un pic par rapport à ce fond peut alors signifier l'existence d'un apport exogène, à la condition que la hauteur du pic soit suffisamment importante pour que ce caractère exogène puisse être affirmé (figure 9).

Selon Vincent Cirimele *et coll.* [15], les concentrations observées dans les cheveux de la population générale sont comprises entre 0,2 et 12 ng/mg, avec une prévalence pour celles comprises entre 0,5 et 5 ng/mg. Chez les consommateurs réguliers de GHB, les concentrations varient entre 9,2 et 229 ng/mg et dans les cas de soumission chimique (prise unique), il est observé une élévation approximative de la concentration en GHB de 170 à 430 % par rapport à la concentration basale enregistrée chez les mêmes sujets.

Certains auteurs ont noté que la concentration observée pouvait être plus importante au niveau de la racine [16], ce qui peut être lié à l'incorporation sudorale.

Synthèse et abus de fentanyl

Le fentanyl est inscrit sur l'annexe I de la liste des substances classées comme stupéfiants aux termes de la législation en vigueur⁽³⁾. C'est un puissant analgésique central réservé à l'anesthésie sous contrôle médical strict.

Dans le cadre d'un trafic de stupéfiants, une analyse des cheveux du revendeur qui synthétiserait lui-même du fentanyl est réalisée. Du fentanyl, ainsi que son principal métabolite le norfentanyl sont trouvés dans tous les tronçons analysés, à des teneurs très importantes témoignant d'un usage chronique à très haute dose de cette substance (figure 10).

Analyse de cas : enfant de 5 ans victime de violences sexuelles

Du prazépam et son principal métabolite le nordazépam sont identifiés sur un seul tronçon de cheveux correspondant à la date des faits, lors de l'analyse de cheveux chez une enfant de 5 ans, victime de violences sexuelles par ascendant (figure 11). Le prazépam, principe actif du Lysanxia[®], est une benzodiazépine susceptible d'être utilisée dans le cadre d'une soumission chimique, pouvant être destinée à rendre la jeune victime particulièrement vulnérable. Le Lysanxia[®], fortement déconseillé en prescription chez l'enfant, existe sous forme de solution buvable ; il est de ce fait aisé à introduire dans une boisson ou un aliment.

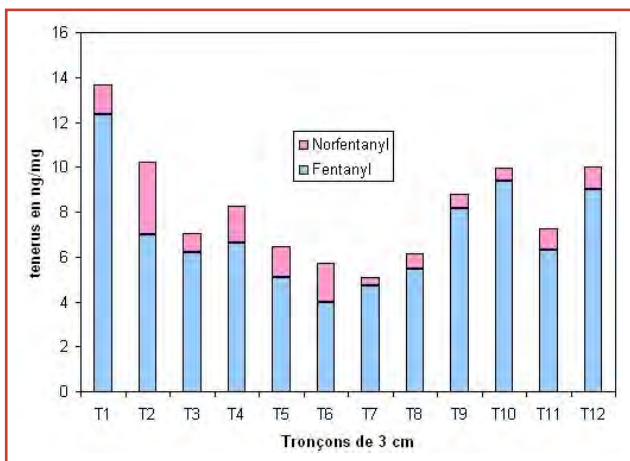


Figure 10 - Profil des concentrations de fentanyl et norfentanyl sur douze tronçons de cheveux de 3 cm.

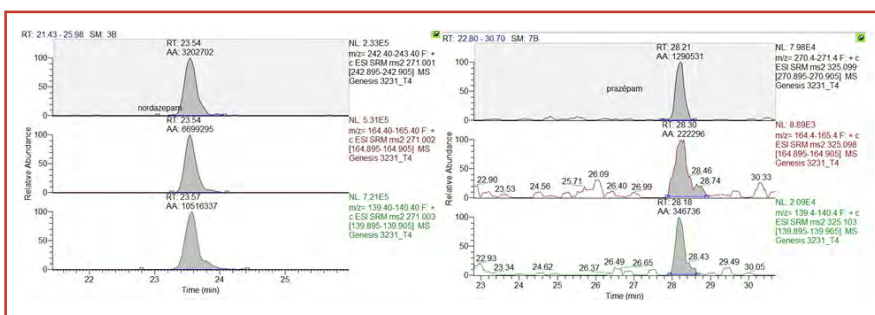


Figure 11 - Chromatogramme d'un extrait capillaire d'une enfant analysé en LC/MS/MS triple quadripôle. Du prazépam et son principal métabolite, le nordazépam, une benzodiazépine anxiolytique, ont été détectés dans un seul tronçon pouvant couvrir la période des faits.

Conclusion

L'analyse à partir de mèches de cheveux permet de mettre en évidence les expositions uniques, chroniques ou répétées aux xénobiotiques. En cela, cette approche augmente de manière remarquable la fenêtre de détection des toxiques. Les résultats donnent des renseignements sur le profil de consommation pendant plusieurs mois, voire des années. Plus rigoureuse que l'analyse urinaire, mais aussi plus complexe techniquement, l'analyse de ces deux milieux biologiques est complémentaire. Si actuellement l'aspect analytique ne pose plus de problème majeur, ce sont les mécanismes d'incorporation et d'élimination, notamment par les traitements cosmétiques, qui peuvent encore poser quelques difficultés pour interpréter les concentrations de certaines substances.

Cependant, de nombreuses études menées ces dernières années tendent à résoudre ces dernières difficultés, le mécanisme d'incorporation des xénobiotiques étant de mieux en mieux connu des experts toxicologues. L'essor technologique de la toxicologie au niveau analytique ces dernières années a permis une évolution de la maîtrise des échantillons biologiques ; l'analyse des cheveux n'échappe pas à cette évolution et constitue une des avancées majeures en toxicologie depuis quelques années.

Notes et références

- (1) **Xénobiotiques** : substances étrangères à l'organisme.
- (2) **Homéostasie** : capacité que peut avoir un organisme à conserver son équilibre de fonctionnement en dépit des contraintes qui lui sont extérieures. Constance des paramètres physico-chimiques de l'organisme.
- (3) Arrêté du 22 février 1990 fixant la liste des substances classées comme stupéfiants publié le 7 juin 1990 au *Journal Officiel*.
- [1] Casper J.L., *Praktisches Handbuch der Gerichtlichen Medizin*, A. Hirschwald, Berlin, **1858**, p. 1857.
- [2] Althausen T.L., Gunther L., Acute arsenic poisoning: a report of seven cases and a study of arsenic excretion with especial reference to hair, *J. of the American Medical Association (JAMA)*, **1929**, 92(24), p. 2002.
- [3] Goldblum R.W., Goldbaum L.R., Piper W.N., Barbiturate concentrations in the skin and hair of guinea pigs, *J. of Investigate Dermatology*, **1954**, 22, p. 121.
- [4] Kintz P., Villain M., Cirimele V., Hair analysis for drug detection, *Therapeutic Drug Monitoring*, **2006**, 28, p. 442.
- [5] Kronstrand R., Forstberg-Peterson S., Kagedal B., Ahlner J., Larson G., Codeine concentration in hair after oral administration is dependent on melanin content, *Clinical Chemistry*, **1999**, 45, p. 1485.
- [6] Bumba V.A., Ziavrou K.S., Vougiouklakis T., Hair as a biological indicator of drug use, drug abuse or chronic exposure to environmental toxicants, *Int. J. Toxicol.*, **2006**, 25, p. 143.
- [7] Smeal S.J., Mechanism of cannabinoid incorporation in hair, *Dissertation of the University of Utah*, Department of Pharmacology and Toxicology, **2007**.
- [8] Humbert L. et coll., Dépression respiratoire après ingestion de méthadone et découverte d'une poly-intoxication chronique, ou d'une polytoxicomanie, chez un enfant de 10 ans par une analyse segmentaire de cheveux, *Annales de Toxicologie Analytique*, **2010**, 22, p. 123.
- [9] Kintz P., Cheveux et toxicologie médico-judiciaire, *Traité de Toxicologie médico-judiciaire*, 2^e éd., Elsevier Masson, **2012**, p. 257.
- [10] Gygi S.P., Wilkins D.G., Rollins D.E., A comparison of phenobarbital and codeine incorporation into pigmented and non pigmented rat hair, *J. Pharm. Sci.*, **1997**, 86, p. 209.
- [11] Nakahara Y., Detection and diagnostic interpretation of amphetamines in hair, *Forensic Sci. Int.*, **1995**, 70, p. 135.
- [12] Avdeef A., Physicochemical profiling (solubility, permeability and charge state), *Current Topic in Medicinal Chemistry*, **2001**, 1, p. 277.
- [13] Nakahara Y., Kikura R., Hair analysis for drugs of abuse. Effect of structural factors on incorporation of drugs into hair: the incorporation rates of amphetamine analogs, *Archives of Toxicology*, **1996**, 70, p. 841.
- [14] Kintz P., Value of the concept of minimal detectable dosage in human hair, *Forensic Sci. Int.*, **2012**, 21, p. 28.
- [15] Cirimele V., Interprétation des concentrations de GHB mesurées dans les cheveux, *Annales de Toxicologie Analytique*, **2010**, 22, p. 161.
- [16] Kintz P., Soumission chimique : approches pratiques en toxicologie médico-légale, *Annales de Toxicologie Analytique*, **2002**, 14, p. 129.



N. Milan

Nathalie Milan (auteur correspondant)

est ingénieur et chef de la section Toxicologie du Laboratoire de Toxicologie de Paris, Institut National de Police Scientifique*.

Claire Martin

est technicienne en toxicologie au Laboratoire de Toxicologie de Paris, INPS*.



C. Martin

* Laboratoire de Toxicologie de Paris, INPS, 2 place Mazas, F-75012 Paris.
Courriels : nathalie.milan@interieur.gouv.fr
claire.martin1@interieur.gouv.fr

MATÉRIAUX 2014

24-28 nov.

Montpellier

7 avril 2014
Date limite de soumission
des résumés



POUR EXPOSER, demandez le dossier d'information
et de participation à gweltaz.hirel@vide.org

Thèmes des Colloques

- 1 Écomatériaux
- 2 Matériaux pour le stockage et la conversion de l'énergie
- 3 Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage
- 4 Surfaces, fonctionnalisation et caractérisation physico-chimique
- 5 Interfaces et revêtements
- 6 Corrosion, vieillissement, durabilité, endommagement
| Inclut une Journée Industrielle du CEM
- 7 Comportements mécaniques
- 8 Matériaux désordonnés, verres et leur fonctionnalisation
- 9 Matériaux et santé
- 10 Matériaux fonctionnels
- 11 Matériaux poreux, granulaires et à grande aire spécifique
- 12 Nanomatériaux, systèmes nano structurés et architecturés
- 13 Procédés d'assemblage
| Inclut les 9^{es} Journées Nationales du Soudage
- 14 Matériaux carbonés : synthèse, caractérisation, propriétés et applications
- 15 Grands instruments et études des matériaux
- 16 Matériaux en conditions extrêmes
- 17 Procédés de mise en forme de poudres et massifs
- 18 Matériaux métalliques : procédés, microstructures, propriétés
- 19 Allègement de structures
| Inclut le colloque 3AF

Contact :

Fédération Française pour les sciences
de la Chimie (FFC)

Tél. : 33 (0)1 53 59 02 18

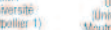
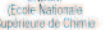
Courriel : pascale.bridou@wanadoo.fr

www.materiaux2014.net

ORGANISÉ PAR



AVEC LE SOUTIEN DE



Les chimistes, leurs institutions et leurs sociétés savantes entre les deux guerres

Introduction

Danielle Fauque et Gérard Emptoz, *coordinateurs du dossier*

Résumé Au cours de la Grande guerre, les industriels et les chimistes académiques durent s'allier, sous l'autorité de l'État, pour faire face à l'effort de guerre du pays. Après la guerre, les congrès spécialisés, notamment ceux de chimie industrielle, ont permis d'entretenir ces relations. La reconversion de l'outil industriel en temps de paix allait être une autre forme de guerre : il fallait répondre à une nouvelle demande économique et prendre place dans la concurrence internationale, où le nationalisme avait une part importante. Cette situation peut être illustrée par des exemples, tels que les recherches pour un développement de la chimie de l'azote ou la création d'un carburant national. S'est manifestée aussi la volonté de développer un enseignement de haut niveau, spécialisé, en particulier pour former les ingénieurs-chimistes et les techniciens. Parallèlement, il était important de faire connaître la science au grand public. Ainsi, Georges Urbain s'y est employé, en l'exposant comme un art, qui mettait la chimie en scène. Chacun de ces aspects sera développé dans six articles qui paraîtront successivement dans *L'Actualité Chimique*.

Mots-clés **Histoire, entre-deux-guerres, congrès internationaux, Albin Haller, Georges Urbain, ammoniac, éthanol, École de chimie de Mulhouse.**

Abstract **The chemists, their institutions and the related societies in the inter-war years**
During the Great War, manufacturers and academic chemists were allied under the State authority, in order to cope with the national war effort. After the war, specialized congresses, notably those of industrial chemistry, allowed to keep these relations up. The reconversion of industrial means for the peacetime became another form of war: it was necessary to meet to a new economic demand and to take place into an international competition, where nationalism was taking an important part. This situation can be illustrated with some examples, such as the researches made for the nitrogen chemistry development or the national fuel program. Similarly, the will for the development of a specialised higher education for chemical engineers and technicians was sustained. At the same time, it was important to let the general public discover science. In that way, Georges Urbain spent his time in presenting science as an art, where chemistry was staged. Each of these points will be developed in six articles to be published in *L'Actualité Chimique* successively.

Keywords **History, inter-wars period, international congresses, Albin Haller, Georges Urbain, ammonia, ethanol, Mulhouse School of Chemistry.**

Au cours du dernier congrès de la Société Française d'Histoire des Sciences et des Techniques (SFHST) qui s'est déroulé à Nantes du 18 au 20 mai 2011, le Club d'histoire de la chimie, groupe thématique de la Société Chimique de France (SCF), a organisé une session sur l'histoire de la chimie et des chimistes dans l'entre-deux-guerres. Au cours de cette session, six communications ont été données portant sur des aspects en général peu étudiés de la communauté des chimistes français. Elles donnent lieu aujourd'hui à six articles qui seront publiés dans *L'Actualité chimique* au cours des mois prochains (voir encadré).

Le thème abordé à Nantes entre dans le cadre d'un projet d'étude du Groupe d'histoire et de diffusion des sciences d'Orsay (GHDSO) sur la valorisation du fonds patrimonial de la Maison de la Chimie cédé à la Faculté des sciences d'Orsay en 1964, et maintenant conservé à la Bibliothèque universi-

taire Sciences du campus. Ce fonds provenait du Centre de documentation chimique de la Maison de la Chimie, installé en 1934 rue Saint-Dominique, et destiné à tenir informée toute la communauté scientifique et industrielle de la chimie française face au monde dans l'entre-deux-guerres. Un premier projet d'étude sur cinq ans a visé à comprendre la réorganisation de la chimie et son évolution dans la première moitié du XX^e siècle, par les relations qu'entretenaient les chimistes avec les acteurs de la société civile comme de la communauté internationale. Pour ce projet, plusieurs journées internationales d'étude ont été organisées depuis 2009 par le GHDSO (Université Paris-Sud 11), avec le soutien de Club d'histoire de la chimie, la SCF, la *Revue d'histoire des sciences* (CNRS) et la Fondation de la Maison de la Chimie. L'ensemble des articles présentés ici constitue en quelque sorte les actes d'une de ces journées⁽¹⁾.

Les chimistes, leurs institutions et leurs sociétés savantes entre les deux guerres

Articles à paraître prochainement dans *l'Actualité Chimique* :

I - *Les congrès de chimie industrielle dans l'entre-deux-guerres : vitrine des relations entre l'industrie, la science et la politique*, par D. Fauque (GHDSO, Paris-Sud).

II - *La nouvelle chimie de l'azote dans l'entre-deux-guerres*, par G. Emptoz (Centre F. Viète, Nantes).

III - *La Société de Chimie Industrielle face au problème de l'alcool*, par C. Molles (EHESS ; DGA-IRSEM/CNRS).

IV - *Albin Haller et la formation des chimistes français, projets et réalisations (1915-1925)*, par E. Langlinay (EHESS).

V - *L'École de chimie de Mulhouse entre les deux guerres*, par J.-M. Chezeau (ENSC de Mulhouse).

VI - *Georges Urbain (1872-1938), défenseur d'une « science sensualiste » au sein de la « croisade pour la science pure »*, par F. Riou (Centre F. Viète, Nantes ; PAHST, Brest).

Un repère historique préalable

On sait qu'au cours de la Grande guerre, les industriels et les chimistes académiques durent s'allier, sous l'autorité de l'État, pour faire face à l'effort de guerre, en particulier dans les domaines de la chimie lourde et de la chimie organique : explosifs, munitions, gaz de combat, carburants, combustibles, médicaments, etc. La mobilisation a donné l'occasion aux scientifiques de plusieurs institutions (Collège de France, Facultés de sciences et de pharmacie, Institut Pasteur en particulier) de se trouver sur le devant de la scène en orientant leurs activités de recherche vers l'effort de guerre, et de nouer des relations plus fortes avec les industries chimiques.

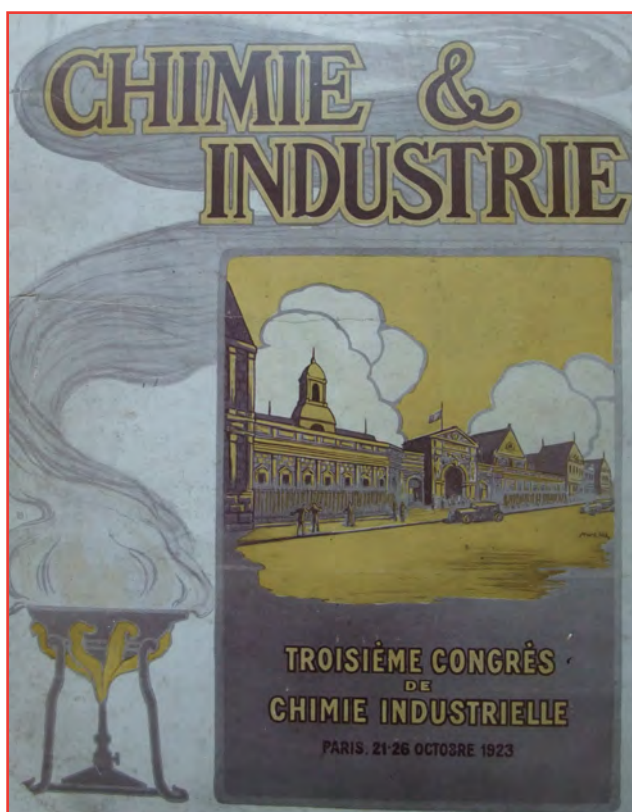
Parallèlement, dans la perspective de la fin du conflit, le Ministre de l'Industrie et du Commerce, Étienne Clémentel, a commandé dès 1916 rapports et expertises pour préparer l'après-guerre. Car après la guerre militaire, viendrait la lutte économique. Il fallait que les industries françaises soient compétitives, en s'organisant de façon plus rationnelle, et en s'alliant davantage au monde savant. Pour cela, il soutint les initiatives de rapprochement de ces deux mondes, en particulier en élargissant les prérogatives du Comité consultatif des arts et manufactures en avril 1917. La Société de Chimie Industrielle (SCI), fondée peu après, procéda aussi de ce climat de fédération et ses acteurs furent très actifs dans l'entreprise qui sera connue sous l'expression de « Rapport Clémentel » présenté en 1918 [1]. La chimie est au centre des préoccupations de la période qui a suivi.



M.E. Clémentel (Gérard J. et coll., *Ch. & I.*, 1926, 1, p. XI, DR).

Les congrès de chimie industrielle

Les liens créés entre les industriels et les savants se manifestèrent dans des entreprises et dans des rencontres nationales et internationales, comme les expositions et les congrès qui se multiplièrent après la guerre. L'exemple des congrès de chimie industrielle qui sera abordé par Danielle Fauque permet d'illustrer ces échanges. Vitrines de la



Couverture du « III^e congrès de chimie industrielle » (*Ch. & I.*, 1924, DR).

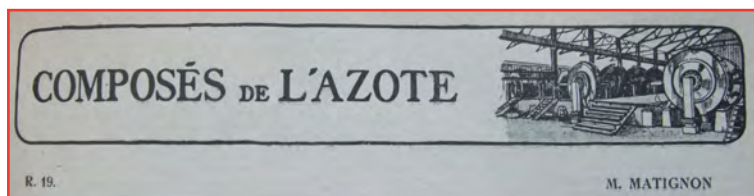
« chimie appliquée », organisés par la Société de Chimie Industrielle, ils rassemblèrent des centaines de personnalités du monde scientifique, industriel et politique, françaises et étrangères. Le travail accompli par les différentes sections de ces congrès apparaît complémentaire de celui effectué par les commissions de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), créée dans le cadre du Conseil international de recherche au congrès des académies scientifiques à Bruxelles, en juillet 1919. Ces sections, issues d'abord de l'initiative privée, servirent les intérêts d'une économie en croissance, qui se traduit par des échanges commerciaux mondiaux entraînant l'établissement de normes.

La crise de 1929 et les événements politiques pesèrent ultérieurement aussi sur le déroulement de ces congrès. Ils donnent *a posteriori* une image privilégiée de l'industrie chimique et des liens qu'elle entretient avec la recherche et avec le pouvoir politique dans l'entre-deux-guerres.

La question de l'azote

Un premier exemple de la reconversion de l'outil industriel pour l'adapter au temps de paix – où la demande économique et la concurrence internationale allaient être une autre forme de guerre, et où le nationalisme avait une part importante – est donné par le développement de la chimie de l'azote abordé par Gérard Emptoz.

C'est au cours de la guerre de 1914-1918 que l'intérêt porté par les chimistes à la chimie de l'azote s'est manifesté de manière marquée. Leur objectif est de réaliser la synthèse de l'ammoniac pour les besoins des industries chimiques et de l'agriculture. Parmi ceux-ci, Georges Claude s'y intéresse à partir de 1917. On savait isoler le diazote massivement et à un prix intéressant. Mais il fallait aussi de grandes quantités



Camille Matignon, rédacteur en chef (bénévole) de la revue *Chimie et Industrie*, était aussi responsable de la rubrique des brevets sur les composés de l'azote (*Ch. & I.*, 1924, DR).

Produit technique complexe, l'alcool-carburant fut l'objet d'attentions de la part de diverses instances parmi lesquelles la Société de Chimie Industrielle. Son organe mensuel, *Chimie et Industrie*, permet d'éclairer le rôle qu'elle joua dans ce domaine tant en abordant les recherches menées par ses membres sur le plan de la mise au point d'une solution technique, que par les positions adoptées vis-à-vis des aspects économiques et sociaux de la question et les liens entretenus avec les acteurs du monde agricole et politique.

de dihydrogène, un gaz alors onéreux. Reprenant le principe du procédé Haber, Georges Claude arriva à la conclusion que l'équilibre serait davantage déplacé en faveur de NH_3 en augmentant la pression de la réaction. Cependant, les conditions opératoires n'allaient pas sans poser de sérieux problèmes de résistance des matériaux. En effet, à pression très élevée, la réaction exothermique contribuait à de très fortes températures, nuisibles au matériel, qu'il fallait réussir à maîtriser. Le procédé fut alors protégé par plusieurs brevets.

Ainsi dans les années 1920, parmi les différentes filières mises en œuvre, on comptait celle de la Société chimique de la Grande Paroisse, créée en 1919 à parts égales entre L'Air Liquide et Saint-Gobain, qui exploitait le procédé Claude. Par ailleurs, le procédé Haber, développé par l'Office national industriel de l'Azote, créé en 1924 à Toulouse, et le procédé Casale, exploité par les établissements Kuhlmann, ont contribué à donner à la nouvelle industrie de l'ammoniac par synthèse une place stratégique au sein des industries chimiques en France.

Un carburant national : l'alcool

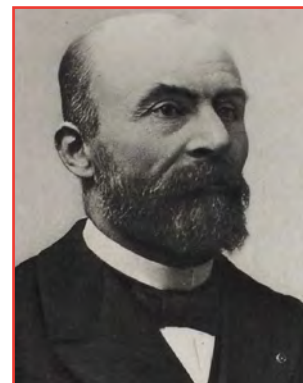
Un second exemple de cet effort de reconversion porte sur la recherche d'un carburant national étudiée par Camille Molles. La question des combustibles liquides prit une importance stratégique capitale au sortir de la guerre. Dans les conférences internationales de chimie de l'IUPAC comme dans les congrès de chimie industrielle, une commission spécialisée fut instituée sur ce sujet. Le premier congrès thématique organisé par la SCI fut justement le congrès de combustibles liquides en 1922. C'est dans ce cadre qu'il faut replacer la question du problème de l'alcool industriel en France abordé par Camille Molles dans son article. L'idée de développer un « carburant national » à base d'alcool s'est posée en termes de problème public dès la fin de la guerre.



« Congrès international des combustibles liquides » (*Ch. & I.*, 1923, p. 803, DR).

Un acteur majeur : le chimiste Albin Haller (1919-1925)

Au sein de sociétés savantes, d'associations professionnelles ou de « cercles », les industriels de la chimie et les chimistes académiques ont vu leurs liens avec l'étranger se développer fortement. Dans ces lieux de sociabilité, par la mise en jeu de relations sociales, professionnelles et politiques, ils purent rencontrer certains des personnages influents, qui occupaient des postes dans des institutions à fort pouvoir décisionnel : Comité consultatif des universités, Conseil de l'Enseignement supérieur, Conseil supérieur de la Recherche scientifique, diverses commissions ministérielles, etc. En particulier, les membres de la Société Chimique de France et de la Société de Chimie Industrielle en ont été des partenaires actifs dans l'entre-deux-guerres. Citons quelques noms connus : Charles Moureu, Georges Urbain, Georges Claude, tous de prestige international, et surtout Albin Haller, dont Erik Langlinay nous rapportera les derniers engagements.



Albin Haller (collection SCF, DR).

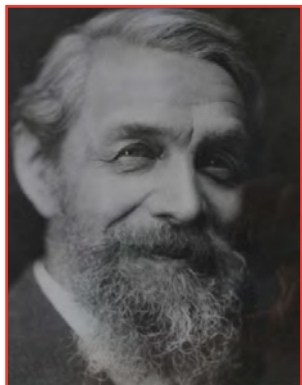
Haller a lutté durant des décennies en faveur d'une meilleure relation entre les savants et les industriels, qui passait par une formation des chimistes plus adaptée au monde moderne. Quand la guerre a éclaté, il avait 65 ans et était chargé d'honneurs. La nécessité de l'organisation de l'industrie chimique française, l'ampleur des problèmes intellectuels et techniques à résoudre vont trouver en lui un maître capable d'embrasser l'ensemble des questions industrielles pour le compte du Ministère de la Guerre et du Service des Poudres. Il réfléchit aussi aux progrès à réaliser dans le domaine de la formation des chimistes et sur la place à leur accorder au sein des entreprises chimiques. De son expérience à l'Institut de chimie de Nancy, auquel il avait largement contribué en 1889, il avait tiré un certain nombre de réflexions sur la réforme nécessaire de cette formation des chimistes français qui avait tant fait défaut dans les premiers mois du conflit. La France devait s'inspirer de l'Allemagne à propos de laquelle il avait écrit, dans son introduction au rapport sur l'Exposition universelle internationale de Paris en 1900 : « *En ce qui concerne l'industrie chimique en particulier, son brillant essor, dans les voies les plus diverses, est principalement dû à l'organisation et à l'utilisation méthodique et judicieuse des forces intellectuelles que cette organisation a mises au service de la partie active et entreprenante de la nation.* » Il soulignait par ailleurs combien la qualité de la formation des instituts techniques allemands était l'une des bases de cette réussite.

L'École de chimie de Mulhouse

Le retour en France des provinces d'Alsace et de Lorraine après la guerre livra aussi d'autres exemples de l'enseignement supérieur allemand, l'Université de Strasbourg en étant un brillant exemple. À Mulhouse, l'École de chimie, ouvertement francophile, avait connu un essor exceptionnel pendant les quarante-cinq années où elle se trouvait en territoire allemand. Comme l'écrit Jean-Michel Chezeau dans son article : grâce à l'aura scientifique et à la direction habile d'Emilio Noelting, qui fut son directeur de 1880 à 1915, le recrutement de l'École fut totalement international et une centaine de thèses furent soutenues, principalement en Suisse et en France, malgré une situation délicate vis-à-vis de l'administration germanique.

Après quatre années de fermeture dues à la guerre, l'École rouvrit le 1^{er} mai 1919 dans un contexte complètement différent. Elle se retrouva plus ou moins en concurrence avec plusieurs autres écoles françaises, créées à la fin du XIX^e siècle, parfois selon son modèle. À la différence de la plupart de celles-ci, elle se trouvait isolée dans une ville non universitaire. En outre, étant municipale, elle ne dépendait pas de l'Instruction publique. Elle s'est alors adaptée à cette situation totalement nouvelle en prenant des initiatives qui lui ont permis de poursuivre son développement pendant l'entre-deux-guerres, malgré le déclin concomitant de l'industrie mulhousienne qui l'avait créée un siècle auparavant.

Science et art : l'exemple de Georges Urbain



Georges Urbain (collection SCF, DR).

L'association nécessaire entre *science pure* et *science appliquée* pour le progrès de la civilisation reste une antienne qui imprègne fortement la société de l'après-guerre. Tous les discours publics devant une assemblée d'industriels, de savants et d'hommes politiques répètent à l'envi cette litanie. Cependant, certains veulent aussi faire passer un autre trait de la science, sa beauté, grâce aux nouveaux moyens de communication dont le cinéma et la radiodiffusion sont les exemples les plus notables. La science se donne aussi à voir

comme l'art, et l'art met la chimie en scène. Florence Riou nous présentera un aspect peu connu de l'activité de Georges Urbain, dans le contexte de la « croisade pour la science pure » qui a abouti à la création du CNRS à la fin des années 1930. Artiste et musicien confirmé, Georges Urbain développe en effet une approche philosophique des sciences au sein de deux livres qui paraissent en 1921 et en 1924. L'imagination et la création d'images sont selon lui les points communs à la démarche scientifique et artistique, et justifient le même « *droit à la beauté* ». Ne peut-on pas rapprocher ces mots de ceux de son ami Jean Perrin, quand ce dernier défend la « *beauté profonde de la science* » et veut démontrer la puissance de la recherche « *pure, désintéressée, poursuivie pour sa seule valeur artistique* » au public de l'Exposition universelle de 1937 ? Georges Urbain, coordinateur de la section chimie à l'Exposition, envisage de présenter ce domaine au public. Dès lors, son investissement comme président au sein de l'Institut de cinématographie scientifique prend toute sa dimension, tout comme se conforte son influence dans cette période charnière où il s'agit de rendre la science plus attrayante aux yeux du public.

- (1) Cette introduction doit beaucoup aux résumés des interventions présentées au congrès de Nantes.
 [1] Voir Letté M., Le rapport d'Étienne Clémentel (1919). L'avènement administratif des technocrates et de la rationalisation, *Documents pour l'histoire des techniques*, 2011, 20, p. 167.



D. Fauque

Danielle Fauque

est historienne des sciences à l'Université Paris-Sud* et présidente du Club d'histoire de la chimie de la SCF.

Gérard Emptoz

est professeur honoraire de l'Université de Nantes**, historien des sciences et des techniques, vice-président du Club d'histoire de la chimie de la SCF.



G. Emptoz

* GHDSO, Université Paris-Sud, F-91405 Orsay Cedex.
 Courriel : danielle.fauque@u-psud.fr

** Centre François Viète, 2 rue de la Houssinière, BP 92208, F-44322 Nantes Cedex 3.
 Courriel : emptoz.g@free.fr

Connaissez-vous le site de l'AC ?

lactualitechimique.org

Alors, vite à votre souris !

La culture scientifique et technique récompensée

Prix Diderot 2013

Alexane Roupioz

L'Amcsti, véritable passerelle entre sciences, culture et société

L'Amcsti⁽¹⁾ (Association des musées et centres pour le développement de la culture scientifique, technique et industrielle) œuvre pour la reconnaissance et le développement de la culture scientifique, technique et industrielle (CSTI, voir *encadré*) en France. Cette reconnaissance passe par l'affirmation de la nécessité d'une action culturelle et éducative forte dans le domaine des sciences et techniques, celles-ci constituant un enjeu de société considérable au cœur des débats d'actualité.

La CSTI

Partie intégrante de la culture au sens large, la culture scientifique, technique et industrielle (CSTI) doit permettre au citoyen de comprendre le monde dans lequel il vit et de se préparer à vivre dans celui de demain. En développant l'information et la réflexion des publics sur la science et ses enjeux, en favorisant les échanges avec la communauté scientifique, en partageant les savoirs, en éduquant à une citoyenneté active, elle inscrit la science dans la société.

L'Amcsti regroupe près de 230 structures culturelles : musées et muséums, universités et organismes de recherche, associations, centres de culture scientifique, collectivités territoriales, membres individuels... Elle constitue un véritable réseau dense et dynamique pour ses adhérents. Dans une perspective européenne, l'association a mis en place un groupe de travail Europe (GTE), qui a pour objectifs de donner une réelle visibilité européenne au réseau français des acteurs de la CSTI, et de fournir aide et appui technique aux porteurs de projets européens.

Née en 1982 sous l'impulsion d'Hubert Curien, alors ministre de la Recherche, l'Amcsti est aujourd'hui soutenue par les Ministères en charge de la recherche et de la culture.

Les trophées Diderot

Depuis 2002, soutenue par Universcience, le Musée des arts et métiers et le Muséum national d'histoire naturelle, l'Amcsti récompense des initiatives et des institutions qui se sont démarquées dans le domaine de la culture scientifique et technique. Chaque année, les trophées Diderot de l'initiative culturelle distinguent des institutions dont l'ensemble des actions en faveur de la diffusion de la culture scientifique, technique et industrielle est particulièrement remarquable. Le prix Diderot-Curien est quant à lui remis à une personnalité, distinguée pour son engagement en faveur de la CSTI et la qualité de son travail.

Les trophées sont réalisés tous les ans par un artiste différent, retenu à l'issue d'un concours. Cette démarche a pour but de valoriser le travail d'un artiste et de favoriser la rencontre entre art et science.

Cette année, les Diderot ont été remis lors de la soirée du 31^e congrès de l'Amcsti, le 2 juillet dernier, sur le site de l'École Nationale des Mines Georges Charpak à Gardanne. Les lauréats ont été choisis par un jury composé de personnalités de la culture scientifique et présidé par Étienne Klein, directeur du LARSIM (Laboratoire des Recherches sur les Sciences de la Matière/DSM).

Les lauréats 2013

Le lauréat du **prix Diderot-Curien, François Gaudel**, est un ancien professeur agrégé de mathématiques de Drancy, commune située en Seine-Saint-Denis (93). Aujourd'hui à la retraite, il est le président de l'association « Science Ouverte »⁽²⁾, dont l'activité contribue à lutter contre le sentiment d'enfermement culturel et social trop souvent

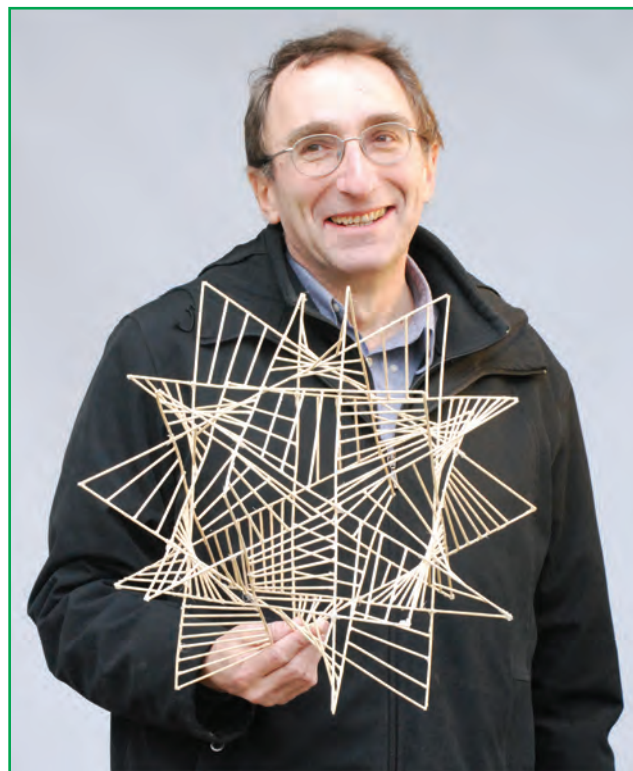


Photo 1 - François Gaudel, lauréat du prix Diderot-Curien 2013.



Atelier du conservatoire des ocres et de la couleur « Peindre à la manière de Van Gogh », Roussillon, mars 2013.

ressenti par les jeunes des quartiers dans lesquels l'association intervient. Par le biais d'ateliers réguliers, d'accompagnement éducatif, de stages, de clubs ou d'autres événements, l'association a pour objectif principal de donner aux jeunes de banlieue l'envie de faire des sciences, et de leur offrir l'occasion de valoriser leurs compétences et envies. François Gaudel anime depuis longtemps des ateliers au cours desquels il met les mathématiques à la portée de tous. Très exigeant sur la qualité de ses ateliers, il n'hésite pas, à travers Science Ouverte, à collaborer avec de nombreuses autres associations de région parisienne.

Ce prix récompense avant tout un homme totalement désintéressé de toute reconnaissance, pour qui l'encouragement et le soutien des jeunes de Drancy et alentours est l'unique motivation.

Les **trophées Diderot de l'initiative culturelle** ont été décernés à **ôkhra**, conservatoire des ocres et de la couleur, et aux **Jardins du Muséum de Toulouse**.

En 1994, Barbara et Matthieu Barrois et la municipalité de Roussillon créent l'association ôkhra⁽³⁾ avec le soutien du Parc naturel régional du Luberon. En 2004, cette association se transforme en société coopérative d'intérêt collectif (SCIC).

La SCIC ôkhra est chargée de la mise en valeur de l'usine Mathieu, une ancienne usine de production d'ocre, et du développement du conservatoire des ocres et de la couleur. Ce dernier propose depuis quinze ans des formations, des événements, des animations et des expositions sur les sciences, les arts et les métiers de la couleur qui accueillent un public national et international. Son projet est fondé sur l'affirmation que la culture technique et industrielle est créée par les entreprises et les artisans, et que sa conservation doit obligatoirement passer par la promotion des savoirs et la transmission des savoir-faire. Depuis son origine, la volonté d'ôkhra est de prouver qu'une entreprise peut poursuivre des objectifs à la fois économiques et culturels, dans un équilibre riche et innovant. Ainsi, le profit dégagé par les activités commerciales (accueil, comptoir, librairie,



La grande ombrière, lieu de transition entre l'espace urbain et les Jardins (Muséum de Toulouse, DR).

formation...) est réinvesti dans des activités culturelles (patrimoine, bibliothèque, création artistique, animation de réseaux culturels et coopératifs).

Le second prix de l'initiative culturelle a été remis aux Jardins du Muséum de Toulouse. Situés dans le parc de la Marouine en plein cœur de la ville, les Jardins ont fait le pari de faciliter les relations entre l'homme, la nature et l'environnement, et de changer le regard que nous portons sur notre environnement.

Les Jardins, ce sont 14 ha d'une grande richesse et d'une forte biodiversité qui fournissent la preuve d'une harmonie possible entre habitat humain et habitat naturel. Dans ce havre accueillant et reposant, le public est amené à partir à la rencontre d'une nature préservée à travers des parcours scientifiques et pédagogiques au cours desquels il découvrira successivement une ombrière enchantée par les oiseaux et le bruit de l'eau, des cultures des différentes régions du monde, un circuit d'alimentation en eau fermé alimentant une noria et des rizières, et enfin un étang et des roseaux sauvages où des oiseaux migrateurs viennent nicher. Des lieux réservés au jardinage pour tous ou consacrés à l'exploration (microscopes, loupes et matériel scientifique à disposition) permettent au public de s'approprier cette nature qui l'entoure. Les Jardins organisent également de nombreuses activités : ateliers pour tous les âges, soirées ou encore visites thématiques.

(1) Amcsti, 20 rue Jean-Baptiste Pigalle, F-75009 Paris.
Tél. : 06 72 78 12 81, amcsti@cnam.fr, www.amcsti.fr

(2) Espace @venir, 1 place de l'Amitié, F-93700 Drancy.
Tél. : 01 48 35 02 91, contact@scienceouverte.fr, www.scienceouverte.fr

(3) ôkhra - Usine Mathieu, F-84220 Roussillon, tél. : 04 90 05 66 69, www.okhra.com, www.facebook.com/okhra.couleur



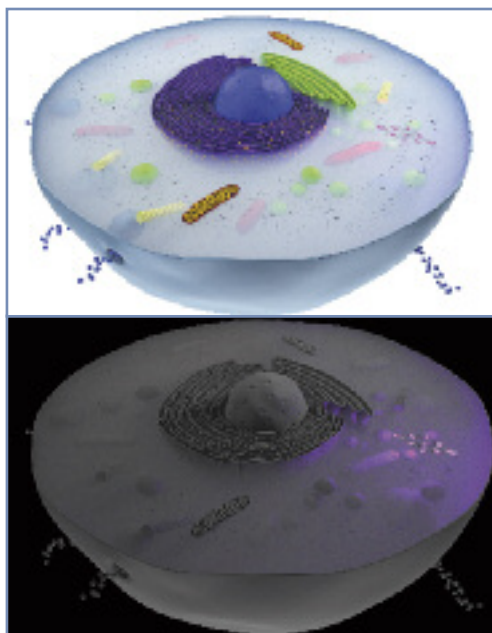
Alexane Roupioz

est diplômée d'un master de sciences physiques et chimiques fondamentales de l'Université Paul Sabatier à Toulouse, étudiante à l'École de Journalisme de Lille.

Courriel : alexane.roupioz@gmail.com

Recherche et développement

Observer le vivant en temps réel sous un nouvel éclairage



Dans le domaine du visible (dessus), les éléments de la cellule possèdent une fluorescence naturelle qui rend difficile la distinction avec le signal de fluorescence émis par un marqueur spécifique. L'autofluorescence étant moindre, voire inexistante dans le domaine du proche infrarouge, cela permet de distinguer et localiser de façon non ambiguë le signal de fluorescence émis par le nouveau marqueur à base de lanthanides (dessous). © CBM/Thomas Jullien.

L'imagerie de fluorescence est une technique émergente dans le domaine des applications biomédicales : elle permet d'observer et suivre une cible spécifique (constituants de la cellule, agent pathogène, principe actif...) tant dans une cellule que dans un organisme entier, en temps réel et de manière non invasive. Pour ce faire, on utilise des marqueurs : des molécules fluorescentes qui vont cibler les parties que l'on souhaite voir et les mettre en relief lors de l'observation.

La limite à ces observations provient de la fluorescence naturelle des composants biologiques qui vient parasiter le signal émis par les agents d'imagerie. Utiliser la lumière proche infrarouge permet de s'affranchir de ce phénomène. En effet, ce type de lumière interagit moins avec les composants des tissus, ce qui permet d'améliorer la qualité des images et d'augmenter la sensibilité de détection. Actuellement, il existe très peu de marqueurs fluorescents efficaces pour l'imagerie biologique dans le proche infrarouge. Les quelques agents commerciaux disponibles sont souvent très sensibles à la lumière et se dégradent très vite, provoquant la disparition de leur fluorescence (photoblanchiment), ou sont relativement toxiques.

Les molécules à base de lanthanides émettent un signal de fluorescence très faible dans le proche infrarouge, ce qui rend leur utilisation pour l'imagerie impossible. Le défi relevé ici par des chercheurs du Centre de biophysique moléculaire du CNRS à Orléans (CBM) dirigés par Stéphane Petoud, chercheur à l'Inserm, en collaboration avec l'Université de Pittsburgh, a été de développer un composé dont la structure va permettre de multiplier le nombre de lanthanides par unité de volume afin d'augmenter considérablement la sensibilité de détection [1].

Ce sont grâce à des MOF (« metal-organic frameworks ») que les scientifiques ont pu obtenir une fluorescence significative de ces composés dans le proche infrarouge. Il a été montré que ces composés à base de lanthanides luminescents ont une faible toxicité et une bonne résistance dans l'eau, élément essentiel pour des applications en biologie. La stratégie développée a permis d'obtenir les premières images de microscopies avec des composés à base de lanthanides luminescents émettant dans le proche infrarouge en cellules vivantes.

Ce travail est le fruit d'une recherche multidisciplinaire à l'interface entre la chimie, la biologie et la physique. Ces premiers résultats sont très prometteurs pour le développement d'agents d'imagerie efficaces dans le proche infrarouge utilisables en recherche biologique et à terme, en clinique.

• Source : CNRS, 07/10/13.

[1] A. Foucault-Collet, K.A. Gogick, K.A. White, S. Villette, A. Pallier, G. Collet, C. Kieda, T. Li, S.J. Geib, N.L. Rosi, S. Petoud, Lanthanide near infrared imaging in living cells with Yb³⁺ nano metal organic frameworks, *PNAS*, 2013, doi: 10.1073/pnas.1305910110.

Industrie

Les lauréats des Prix Pierre Potier et ChemStart'Up 2013

Le prix Pierre Potier récompense chaque année les meilleures innovations en chimie en faveur du développement durable. Pour cette 8^e édition, le jury a attribué deux trophées et trois médailles :

• **Trophée** (catégorie Produit) à **Arkema**



© UIC.

pour son **Rilsan® haute température**, un polymère de haute performance issu de matières premières végétales. Ce thermoplastique, fruit de plus de cinq ans de travail, est le premier polyphthalamide du marché résistant aux hautes températures et aux fluides agressifs. Flexible et extrudable, il permet de remplacer entièrement le métal ou le caoutchouc des tubulures utilisées dans l'automobile, le transport et dans certaines applications industrielles. Avec des coûts de fabrication réduits, ce produit répond aux exigences de durée de vie des pièces automobiles et au défi actuel d'alléger le poids des véhicules.

• **Trophée** (catégorie Procédé) à **Diverchim** pour une **gamme de réactifs « cyclopropane »** destinés aux industries pharmaceutiques et cosmétiques. Obtenus selon un procédé plus respectueux de l'environnement faisant intervenir un produit issu de la glycine, un acide aminé naturel et un catalyseur recyclable, le procédé ne génère que de l'azote non polluant et le produit est isolé facilement sans purification complexe, permettant une économie substantielle de solvants organiques polluants. Ce procédé a d'ores et déjà permis à Diverchim de proposer une synthèse alternative eu Tasimeltéon™ développé par Bristol-Myers-Squibb/vanda Pharmaceuticals pour le traitement de l'insomnie.

• **Médaille** (catégorie Procédé) à **BASF** pour un **processus de mise en peinture** d'une caisse automobile en gamme courte seconde génération. L'innovation de la première génération se manifestait par la suppression de la couche d'apprêt et de sa cuisson dans des étuves. Pour cela, deux couches de plus faibles épaisseurs sont appliquées sans séchage intermédiaire et directement sur la couche de cataphorese : une véritable révolution du procédé de mise en peinture. La seconde génération se traduit par une modification du séquençage des couches, l'optimisation de la formulation de la couche de protection et évite les défauts de séchage entre les deux couches. Ce procédé de mise en peinture, entièrement en phase aqueuse, réduit davantage l'impact environnemental sur l'ensemble de la chaîne : réduction de la quantité de peinture utilisée, réduction des émissions de dioxyde de carbone jusqu'à 20 % et de la consommation énergétique jusqu'à 25 %. Soutenue par l'industrie automobile, en particulier par PSA Peugeot Citroën, cette nouvelle gamme de mise en peinture est

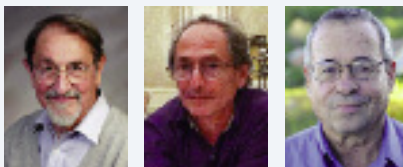
d'ores et déjà en cours de déploiement industriel sur un de leurs sites en Chine. Ce constructeur réfléchit à développer la technologie gamme courte seconde génération sur ses lignes en France.

• **Médaille** (catégorie Produit) à **SEPPIC**, filiale du groupe Air Liquide (activité santé), pour son **hydrotrope SIMULSOL SL7G**, un heptyl glucoside efficace et biosourcé, qui bénéficie d'un procédé de fabrication respectueux des principes de la chimie verte. Le développement de formules détergentes efficaces requiert des associations complexes de tensioactifs, sels, charges et adjuvants divers. De telles formules ne peuvent être stables sans l'intervention de produits hydrotropes qui favorisent la compatibilité de l'ensemble des ingrédients. Disponible sous forme concentrée (supérieure à 70 %), performant même utilisé à faibles doses, tant en milieu acide qu'alcalin, cet hydrotrope est en outre rapidement biodégradable, limitant ainsi son impact environnemental.

• **Médaille** (catégorie création Start-up) à **Biolie**, créée en janvier 2012, pour son **procédé d'extraction enzymatique en phase aqueuse d'huile et d'actifs d'origine végétale**. Les enzymes, qui facilitent la déstructuration des parois végétales et contribuent ainsi à la libération des composés des végétaux, constituent une alternative à l'extraction au solvant. Cette solution permet de valoriser tous les produits issus du procédé (huile, actifs végétaux et farines protéiques) dans un concept de bioraffinerie, pour des applications dans les marchés des cosmétiques, des compléments alimentaires et de l'agroalimentaire. Soutenue par l'Ademe et OSEO, cette jeune start-up propose à ses clients un service allant de la R & D à la production d'ingrédients naturels.

• **Prix ChemStart'Up 2013 : Innoveox, pour le traitement d'effluent organiques**. Organisé dans le cadre de l'ouverture en 2011 de la plateforme ChemStart-Up destinée à accueillir de jeunes entreprises innovantes en chimie fine/chimie des matériaux, ce prix associé au Prix Potier récompense une jeune entreprise chimique dont l'innovation présente de réelles perspectives de développement industriel et donc de création d'emplois. Créée en 2008, Innoveox bénéficie d'un partenariat avec le CNRS et l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB). Mise au point par le professeur François Cansell, cette rupture technologique permet de détruire définitivement et totalement des déchets

Prix Nobel 2013 : la chimie théorique à l'honneur



M. Karplus, M. Levitt et A. Warshel.

Le Prix Nobel de chimie récompense cette année **Martin Karplus** (Strasbourg et Harvard), **Michael Levitt** (Stanford) et **Arieh Warshel** (University of South California) pour le **développement de modèles multi-échelle pour les systèmes chimiques complexes**.

Martin Karplus, qui partage son temps depuis de nombreuses années entre Harvard et Strasbourg où il est professeur à l'Institut de Science et d'Ingénierie supramoléculaires (ISIS) fondé par Jean-Marie Lehn, est incontestablement l'un des pères fondateurs de la simulation moléculaire appliquée aux systèmes biologiques. Il continue de développer des méthodes de simulation avancées, en particulier pour l'étude des mécanismes fonctionnels dans des ensembles biologiques, pour la compréhension des moteurs moléculaires et les calculs d'énergies impliquées dans les modifications de structures d'édifices complexes comme l'hémoglobine. Au cours des nombreuses années qu'il a passées en France – à Paris puis à Strasbourg –, il a développé de fructueuses collaborations avec des scientifiques français.

liquides organiques aqueux tout en récupérant 100 % de l'eau propre contenue dans l'effluent. Le procédé permet également de récupérer les métaux et ne dégage pas de gaz toxique ou d'odeur. De plus, les unités de traitement sont transportables sur site et évitent les dangers et le coût de déplacement des déchets spéciaux. Ce prix récompense un long travail entrepris aux côtés de Total R & D et Total E & P à Lacq pour la destruction de résidus pétroliers 100 % organiques, avec à la clé de nombreuses applications et un nouveau brevet. Cette première mondiale a donné lieu à la signature d'un premier contrat de service entre la start-up et Total E & P.

Les prix ont été remis le 10 septembre lors d'une cérémonie au Ministère de l'Industrie en présence d'Yves Chauvin, prix Nobel de chimie 2005, de Philippe Goebel, président de l'Union des Industries Chimiques (UIC), de François Rocquet, représentant la Fédération pour les sciences de la Chimie (FFC), et d'Arnaud Montebourg, Ministre du Redressement productif, qui a rappelé l'importance de la chimie et rendu hommage aux ingénieurs, chercheurs, industriels... qui participent activement à l'innovation, clé du développement de l'industrie française.

Roselyne Messal

Total réorganise son site de Carling

Pour adapter la plateforme pétrochimique de Carling en Lorraine et restaurer sa compétitivité, Total prévoit d'y investir 160 millions d'euros d'ici 2016. De nouvelles activités sur les marchés en croissance des résines

d'hydrocarbures (Cray Valley) et des polymères devraient ainsi être développées, et le vapocraqueur actuel, lourdement déficitaire, arrêté durant le second semestre 2015.

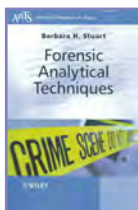
Carling deviendra ainsi le centre européen de l'activité résines d'hydrocarbures et accueillera les activités européennes de R & D, ainsi qu'une nouvelle unité de production de résines C4 (résines technologiques à forte valeur ajoutée utilisées dans l'industrie automobile) destinée à capter la croissance des marchés des additifs pour écrans tactiles, pneus de haute performance et lubrifiants. L'unité de résines de commodités C9 utilisées pour les adhésifs et les revêtements sera transformée pour produire des résines transparentes et sans odeur pour des applications « haut de gamme » (Waterwhite).

En ce qui concerne les polymères, le groupe prévoit la création d'une unité de thermoplastique (polypropylène compound) pour répondre à la demande de matériaux innovants pour le marché de l'automobile. Un investissement de capacité confortera le leadership du site dans le polystyrène en Europe. Enfin, il est prévu de moderniser l'unité de production de polyéthylène pour fournir en matériaux plastiques avancés le marché médical et celui des câbles électriques.

Total annonce s'engager à conduire ce redéploiement industriel sans aucun licenciement (le site compte actuellement 554 postes ; 344 seraient maintenant à compter de 2016, dont 110 créés du fait des nouveaux projets industriels), avec l'objectif de maintenir un ancrage industriel fort et pérenne en Lorraine.

• Source : Total, 04/09/13.

Livres



Forensic analytical techniques

B.H. Stuart
211 p., 119 €
Wiley, 2013

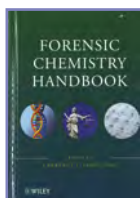
Ce livre simple et court fait partie d'une série d'ouvrages dédiée à l'autoformation de personnels techniques en méthodes d'analyses, ou de lecteurs souhaitant s'initier à une technique analytique particulière. Il est donc destiné avant tout à l'enseignement.

Le premier des huit chapitres présente les différents problèmes traités dans un laboratoire de sciences criminelles, que l'on pourra comparer aux sujets décrits dans les deux dossiers « La chimie mène l'enquête » de *L'Actualité Chimique* pour en noter la parfaite correspondance. Le second traite des tests préliminaires, s'agissant principalement de la préparation des échantillons avant analyse par l'une des méthodes décrites par la suite. Les six autres chapitres traitent chacun une méthode spécifique (présentation, interprétation des résultats), illustrée par quelques exemples concrets. L'auteur ayant par ailleurs publié de nombreux ouvrages sur l'analyse infrarouge, il n'est pas surprenant que le chapitre 4 consacré à l'analyse moléculaire, notamment la spectrométrie infrarouge, soit le plus long et le plus détaillé.

Chacune des méthodes est décrite de manière rudimentaire, illustrée de schémas de principe simplifiés à l'extrême, mais avec suffisamment de références en fin de chapitre pour aiguiller le lecteur vers davantage d'information. Ce n'est d'ailleurs pas le rôle de ce type d'ouvrage que de couvrir une méthode en profondeur, tant concernant les principes fondamentaux que le dépouillement des données analytiques qu'elle engendre. Chaque chapitre comporte environ une dizaine de questions d'auto-évaluation, les réponses étant données en fin d'ouvrage, de même qu'un glossaire des principaux termes fréquemment rencontrés dans les sujets d'analyses criminelles.

Ce livre donne un rapide aperçu d'ensemble des problèmes traités et des méthodes d'analyse en service dans un laboratoire d'analyses criminelles. Ce survol est trop succinct pour bien décrire les fonctionnements et les difficultés de chacune des méthodes, mais l'ouvrage peut servir à sensibiliser un public et susciter des vocations pour en savoir davantage.

Patrick Arpino



Forensic chemistry handbook

L.F. Kobilinsky (ed.)
504 p., 83,50 £
Wiley, 2012

Cet ouvrage expose les différentes spécialités de la chimie analytique rencontrées en police technique et scientifique, dans le but de sensibiliser le lecteur aux intérêts et potentiels de chaque spécialité. Est ainsi présentée l'utilisation de la chimie analytique pour aider à résoudre les enquêtes en matière d'environnement, d'explosion, d'incendie, d'identification de peinture et en toxicologie médico-légale. D'autres thèmes moins classiques sont également abordés comme la génétique ou l'entomotoxicologie. Il est regrettable que les méthodes utilisées lors de la découverte de produits supposés dangereux (comme dans les lettres ou colis piégés) ou lors d'agression (lacrymogène, acide...) ne soient pas présentées.

En matière d'environnement, d'explosifs, d'incendie ou de toxicologie médico-légale, les techniques analytiques les plus employées sont la chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide, couplée soit à des détecteurs classiques (à ionisation de flamme ou à capture d'électrons), soit à des spectromètres de masse. Les méthodes spectrométriques (spectrométrie infrarouge ou Raman) peuvent être également employées dans certains cas (analyse des peintures ou des encres en particulier).

Dans l'ensemble des chapitres, l'accent est particulièrement mis sur les problèmes d'interprétation et la légitimité de l'expert. Ce dernier doit être à la fois un spécialiste des techniques analytiques mises en œuvre, mais

aussi du domaine dans lequel il exerce son métier. La problématique n'est pas tant l'analyse qui suit des règles précises que l'interprétation des résultats qui fait appel aux connaissances et à l'expérience de l'expert.

Chaque chapitre comporte une introduction de la problématique spécifique du domaine abordé, suivie en général par un exposé de la « chimie » de ce domaine. Celle-ci, bien que parfois un peu longue, comme dans le cas des peintures, des encres et pigments ou du GHB, permet au lecteur de bien comprendre la problématique des experts. Puis sont décrites les différentes techniques employées ainsi que leur mise en œuvre.

Les informations données au lecteur sont bien documentées, avec en particulier des références bibliographiques très complètes. Une attention particulière est portée aux problèmes d'assurance qualité et à la participation aux essais inter-laboratoires.

En conclusion, ce livre constitue une belle présentation des problématiques auxquelles sont confrontés les chimistes criminalistes et des méthodes qu'ils doivent mettre en œuvre pour les résoudre. On peut le recommander à tout chimiste souhaitant découvrir les techniques de chimie analytique mises en œuvre dans un laboratoire de criminalistique.

Bertrand Frère

Le lecteur est invité à lire la présentation détaillée du contenu des 14 chapitres sur notre site (page liée au sommaire de ce numéro).



Crime scene to court The essentials of forensic science (3rd ed.)

P. White (ed.)
570 p., 29,95 £
RSC Publishing, 2010

Les lecteurs de *L'Actualité Chimique* qui se sont intéressés aux deux dossiers « La chimie mène l'enquête » trouveront dans cet ouvrage un complément d'informations utiles, même si la chimie n'est pas présente dans tous ses chapitres. Ce livre bien présenté et peu onéreux, dont c'est la 3^e édition depuis 1998, est fréquemment utilisé de par le monde par les enseignants d'institutions universitaires délivrant

Les débuts de la criminalistique

Pour nos lecteurs qui voudraient en savoir un peu plus sur l'histoire de la naissance de la police scientifique après la lecture des deux numéros spéciaux « La chimie mène l'enquête », voici une petite sélection d'ouvrages reçus à la Rédaction.

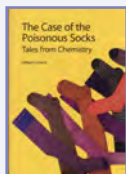
S. Bléneau-Serdel



**La science de Sherlock Holmes
Les débuts de la science criminelle**

E.J. Wagner
264 p., 22 €
Le Pommier, 2011

Ce petit ouvrage de vulgarisation scientifique, très agréable à lire, est écrit par une « historienne du crime ». Il n'analyse pas les méthodes de travail des laboratoires de la police scientifique, mais donne un historique de la médecine légale et de la criminalistique en s'appuyant sur les aventures du célèbre détective londonien qui mettait à profit les dernières découvertes scientifiques de son époque – à laquelle préjugés et croyances agissaient souvent comme des freins. Chaque chapitre aborde un thème différent, commence par une citation de Conan Doyle et se conclut par un résumé de ce qu'il faut retenir. Le livre est truffé de petites anecdotes, d'expériences ou d'enquêtes criminelles réelles (menées à la fin du XIX^e ou au début du XX^e siècle, au Royaume-Uni, en France et en Allemagne), de la manière dont elles furent (ou non) résolues et des avancées qui en ont découlées... La postface de Patrick Rouger, ancien chef de la division de police technique et scientifique au SRPJ de Toulouse, nous présente les progrès réalisés depuis et les outils dont aurait pu disposer Sherlock Holmes s'il revenait aujourd'hui.



**The case of the poisonous socks
Tales from chemistry**

W.H. Brock
348 p., 19,99 £
RSC Publishing, 2011

Écrit par un historien des sciences renommé, ce livre rassemble 42 « contes » de chimistes et de leurs découvertes aux XIX^e et XX^e siècles. Son titre est lié au premier chapitre qui relate comment le chimiste anglais William Crookes a résolu en 1868 « l'affaire des chaussettes empoisonnées » dont un des colorants employés causa de nombreux cas d'irritation, allant même jusqu'à entraîner la mort après gonflement anormal des pieds.



**Le théâtre du crime
Rodolphe A. Reiss, 1875-1929**

C. Champod *et coll.*
320 p., 55 €
Presses polytechniques et universitaires romandes, 2009

Ce livre de photos a été édité à l'occasion du centenaire de l'Institut de police scientifique de l'Université de Lausanne. Il rassemble le fonds documentaire exceptionnel constitué il y a plus de cent ans par son fondateur : l'Allemand Rodolphe Archibald Reiss (1875-1929), l'un des pionniers de la criminalistique. Reiss travailla à fabriquer les « photographies judiciaires » pour mettre à jour des preuves (par exemple en jouant avec les filtres de couleurs pour faire apparaître, en noir et blanc, des traces de sang nettoyées sur un vêtement)...

révèle l'organisation de la police scientifique outre-Manche. C'est un ouvrage 100 % britannique, les 23 co-auteurs de l'un ou l'autre des 17 chapitres œuvrant tous en Angleterre ou en Écosse. Rappelons qu'en France, les laboratoires de sciences criminelles sont majoritairement des organismes publics, relevant de la Police nationale, de la Préfecture de Paris ou de la Gendarmerie nationale. Leur équivalent au Royaume-Uni était le Forensic Science Service (FSS), dont les origines remontaient à 1935, et qui a été fermé en mars 2012 pour raisons budgétaires (employant environ 1 300 personnes, le coût mensuel au cours des derniers exercices se situait entre 1 et 2 millions de livres). Le succès auprès du grand public, ici comme ailleurs, des séries télévisées, *Experts* et autres alias, ainsi que les nombreux exemples de réussites incontestables dans des enquêtes criminelles n'ont pas contribué à le sauver. Plusieurs auteurs de l'ouvrage appartenaient au FSS, et le livre est paru avant qu'il ne soit démantelé. Les sciences criminelles au Royaume-Uni sont ainsi déportées soit vers le secteur privé, soit vers des centres régionaux de police plus ou moins bien équipés, avec tous les risques de conflits d'intérêt ou de manque de rigueur que cela peut créer, le coût devenant prioritaire sur la qualité. Au moins deux cas récents se sont produits là-bas, concernant de fausses, mais graves inculpations sur la base de traces d'ADN, qui se sont révélées être des contaminations malheureusement introduites par les enquêteurs. Ce sujet n'est pas anodin au moment où la réduction des dépenses publiques se pose également avec acuité de ce côté de la Manche. Cet ouvrage aurait été un manuel d'enseignement parfait s'il existait un cursus universitaire dédié au sujet de la police scientifique en général, et de ses méthodes physico-chimiques ou biologiques au laboratoire. On le recommandera sans réserve à tout lecteur curieux des coulisses réelles, chaque fois qu'il est question de méthodes scientifiques permettant d'apporter aux instances judiciaires les preuves matérielles des crimes et délits. Il donne un éclairage réel et corrige de nombreux préjugés tirés de ce qui peut être vu en images à la télévision ou au cinéma, ou lu dans les journaux ou les romans.

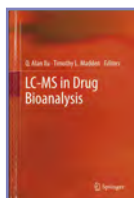
Patrick Arpino

Le lecteur est invité à lire l'analyse plus développée de cet ouvrage sur notre site Internet (page liée au sommaire de ce numéro).

un diplôme de sciences criminelles (ou de police scientifique, ou de sciences forensiques – anglicisme évident mais cependant fréquemment utilisé par nos voisins helvétiques). Rappelons que la seule institution francophone proposant une formation complète en criminalistique est l'École

de Sciences Criminelles (ESC) de Lausanne, mais elles sont nombreuses dans les pays anglophones, notamment en Angleterre, Australie, Écosse et États-Unis.

Il y a plusieurs manières de lire cet ouvrage, son contenu direct bien sûr, mais aussi entre ses lignes, car il



LC-MS in drug bioanalysis

Q.A. Xu, T.L. Madden (eds)

469 p., 139,05 €

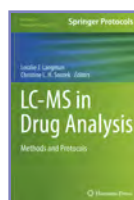
Springer, 2012

Il n'est pas courant d'examiner deux ouvrages publiés quasi simultanément par deux éditeurs différents et aux titres presque identiques : *LC-MS in drug bioanalysis*, examiné ici, et *LC-MS in drug analysis* recensé ci-après. À l'évidence, les couplages chromatographie en phase liquide à la spectrométrie de masse (LC/MS) sont aujourd'hui des outils courants dans les laboratoires d'analyse, même si leur mise en œuvre doit souvent être adaptée au cas par cas ; les dépouillements des données peuvent également se révéler complexes dans des cas de figure précis. Au fur et à mesure des nombreuses applications des méthodes LC/MS obtenues en mode électrospray (ESI), une tendance s'est développée de traiter un peu différemment les « petites molécules », de masses moléculaires inférieures à environ 2 000 Da, et les biomolécules – protéines, sucres, acides nucléiques... pouvant atteindre des masses supérieures à 100 000 Da. Les deux ouvrages s'intéressent à la première catégorie de molécules, englobant principalement la plupart des médicaments et leurs métabolites – le préfixe « bio » qui différencie les deux titres ne doit pas abuser le lecteur, car il n'y est pas question de biomolécules, mais d'analyses du domaine biologique des médicaments et de leurs actions.

Cet ouvrage réunit 14 articles. Il serait difficile de parler de chapitres à leur sujet, tant il s'agit d'articles indépendants, juxtaposés les uns à la suite des autres, et que l'on aurait pu trouver comme publications dans des journaux internationaux. Il n'y a eu aucune réelle tentative de les regrouper par thèmes, ni de donner un fil conducteur. Les deux premiers articles sont de portée un peu plus générale que les autres, le premier étant consacré à l'emploi d'un étalon interne en analyse quantitative, et le second au développement de méthodes et à leur validation. Les autres sont des revues

générales et des applications pour des classes particulières de certains médicaments. Un court index en fin d'ouvrage aide à peine à rechercher un thème d'intérêt précis. Les références bibliographiques en fin de la plupart des articles sont souvent très longues, autour d'une centaine en moyenne, mais pouvant parfois atteindre plus de 260, telle qu'une recherche informatisée à l'aide de quelques mots-clés peut aujourd'hui engendrer facilement. Il n'est pas question ici de conseiller ou de déconseiller cet ouvrage très spécialisé, mais un lecteur actif dans l'industrie pharmaceutique pourra occasionnellement y glaner telle ou telle information susceptible de l'intéresser.

Patrick Arpino



LC-MS in drug analysis

Methods and protocols

(Methods in Molecular Biology 902)

L.J. Langman, C.L.H. Snozek (eds)

224 p., 101,60 €

Humana Press, 2012

Ce second ouvrage sur l'analyse de médicaments et leurs métabolites par LC/MS est beaucoup plus court que le précédent, mais pourrait au final se révéler plus intéressant, non seulement pour un lecteur de l'industrie pharmaceutique, mais également pour un chercheur académique, un étudiant préparant sa thèse, ou d'autres acteurs de la chimie analytique confrontés à l'analyse de « petites molécules » par LC/MS. Il déborde souvent du strict domaine pharmaceutique pour couvrir certaines spécialités toxicologiques et criminalistiques.

Pour le résumer en quelques mots, et sans que ceci soit ici péjoratif, il s'agit de l'équivalent d'un ouvrage culinaire répertoriant des recettes, en donnant tous les éléments afin de les reproduire à l'identique ou de les adapter en les modifiant légèrement. Ces détails expérimentaux sont souvent présentés de manière succincte dans les publications de revues primaires, qui privilégient la discussion des résultats.

L'ouvrage comporte 19 chapitres. Les deux premiers constituent une introduction un peu générale, étant des revues, renvoyant souvent le lecteur

vers d'autres revues. Les 17 autres sont différents, même si chacun se présente selon un format similaire : une courte introduction pour présenter le sujet abordé dans son contexte et en faire une courte synthèse, puis la manière d'analyser les molécules concernées au laboratoire. Quelques variations peuvent occasionnellement être observées, mais les éditeurs ont certainement procédé à un travail très attentif pour que chacun des chapitres puisse avoir le même aspect. On trouve d'abord le choix des équipements et des réactifs, avec tous les détails, y compris les marques commerciales, les types de colonnes chromatographiques, de spectromètres de masse, etc. Puis la méthode est décrite en incluant les étapes de la préparation d'échantillon, les conditions de l'analyse LC/MS, les transitions lorsque le mode MRM (« multiple reaction monitoring ») est choisi, et enfin le dépouillement des données avec parfois l'analyse qualitative au moyen d'une recherche dans une bibliothèque de données. Des notes sur certaines de ces étapes sont développées en fin de chapitre, que conclut une courte liste de références, souvent récentes et facilement accessibles.

Ce canevas est suivi pour traiter différentes classes de molécules des domaines pharmaceutique, toxicologique et criminalistique, par exemple les amphétamines présentes dans le sang et l'urine de sujets intoxiqués, les opiacées, les cannabinoïdes, les molécules prohibées dans le sport pour leur

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° 957 (octobre 2013)



- Un exemple de remédiation en classes préparatoires aux grandes écoles, par L. Héliot, C. Foures.

- Mise en place d'un atelier CPGE dans le cadre de l'accompagnement personnalisé de terminale S, par R. Carpentier.

- Théorie du gradient de van der Waals, par J.-L. Bretonnet, J.-M. Bomont.

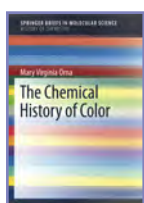
- Détermination de la variation du moment dipolaire entre l'état fondamental et l'état excité d'une coumarine par la méthode de Lippert-Mataga, par J. Piard.

Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr

effet dopant, des raticides, des laxatifs, des agents anticancéreux, des anticonvulsants. Les thèmes sont ainsi assez variés, mais traités chacun de la même manière.

Cet ouvrage trouvera donc plus facilement sa place dans un laboratoire d'analyse équipé d'appareils LC/MS pour l'analyse de « petites molécules » que le précédent. Il permet soit de reproduire à l'identique une méthode complète d'analyse si le sujet étudié au laboratoire est le même que celui abordé dans l'ouvrage, soit de s'en inspirer pour mettre au point une méthode d'analyse appliquée à des molécules aux propriétés chimiques semblables.

Patrick Arpino



The chemical history of color

M.V. Orna
153 p., 52,70 €
Springer, 2013

Histoire, chimie, couleur sont les trois mots clés des domaines que cet ouvrage fait converger... à l'image du point triple d'un diagramme de phase, comme le fait remarquer l'auteur, Mary Virginia Orna, professeur de chimie aux États-Unis. Son objectif : retracer l'histoire de l'usage de la couleur mettant en œuvre la chimie depuis les temps les plus reculés jusqu'à nos jours.

Le premier chapitre, en guise d'introduction, décrit les pigments naturels et synthétiques employés par les premiers artistes. Suit un chapitre destiné à rappeler des notions de base sur la nature de la lumière, les relations entre couleurs et longueurs d'onde, et la façon dont nous percevons les couleurs. Ce sont ensuite les causes chimiques de la couleur qui sont exposées dans le troisième chapitre en distinguant les divers types de matériaux.

Les chapitres 4 et 5 constituent le cœur de l'ouvrage, avec d'une part l'usage des matières colorantes depuis l'Antiquité jusqu'à l'époque de Perkin, et d'autre part la période qui a suivi, jalonnée d'avancées majeures de la chimie durant la seconde moitié du XIX^e siècle. Ces progrès ont permis de réduire le coût des matières colorantes naturelles en réalisant la synthèse

du principe colorant, et ont également donné lieu au développement de nombreux pigments pour la peinture et de colorants pour la teinture.

Les trois derniers chapitres couvrent une multitude de domaines où la couleur est impliquée : les techniques analytiques, la biologie et la biochimie, les colorants alimentaires, la pharmacie, la photochimie et la photoluminescence, les feux d'artifices, etc. Chaque chapitre se termine par une liste de références bibliographiques très utiles à celles et ceux qui souhaitent approfondir des points particuliers.

Certains aspects auraient mérité d'être davantage développés, en particulier la couleur des gemmes, la photographie couleur. On aurait également aimé que soient évoqués les nouveaux pigments et colorants de la première moitié du XX^e siècle (les phthalocyanines, le blanc de titane, etc.), ainsi que les photochromes. Il convient toutefois de remarquer que les ouvrages de la collection *Springer Briefs* sont limités à 125 pages environ, ce qui réduit les possibilités de développement.

Ce livre très didactique réussit cependant à couvrir presque tous les aspects de l'histoire de la couleur du point de vue chimique. Il montre à quel point les couleurs sont omniprésentes dans notre vie quotidienne et tout ce qu'elles doivent à la chimie.

En conclusion, cet ouvrage est modeste par la taille mais ambitieux par la diversité des domaines qu'il couvre. Il séduira tous ceux qui s'intéressent à la couleur, et en premier lieu les chimistes qui percevront avec plaisir l'expérience de l'auteur en chimie. On aimerait maintenant voir paraître un ouvrage sur l'histoire de la couleur du point de vue physique.

Bernard Valeur



Marie Curie et ses filles Lettres

416 p., 19,90 €
Pygmalion, 2011

Marie, Irène et Ève... trois prénoms associés à un nom : Curie ! Et un

choix de lettres écrites de 1905 jusqu'à 1934, année du décès de Marie Curie. Chaque lettre est signée par l'un de ces prénoms et s'adresse à l'un, l'autre ou les deux autres. Une attention permanente les unes pour les autres, la santé, le travail, la joie aussi, et surtout l'amour filial et maternel omniprésent.

Nous pénétrons dans l'intimité de ces trois femmes, êtres d'exception ; elles nous emmènent dans leur univers proche et lointain, nous font partager leurs passions. Les réunions scientifiques avec les grands noms de la physique et de la chimie, le jardinier, le pêcheur, la science, les études, les travaux d'importance et les détails de la vie au quotidien de Paris à Arcouest, sans oublier la montagne et les voyages à l'étranger, tout est prétexte à s'écrire, et nous, lecteur scientifique ou non, nous nous laissons emporter.

Marie-Claude Vitorge

À signaler



Chimie organo- métallique et catalyse

Nouvelle édition
D. Astruc
680 p., 59 €
EDP Sciences, 2013

Voilà un ouvrage de référence pour cette science-pivot à la frontière de la synthèse organique, de la science du vivant et de la catalyse. qui couvre tous les aspects – historiques, structuraux, orbitaux, de réactivité, catalytiques, biologiques – ainsi que les applications en synthèse organique et les grands procédés industriels. Cette vision globale va des métaux des groupes principaux aux lanthanides et actinides, en passant par les métaux de transition. La partie catalyse s'étend des phénomènes d'hydrogénation jusqu'à la catalyse hétérogène, cruciale pour l'industrie.



Les dossiers de La Recherche n° 6

Ce nouveau numéro (oct.-nov. 2013), consacré en grande partie aux addictions de toutes sortes, contient un « **cahier technologiques** » sur les textiles intelligents et leurs utilisations les plus prometteuses. Pour en savoir plus, les auteurs nous conseillent la lecture, entre autres, de « Fibres et textiles chimiques, matériaux du XXI^e siècle », le numéro spécial de *L'Actualité Chimique* paru en février 2012 !

6 novembre 2013

FFC

Chimie et technologies de l'information

Paris

Dans le cadre des colloques « Chimie et... » à la Maison de la Chimie.

- <http://actions.maisondelachimie.com/index-p-colloque-i-27.html>

7 novembre 2013

Les combustibles du futur

Le renouveau des gaz

Paris

- <http://fondationecologiedavenir.org/ProgrammeColloqueGaz.pdf>

12-13 novembre 2013



Journées d'automne du GFP2P

(Groupe Français de Photochimie, Photophysique et Photosciences)

Orsay

- niloufar.shafizadeh@u-psud.fr

13 novembre 2013



Journée du club

Histoire de la chimie

Paris

Journée commune avec la Société d'histoire de la pharmacie.

- danielle.fauque@u-psud.fr

18-20 novembre 2013

ILMAT'2013

Workshop on ionic liquid-derived materials

Montpellier

- <http://ilmat2013.icgm.fr>

18-21 novembre 2013

GFP-BPG 2013

Colloque annuel du Groupe français des polymères

Roubaix

- www.gfp-bpg-2013.eu

19 novembre 2013

Hydrogène et piles à combustible

Paris

- www.jt-hydrogene.ademe.fr

19-21 novembre 2013

Ecochem

The sustainable chemistry & engineering event

Basel (Suisse)

- <http://ecochemex.com>

21 novembre 2013

FFC

J'excel 1

1^{ère} journée sur l'expertise chimique

Lyon

- www.chimie-experts.org

26 novembre 2013

FFC

SCT 2013

Chemical biology: contribution to therapeutic innovation

Romainville

- www.sct-asso.fr

28-29 novembre 2013

Identiplast 2013

International conference on plastics waste recovery

Paris

- www.identiplast.eu

29 novembre 2013



JGSO 2013

Journée Grand-Sud-Ouest de chimie

Pau

- <http://iprem-ecp.univ-pau.fr/live/actualites/GJSO+2013>

3-6 décembre 2013

JNPV 2013

Journées nationales du photovoltaïque

Dourdan

- www.jnpv.fr

3-6 décembre 2013

Pollutec Horizons

Salon des éco-technologies, de l'énergie et du développement durable

Paris-Nord Villepinte

- www.pollutec.com/salon-2013.htm

4 décembre 2013



6^e Soirée thématique de la division Chimie industrielle

Paris

Thème : La contribution de la chimie au développement des énergies renouvelables : les réalités d'aujourd'hui.

- jacques.kervennal@arkema.com

4-6 décembre 2013

4^e Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac

Paris

Thème : La chimie et la ville de demain.

- www.19ecolesdechimie.com/-La-chimie-et-la-ville-de-demain-au-.html

8-13 décembre 2013



ICFPAM 2013

12th International conference on frontiers of polymers and advanced materials

Auckland (Nouvelle Zélande)

- www.iupac.org/conferences/2013

9 décembre 2013

FFC

BiomInnov

Romainville

Thème : La biologie moléculaire appliquée à l'environnement et au service de l'innovation industrielle.

- www.adebiotech.org/biominnov

10-11 décembre 2013

Exposition aux mélanges de substances chimiques

Quels défis pour la recherche et l'évaluation des risques ?

Paris

- www.anses.fr/fr/content/exposition-aux-m%C3%A9langes-de-substances-chimiques-quels-d%C3%A9fis-pour-la-recherche-et-l

18-20 décembre 2013

EDE4

4^e Congrès international « Eaux, déchets et environnement »

Agadir (Maroc)

- <http://ede4agadir.uiz.ac.ma>

9 janvier 2014



Conférence du club Histoire de la chimie

Paris

« Quand l'alchimie était une science », par Bernard Joly.

- danielle.fauque@u-psud.fr

20-21 janvier 2014

From liquid crystals to physics of cancer

A panorama of soft matter in the honor of Jacques Prost

Paris

- <http://j-prost.sciencesconf.org>

10-12 février 2014

3rd Biotechnology world congress

Dubaï (Émirats arabes unis)

- www.biotechworldcongress.com/index.php

Vous trouverez de nombreuses autres manifestations sur le site de la SCF : www.societechimiquedefrance.fr, rubrique **Manifestations**.

Prix des divisions 2013

Henri Kagan, Médaille Lavoisier de la SCF



© Renaud Menoud.

Les Journées de chimie organique (JCO), qui se sont tenues à Palaiseau du 24 au 26 septembre, honoraient Henri B. Kagan, professeur émérite à l'Université Paris-Sud Orsay. Le mercredi 25, Olivier Homolle, président de la SCF, lui a remis la Médaille Lavoisier, la plus haute distinction de notre société savante, pour « *ses contributions séminales à la chiralité en chimie et son rôle d'ambassadeur de la chimie française* ». Dans le précédent numéro de *L'Actualité Chimique* (377, p. 7), la lecture du dialogue « *Sur la route d'Henri Kagan* », transcrit par Gilbert Balavoine, confirme le choix de la SCF d'honorer un grand Monsieur de la chimie.

Rappelons que la Médaille Lavoisier est décernée à une personne physique ou à une institution pour distinguer des travaux et/ou des actions mettant la chimie en honneur, et que la dernière avait été remise en mars 2013 à Gérard Férey (voir *L'Act. Chim.*, 373, p. 49).

Michel Che, Médaille du Centenaire



© Xianan-EuropaCat XI.

Lors de la séance d'ouverture du congrès EuropaCat XI, qui marquait, vingt ans après, le retour en France de cette manifestation scientifique, la SCF a souhaité, avec la Médaille du Centenaire, honorer Michel Che, l'instigateur en 1991 de la création de l'EFCATS, la Fédération européenne des sociétés de catalyse, alors qu'il était président de la division Catalyse de la SCF (DivCat), et du premier congrès EuropaCat (Montpellier, 1993).

Une enquête de l'EuCheMS et de l'EC2E2N

Le questionnaire sur la situation actuelle de l'emploi des chimistes et ingénieurs chimistes au sein de l'Union européenne est lancé, à la demande de la Commission européenne, par l'EuCheMS et l'EC2E2N (European Chemistry and Chemical Engineering Education Network), avec le soutien du CEFIC. Les données recueillies devraient permettre de faciliter l'insertion des futurs diplômés en définissant mieux leurs attentes et en préparant les réponses adéquates par les autorités.

Le formulaire (en français) est à compléter en ligne*. Pour recevoir les résultats de cette enquête – y compris les informations sur les salaires – par courriel, il vous suffit de cocher la case correspondante dans le questionnaire.

*<http://ecampus.chem.auth.gr/questionnaire/?lang=fr>

La campagne d'adhésion 2014 est lancée !

Les bulletins d'adhésion 2014 sont dès à présent disponibles auprès de votre section régionale, avec des tarifs inchangés. Nous rappelons que l'adhésion à la SCF peut donner droit à une déduction fiscale de 66 %. En plus de la reconduction pour les étudiants (licence et maîtrise, école d'ingénieurs) de l'adhésion sur l'année universitaire 2013-2014, le cru 2014 offre la possibilité d'adhérer à la division de Chimie physique, qui comporte cinq subdivisions, et à la nouvelle division Énergie (voir *L'Act. Chim.*, 377, p. 38), qui fonctionne sur les mêmes principes que la division Enseignement/Formation, dont la gratuité.

Le Bureau de la SCF

Chimie de coordination

Prix Junior



• Christelle Hureau

Christelle Hureau a soutenu en 2003 une thèse à l'Université de Paris-Sud Orsay sous la co-direction de Jean-Jacques Girerd, Geneviève Blondin et

Élodie Anxolabéhère-Mallart. Elle a ensuite effectué trois années de stages postdoctoraux à l'Université Joseph Fourier de Grenoble (L. Charlet), au CEA Saclay (S. Un) et à Paris-Diderot (B. Limoges et V. Balland). En 2007, elle est recrutée comme chargée de recherche dans l'équipe « Chimie biologique » du professeur Peter Fallér au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse.

Depuis le début de son parcours scientifique, Christelle Hureau a démontré un grand intérêt pour la chimie de coordination appliquée aux systèmes biologiques et modèles. En son début de brillante carrière, elle a développé des études centrées sur l'interaction entre le peptide amyloïde- β et les ions Cu(II), Fe(II), Zn(II) dans le cadre de la maladie d'Alzheimer, et sur l'implication de ces complexes dans la production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) et dans l'agrégation des peptides A β . Elle a apporté au groupe de Toulouse son expérience et ses compétences sur des techniques avancées appliquées aux systèmes biologiques, notamment RPE dont RPE pulsée et ENDOR, avec marquage isotopique, RMN paramagnétique, XANES... qui ont donné lieu à des résultats remarquables concernant l'influence du mode de coordination du cuivre(II) en relation avec la cascade amyloïde responsable de la maladie d'Alzheimer. Récemment, elle a initié un nouvel axe de recherche : le développement d'outils thérapeutiques dans le cadre de la maladie d'Alzheimer. L'approche originale, basée sur des concepts de chimie de coordination, s'appuie sur deux mécanismes qui permettraient de bloquer la cascade amyloïde.

Co-auteur de 56 publications (18 en auteur correspondant) dont certaines dans des journaux prestigieux (*Angew. Chem.*, 2009 et 2011 ; *PNAS*, 2010 ;

La fin de l'année approche...

Pensez dès maintenant à votre adhésion 2014 à la SCF et à votre réabonnement à *L'Actualité Chimique*.

Quelques thèmes à venir dans nos colonnes : « La chimie théorique », « La cristallographie »...

• www.societechimiquedefrance.fr/spip.php?page=adhesion_scf

Coord. Chem. Rev., 2012 ; *Chem. Eur. J.*, 2012), Christelle Hureau s'est vue décerner le prix Jeune chercheuse de l'Institut de Chimie de Toulouse en 2011 et a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2012*.

*Un article paraîtra à cette occasion dans nos colonnes le mois prochain.

Chimie organique

Prix Enseignant-chercheur



• Thomas Lecourt

Thomas Lecourt a effectué ses études à la Faculté de pharmacie de Paris avant de rejoindre le laboratoire du professeur Pierre Sinaÿ à l'École

Normale Supérieure de Paris pour préparer sa thèse de doctorat sur le mécanisme de la débenzylation régio-sélective des cyclodextrines et son application à la synthèse d'oligomères cycliques. Après un stage postdoctoral dans l'équipe de Varinder K. Aggarwal à l'Université de Bristol (R.-U.) où il a travaillé sur des réactions de migration 1,2 faisant intervenir des carbénoïdes, il est recruté en 2005 comme maître de conférences à l'Université Paris Descartes dans l'équipe de Laurent Micouin (UMR CNRS 8648 puis 8601) avec lequel il a travaillé sur des thématiques variées allant de la méthodologie de synthèse (fonctionnalisation de liaisons C-H par insertion de métallocarbènes, élaboration de réactifs organoaluminiques fonctionnels) à des développements fondamentaux à l'interface chimie-biologie (synthèse par fragments de ligands d'ARN guidée par RMN, synthèse orientée vers la diversité de glycolipides immunomodulateurs).

Habilité à diriger des recherches en 2011, il est recruté en 2013 comme professeur des universités à l'INSA de Rouen et rejoint l'équipe « Hétérocycliques » du laboratoire COBRA (UMR CNRS 6014) afin de fonder un groupe de recherche s'intéressant à différents aspects de la chimie des dérivés diazoïques. Il a reçu en 2004 le prix de thèse du Groupe français des glucides.

Prix Industriel

• Sanofi

L'artémisinine est le produit de base à partir duquel sont fabriqués les ACT (« artemisinin combination therapies »), médicaments destinés à combattre le paludisme. Elle est habituellement extraite d'une plante, l'« armoise annuelle », à l'issue d'un cycle de



L'équipe artémisinine en France. © Sanofi.

production d'environ douze mois. L'innovation de Sanofi, qui représente un investissement de près de 15 millions d'euros, permet la production à grande échelle d'**artémisinine synthétique**, afin de créer une source complémentaire d'artémisinine non saisonnière, atténuant de ce fait les risques de pénurie. Ce procédé industriel totalement innovant consiste en la fabrication par biologie synthétique de l'acide artémisinique, suivie de transformations chimiques en artémisinine. Il a été développé en France et un brevet a été déposé par Sanofi pour ces dernières étapes clés mettant en œuvre une réaction de photooxydation et la technologie innovante associée. Le développement, commencé il y a neuf ans, a été mené par One World Health et sponsorisé par la Bill & Melinda Gates Foundation. Le projet, basé sur les travaux pionniers en biologie synthétique du Dr. Keasling (Université de Berkeley, Californie), a intégré des partenaires des secteurs public et privé dont Sanofi et Amyris Inc.

La production d'artémisinine synthétique va ainsi permettre de sécuriser l'approvisionnement d'une partie des besoins mondiaux et de maintenir le prix de cette matière première à des niveaux acceptables pour les organismes de santé publique, au bénéfice des patients. Cette étape marque un tournant décisif dans la lutte contre le paludisme, qui a atteint 219 millions de personnes en 2012 et était responsable de 660 000 décès en 2010.

Ndlr : Sanofi avait remporté en 2012 le trophée des prix Pierre Potier dans la catégorie Procédé (voir Messal R., L'Act. Chim., 2012, 369, p. 45).

Enseignement/Formation



• Ludovic Jullien

Ludovic Jullien est professeur de chimie organique à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris). Enseignant en première année de médecine (PCEM1 devenu PACES), il a rédigé un cours publié chez Ellipse en 2007 ainsi

que l'essentiel des documents pédagogiques du cours de chimie organique en usage dans la filière PACES de l'UPMC. Il est intervenu dans les trois cycles universitaires (licence, master, doctorat). L'avènement du LMD est l'occasion d'un engagement fort pour la mise en place d'une formation mixte de physique-chimie, donnant accès à la fois au CAPES de physique-chimie, au master recherche de chimie comme au master recherche de physique. L'enseignement en licence est pour lui un lieu d'expériences pédagogiques. Recherchant de l'ambition pour les étudiants, soucieux de les rendre plus autonomes à travers un enseignement transversal et considérant que la réussite d'un enseignement implique la participation active des étudiants, il transforme notamment le cours magistral de L3 en enseignement tutoré.

Soucieux de dynamiser la communauté éducative, il anime de nombreux stages destinés aux enseignants de premier cycle universitaire et de classes préparatoires et publie de très nombreux articles et ouvrages d'intérêt pédagogique dès le niveau de la classe de seconde.

Membre du Conseil national des programmes (1999-2005), délégué régional des Olympiades (2006), directeur des études du département Chimie de l'ENS (2005), nommé expert en chimie auprès du Ministère de la Recherche et de la Technologie, il a par ailleurs rédigé plusieurs articles, notamment dans *L'Actualité Chimique* et *Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie (Le Bup)*.

Son engagement s'est naturellement prolongé par de nombreuses prises de responsabilités : Ludovic Jullien est actuellement directeur du département Chimie de l'ENS.

Prix Instrumentation 2013 de la division Chimie physique

Uli Schmidhammer (Laboratoire de Chimie Physique - UMR 8000, Université Paris-Sud Orsay), pour la spectroscopie THz dans le domaine temporel par détection monocoup ultrarapide, et **Benoît Limoges** et **Damien Marchal** (Université Paris Diderot/CNRS, Laboratoire d'Électrochimie moléculaire), pour la conception et la réalisation d'un instrument de PCR en temps réel avec détection électrochimique.

Nous reviendrons sur ces prix dans le prochain numéro.

Les bioraffineries lignocellulosiques

Une opportunité pour l'industrie chimique

Les papetiers sont actuellement les plus grands chimistes du bois. À l'échelle mondiale, l'industrie papetière produit près de 150 millions de tonnes par an de fibres de cellulose de pureté comprise entre 80 % et pratiquement 100 % selon les fabrications, principalement à partir de bois. En France, la production de fibres de cellulose est proche de 1,5 million de tonnes. Elle se fait essentiellement par le procédé Kraft, un traitement alcalin réalisé à haute température (160 °C en moyenne) qui utilise comme réactifs NaOH et Na₂S (figure 1). Na₂S conduit à la formation de HS⁻, un excellent agent nucléophile qui participe à la délignification avec OH⁻.

La quantité de cellulose dans le bois n'étant que de 40 %, des quantités encore plus importantes de sous-produits sont obtenues. Ils sont constitués principalement de lignine

dépolymérisée et dégradée (la lignine représente 25 à 30 % du poids du bois) et d'hémicelluloses dégradées (représentant également 25 à 30 % du bois). Ces sous-produits se retrouvent dans un effluent appelé liqueur noire. La complexité du mélange obtenu ne permet pas à ce jour d'en envisager la valorisation chimique ; cette liqueur noire est donc brûlée.

Les progrès faits dans la maîtrise des consommations d'énergie dans les unités de pâte à papier expliquent qu'aujourd'hui l'énergie issue de la combustion de la liqueur noire dépasse largement les besoins des usines, de sorte que la plupart d'entre elles convertissent une partie de leur vapeur en électricité vendue au réseau. Hormis la cellulose, seuls certains constituants de petite taille (terpènes, acides résiniques), qualifiés d'extraits, sont récupérés au cours du procédé Kraft pour une valorisation chimique.

Les papetiers produisent ainsi des fibres de cellulose depuis plus de cent ans en utilisant un procédé que l'on peut qualifier de bioraffinerie : ils utilisent en effet une matière première renouvelable (le bois), dont la logistique d'approvisionnement est en place depuis longtemps, et produisent un matériau (pâte à papier ou cellulose), des produits chimiques (provenant des extraits) et de l'énergie.

Cette bioraffinerie pourrait être améliorée en valorisant encore plus les différents constituants du bois [1], et en particulier les hémicelluloses, qui sont actuellement valorisées uniquement sous forme d'énergie puisqu'elles sont brûlées dans la chaudière de l'usine avec la liqueur noire. Les hémicelluloses du bois sont des polymères de petite taille (présentant des degrés de polymérisation moyens de 100-150) et leur nature diffère selon le type de bois : celles issues de bois feuillus sont très riches en xyloxyanes, alors que les hémicelluloses de bois résineux contiennent principalement des galactoglucomannanes (figure 2, [2]).

Une stratégie intéressante serait d'extraire au moins une partie des hémicelluloses du bois avant de réaliser l'extraction des fibres de cellulose par le procédé Kraft (figure 3). Ceci est justifié d'une part par le fait que la capacité calorifique des hydrates de carbone est bien inférieure à celle de la lignine (13,6 MJ/kg contre 27 MJ/kg pour la lignine), et d'autre part du fait que les hémicelluloses sont dégradées par le procédé, ce qui implique que même si on pouvait les extraire de la liqueur noire, elles ne seraient pas valorisables sous forme d'hydrates de carbone.

Il a été montré que plusieurs procédés permettaient d'extraire ces hémicelluloses en amont de la cuisson, sous la forme de monomères ou d'oligomères suivant les conditions [3]. Le tableau montre deux exemples de composition de l'hydrolysate obtenu après extraction et hydrolyse des hémicelluloses de bois résineux. Une majorité de sucres en C6 est obtenue lorsque le bois utilisé est un résineux. Une autohydrolyse – dans ce cas, l'acidité est amenée par l'acide acétique obtenu par

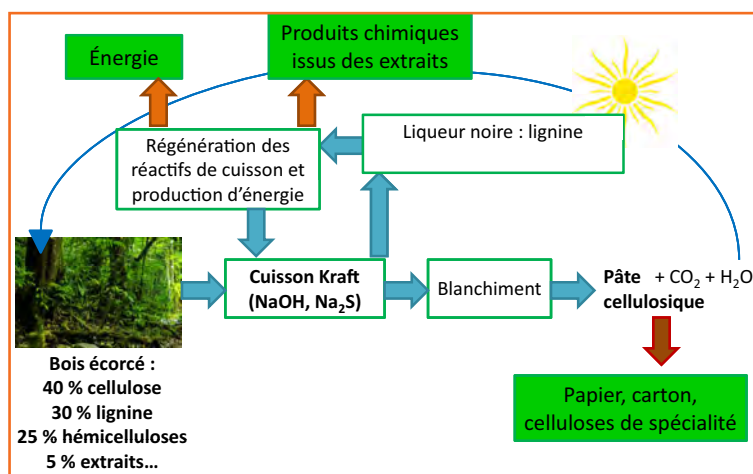


Figure 1 - Le procédé Kraft actuel.

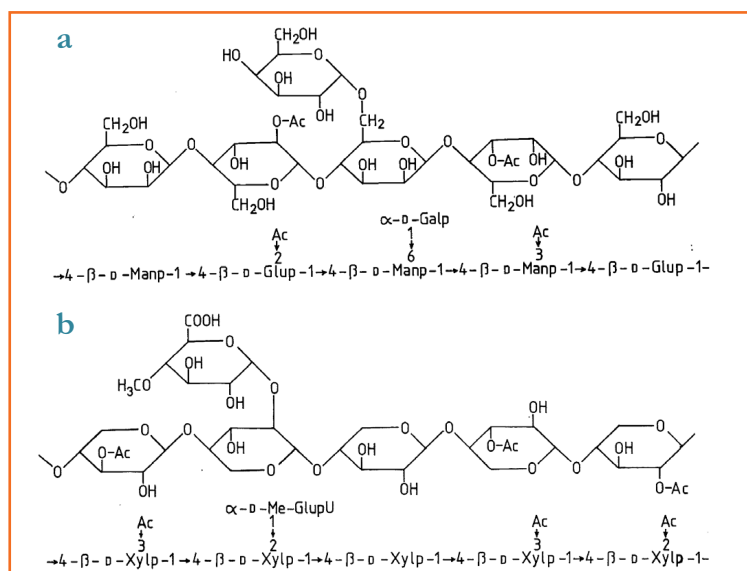


Figure 2 - Structure chimique partielle a) de galactoglucomannanes de bois résineux, b) de xyloxyanes de bois feuillus [2].

Exemples de composition de l'hydrolysats issu de l'extraction des hémicelluloses de bois résineux utilisant deux types de conditions.						
	Arabinose	Galactose	Glucose	Xylose	Mannose	Total saccharides
Hydrolyse acide (160 °C ; 120 min. ; eau/bois = 4 ; 1 % de H ₂ SO ₄ /bois)						
Monomères g/L	2,65	4,82	8	6,51	17,37	39,35
Oligomères g/L	0	0,23	0,52	1,86	2,91	5,52
ratio mono/total	100 %	95 %	94 %	78 %	86 %	88 %
Total sucres g/L	2,65	5,05	8,52	8,36	20,29	44,87
Autohydrolyse (160 °C ; 120 min. ; eau/bois = 4)						
Monomères, g/L	2,82	1,6	0,34	3,08	1,18	9,02
Oligomères, g/L	0,94	3,04	3,91	3,22	14,52	25,63
ratio mono/total	75 %	34 %	8 %	49 %	8 %	26 %
Total sucres g/L	3,76	4,64	4,25	6,3	15,7	34,65

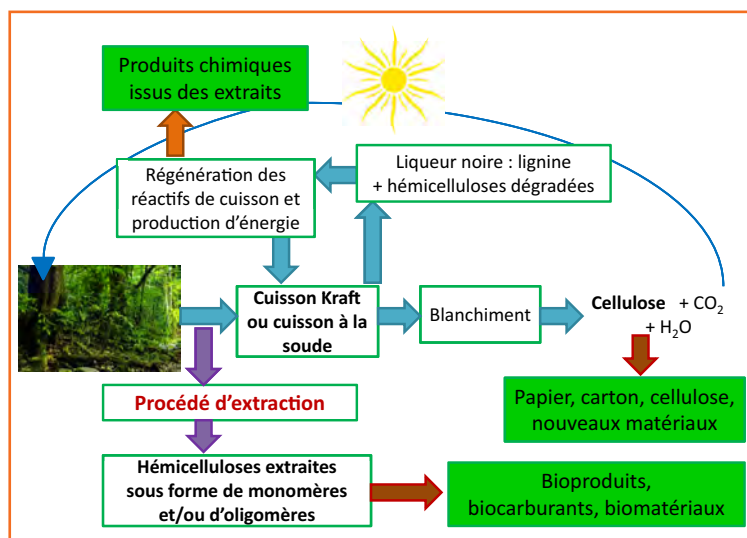


Figure 3 - Un exemple de bioraffinerie lignocellulosique de demain.

l'hydrolyse des groupements acétyles contenus dans les hémicelluloses – conduit à une majorité d'oligomères dans l'hydrolysats, alors que l'ajout d'acide sulfurique permet d'obtenir principalement des monomères. Les quantités de sucres récupérables sont potentiellement très importantes : au moins la moitié des hémicelluloses présentes dans le bois peuvent être extraites, soit environ 10 % de la masse de bois. Dans les seules usines françaises, celles-ci pourraient représenter au total plus de 400 000 tonnes par an, en faisant l'hypothèse que seulement 50 % des hémicelluloses soient extraites. La valorisation de ces sucres s'ajoutant à la commercialisation de la pâte à papier améliorerait la rentabilité des usines de pâte à papier et garantirait leur pérennité. En effet, la pâte cellulosique obtenue est aujourd'hui concurrencée, par exemple par les pâtes d'eucalyptus en provenance d'Amérique latine (Brésil principalement) dont les qualités

sont très homogènes et dont la fabrication se fait dans des conditions économiques particulièrement favorables (plantations à croissance rapide). Les usines françaises et européennes ne peuvent améliorer leur situation que par le développement d'un modèle économique nouveau intégrant la valorisation de l'ensemble des constituants du bois, et donc dans le cas présent, des sucres en C5 ou C6.

Différents projets sont en cours au laboratoire de recherche LGP2 de Grenoble INP Pagora sur cette thématique. Le projet SUCROL, financé par l'ANR, vise à utiliser les hémicelluloses extraites de bois feuillus dans la fabrication de polyxylosides d'alkyle. Deux industriels y collaborent : Fibre Excellence Saint-Gaudens, producteur de fibres de cellulose, et SEPPIC [4-5].

Deux autres projets portent sur l'utilisation des hémicelluloses de bois résineux, principalement constituées d'hexoses, pour la fabrication de bioéthanol de seconde génération, hémicellulosique [6]. Ils sont financés par l'Institut Carnot Énergie du Futur, la Fondation Tuck Enerbio et le programme KIC InnoEnergy.

- [1] Ragauskas A.J. *et al.*, The path forward for biofuels and biomaterials, *Science*, **2006**, 311, p. 484.
- [2] Fengel D., Wegener G., Chap. 3: Chemical composition and analysis of wood, in *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter & Co, **1983**, p. 26-59.
- [3] Mäki-Arvela P., Salmi T., Holmbom B., Willför S., Murzin D.Y., Synthesis of sugars by hydrolysis of hemicelluloses – A review, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, p. 5638.
- [4] Chirat C., Lachenal D., Sanglard M., Extraction of xylans from hardwood chips prior to kraft cooking, *Process Biochem.*, **2012**, 47, p. 381.
- [5] Sanglard M., Chirat C., Jarman B., Lachenal D., Biorefinery in a pulp mill: simultaneous production of cellulosic fibres from *Eucalyptus globulus* by soda-anthraquinone cooking and surface-active agents, *Holzforchung*, **2013**, 67, p. 481.
- [6] Chirat C., Lachenal D., Dufresne A., Biorefinery in a kraft pulp mill: from bioethanol to cellulose nanocrystals, *Cellulose Chemistry and Technology*, **2010**, 44, p. 59.



Cette fiche a été réalisée par **Christine Chirat**, maître de conférences à Grenoble INP-Pagora (christine.chirat@pagora.grenoble-inp.fr) et responsable de l'équipe « Bioraffinerie : chimie et éco-procédés » du Laboratoire Génie des Procédés Papetiers (LGP2). Elle vient tout juste d'être élue membre de l'International Academy of Wood Science (IAWS), institution créée en 1966 qui comprend 375 membres représentant 41 pays et œuvrant dans les sciences du bois (biologie, chimie, physique des matériaux naturels ligneux et de leurs produits dérivés...).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Michel Quarton (contact : bleneau@lactualitechimique.org).

Abonnement 2014 (numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

	Abonnement papier + électronique*		Abonnement électronique seul*	Abonnement multiple**
	France	Étranger	France / Étranger	France / Étranger
Particuliers	<input type="checkbox"/> 100 €	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 55 €	(pour les lycées et les institutions) <input type="checkbox"/> 400 € <input type="checkbox"/> 400 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 110 €	<input type="checkbox"/> 130 €	<input type="checkbox"/> 70 €	
Institutions	<input type="checkbox"/> 200 €	<input type="checkbox"/> 210 €	<input type="checkbox"/> 155 €	

* Courriel obligatoire ** Adresse IP obligatoire (cet abonnement correspond à un abonnement papier + dix abonnements électroniques + l'accès aux archives de la revue)

Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site www.lactualitechimique.org

Numéros spéciaux également disponibles en version électronique sur le site à un tarif préférentiel

- La chimie mène l'enquête, saison 2 (oct.-nov. 2013) : 32 €
- Biotechnologies et chimie : nouveaux développements (juin-juil.-août 2013) : 32 €
- CO₂, où en sommes-nous ? (fév.-mars 2013) : 32 €
- Toxicologie environnementale et humaine (oct.-nov. 2012) : 32 €
- Danses avec les spins. La résonance magnétique nucléaire en chimie (juin-juil.-août 2012) : 32 €
- Fibres et textiles chimiques : matériaux du XXI^e siècle (fév.-mars 2012) : 32 €
- Le rayonnement synchrotron, une lumière pour comprendre la chimie (oct.-nov. 2011) : 32 €
- Chimie et société : construire un dialogue (sept. 2011) : 24 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 2 (juin-juil.-août 2011) : 32 €
- La chimie prépare notre avenir, vol. 1 (janv.-fév. 2011) : 32 €
- La chimie mène l'enquête (juin-juil.-août 2010) : 15 €
- Chimie et développement durable. L'engagement des écoles de la Fédération Gay-Lussac (fév.-mars 2010) : 15 €
- Electrochimie & Art, Environnement, Santé, Nanosciences... (fév.-mars 2009) : 15 €
- Les cosmétiques. La science au service de la beauté (oct.-nov. 2008) : 15 €
- Chimie et patrimoine culturel, vol. II (avril 2008) : 15 €
- La photochimie pour transformer la matière (mars 2008) : 15 €
- 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 €

Liste complète des numéros thématiques sur www.lactualitechimique.org/tarifs.php#numero

Achat à l'unité hors numéros spéciaux

11 € pour les numéros avant 2012 ; 20 € à partir de 2012
(à partir de 2005, ces numéros sont également disponibles en version électronique sur le site)

Numéro(s) souhaité(s) :

Hors-séries "L'Actualité Chimique - Livres", co-édités et diffusés par EDP Sciences

- Chimie et enjeux énergétiques (sept. 2013) : 24 €
- La chimie et la nature (oct. 2012) : 24 €
- La chimie et l'habitat (oct. 2011) : 24 €
- La chimie et le sport (janv. 2011) : 24 €
- La chimie et l'alimentation (oct. 2010) : 24 €
- 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
www.edition-sciences.com

Bon de commande

Nom Prénom
 Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle)
 Code Postal Ville Pays
 Tél Fax Courriel
 Adresse IP (pour l'abonnement multiple)

Montant total de la commande (frais de port inclus) :

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
 par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF souhaite recevoir une facture acquittée
 par virement bancaire ou postal

France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90
 Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp

- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité /
 Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris. Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61.
adhesion@societechimiquedefrance.fr - www.lactualitechimique.org

Nous créons de la chimie pour que le compost aime le plastique.



La plupart des plastiques ne sont pas biodégradables. Ce n'est pas le cas des plastiques ecovio® de BASF, qui disparaissent complètement lorsqu'ils sont compostés dans des conditions contrôlées. L'utilisation de sacs compostables pour ramasser les déchets organiques rend leur élimination plus propre et pratique. Plutôt que de terminer dans une déchetterie, ils se transforment en précieux compost. Quand le sac plastique que vous utilisez aujourd'hui est synonyme de futur plus propre pour l'environnement, c'est parce que, chez BASF, nous créons de la chimie.

www.wecreatechemistry.com

 **BASF**

The Chemical Company