

Analyse de traces de gaz lacrymogènes provenant d'aérosols d'auto-défense

Bertrand Frère, Gilles Bernier, Frédéric Cottin, Aline Dalmas et Patrick Arpino

- Résumé** Les enquêteurs sont parfois conduits à rechercher des traces de molécules lacrymogènes, telles que celles contenues dans les aérosols de défense personnelle communément disponibles dans le commerce. Leur présence, ou parfois leur absence, ont été des indices significatifs dans plusieurs enquêtes. Les récentes méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse, utilisant divers modes d'ionisation comme l'ionisation électronique (EI) ou l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) et des analyseurs de masses en tandem (MS/MS), apportent aujourd'hui les moyens pour détecter au laboratoire des traces de molécules lacrymogènes, notamment le 2-chlorobenzylidène malonitrile (CS) ou la capsaïcine et ses analogues issus d'extraits de piment de Cayenne ou d'un procédé de synthèse.
- Mots-clés** **Applications criminalistiques, agents anti-émeutes, gaz lacrymogènes, 2-chlorobenzylidène malonitrile (CS), capsaïcine, gaz poivrés, GC-EI/MS³, LC-APCI/MS/MS.**
- Abstract** **Analysis of tear gases traces from self-defence devices**
In certain types of criminal investigation, it is sometimes necessary to search for traces of lachrymatory substances, such as those found in self-defence devices readily available in many retail outlets. The presence, or absence, of such substances may be important evidence and, as such, may have a significant impact on the progress of the investigation. Recently developed chromatographic methods combined with mass spectrometry using different modes of ionisation, including electron impact (EI), atmospheric pressure chemical ionisation (APCI) and tandem mass spectrometry analysers (MS/MS), are effective for detecting trace levels of lachrymatory molecules, including 2-chlorobenzylidene-malonitrile (CS), capsaicin and its analogues that have been synthesized or are present in oleoresin *Capsicum* extracts.
- Keywords** **Forensic applications, riot control agents, tear gases, 2-chlorobenzylidene-malonitrile (CS), oleoresin capsicum, pepper spray, GC-EI/MS³, LC-APCI/MS/MS.**

Projeter un gaz visant à incommoder, éloigner ou détruire un agresseur est un réflexe vieux comme le monde ! Certaines plantes, lorsqu'elles sont froissées, émettent des aldéhydes ou des alcools en C₆ ; bien que les odeurs qu'ils engendrent soient agréables, ces composés volatils sont des bactéricides, des fongicides et des insecticides puissants. Ainsi, la bonne odeur des tomates mûres ou de l'herbe coupée provient de l'émission de ces composés volatils, qui sont toxiques vis-à-vis des prédateurs de ces plantes [1].

Dans le règne animal, les exemples sont innombrables : par exemple, certains mille-pattes peuvent dégager de l'acide cyanhydrique pour se défendre [2], le putois possède deux glandes de chaque côté de l'anus destinées à projeter jusqu'à une distance de 5 à 7 m un liquide malodorant composé d'un mélange de (*E*)-2-butène-1-thiol, de 3-méthyl-1-butanethiol, de 2-quinolineméthanethiol [3] et de leurs thioacétates respectifs, une tactique efficace pour dissuader un prédateur de l'attaquer.

L'homme ne fit que suivre ces exemples lors de conflits armés, en mettant en œuvre divers agents chimiques pour produire des fumées irritantes, toxiques ou hypnotiques. Déjà en 431-404 av. J.-C., lors des guerres entre Athéniens et Spartiates, des composés chimiques constitués de bois imbibé de soufre et de poix étaient brûlés sous les murs des villes assiégées, afin de produire des fumées suffocantes. En 673, lors de la bataille de Constantine contre les Sarrasins, un produit chimique inflammable constitué de soufre, de

chaux vive, de poix, de résine et de pétrole, appelé « feu grec », est lancé vers l'ennemi ; ce même mélange est utilisé par les Sarrasins contre les Chrétiens pendant les Croisades. Aux États-Unis, lors du siège de Charleston au cours de la Guerre de Sécession, du bois saturé de soufre est brûlé sous les parapets entourant la cité, dans l'espoir que des vents favorables y entraînent d'immenses volutes de fumée suffocante afin d'en chasser les défenseurs.

Vers 1870 apparaît en Allemagne le premier gaz spécifiquement préparé à des fins lacrymogènes : la chloroacétophénone (CN) (*tableau I*). La Première Guerre mondiale pousse chacun des belligérants à rechercher de nouvelles molécules : dès le début, l'armée française possède un stock de grenades à main et à fusil, remplies d'éthylbromacétate au fort pouvoir lacrymogène. De leur côté, les Allemands synthétisent la diphénylchlorarsine dès 1913, puis pendant le conflit, le chimiste américain Roger Adams en propose un analogue plus puissant, la diphénylaminochlorarsine ou 10-dihydrophénarsazine (DM).

L'imagination des chimistes étant fertile, bien d'autres molécules susceptibles d'être dirigées vers un adversaire ont été développées par la suite et sont désormais regroupées en deux catégories : les *armes chimiques* et les *anti-émeutes*.

Les armes chimiques sont des agents chimiques de très grande toxicité (par exemple l'ypérite, le tabun, le sarin, le VX, etc.), régis par la Convention sur les armes chimiques signée à Paris en 1993 et entrée en vigueur en avril 1997. Ce

traité a donné une définition précise de la notion d'arme chimique, en a interdit la mise au point, la fabrication, le stockage et l'emploi, et demandé d'en détruire les stocks existants. C'est un sujet grave, qui n'est pas abordé dans cet article.

Les agents anti-émeutes visent à incommoder pour une courte période de temps des individus, les empêchant de poursuivre une action jugée répréhensible. On inclut dans cette catégorie les produits lacrymogènes, qui irritent les yeux ou provoquent des larmoiements, et les irritants respiratoires, qui agissent au niveau des poumons et peuvent provoquer des vomissements [4].

Ces molécules créent une douleur variable selon la concentration du produit, provoquant certaines incapacités, mais elles ne sont pas mortelles à faible dose. Des troubles plus graves peuvent se manifester dans des espaces clos où la durée d'exposition est plus grande et où les concentrations atteintes peuvent les rendre suffocants. Par ailleurs, certains sont formulés dans des solvants ou des excipients inflammables, ou bien se trouvent à proximité de locaux incendiés en raison des circonstances : des produits de dégradation plus toxiques que les précurseurs peuvent alors se former [5].

Principaux agents anti-émeutes

Les molécules de synthèse traditionnelles

Description

Vers la fin des années 1920, les Français sont les premiers à utiliser le CN pour disperser des troubles civils dans leurs colonies, et vers 1930, ce gaz est adopté par la presque totalité des organismes de maintien de l'ordre dans le monde. Cependant, sa toxicité amène le gouvernement des États-Unis à encourager dès 1923 la recherche d'agents chimiques au pouvoir irritant mais non léthal, que la police pourrait utiliser avec succès. Cela conduit à la synthèse en 1928 de l'ortho-chlorobenzylidène malononitrile par Ben Corson et Roger Stoughton, qui le désignent par leurs initiales : CS.

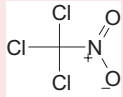
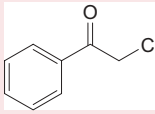
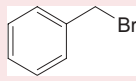
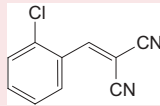
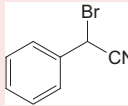
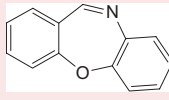
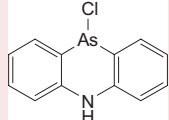
Bien que l'efficacité et la stabilité chimique du CN ne soient pas jugées totalement satisfaisantes, il continue néanmoins d'être utilisé jusqu'à la fin des années 1990, puis il est progressivement abandonné pour être remplacé par le CS, jugé moins toxique, mais aux propriétés incapacitantes et irritantes oculaires bien supérieures. Le CS est actuellement utilisé en tant qu'agent anti-émeute par les forces de l'ordre et les forces militaires et par des civils à des fins de protection personnelle.

Une dizaine d'autres molécules chimiques ont également été employées dans le passé comme substances lacrymogènes ou irritantes (tableau I), mais elles sont pour la plupart abandonnées en raison de leur trop grande toxicité – cas par exemple de la dibenzoxazépine (gaz CR).

Méthodes d'analyse et de caractérisation

Plusieurs méthodes, dont certaines très anciennes, ont été décrites pour séparer et caractériser cette catégorie de molécules. Toutes sont vaporisables dans les conditions classiques de la chromatographie en phase gazeuse, sauf la dibenzo-1-chloro-1,4-arsénine, dont il faut préalablement préparer un dérivé volatil. Leurs spectres de masse sous

Tableau I - Les principales molécules anti-émeutes de synthèse.

Nom	Structure	Formule élémentaire Masse monoisotopique (Da)
Trichloronitrométhane chloropicrine Gaz PS CAS 76-06-2		CCl ₃ NO ₂ 162,899
α-Chloroacétophénone Gaz CN CAS 532-27-4		C ₈ H ₇ ClO 154,019
Bromométhylbenzène Gaz CB CAS 100-39-0		C ₇ H ₇ Br 169,973
2-Chlorobenzal-malononitrile Gaz CS CAS 2698-41-1		C ₁₀ H ₅ ClN ₂ 188,014
α-bromobenzèneacétonitrile Gaz CA CAS 5798-79-8		C ₈ H ₆ BrN 194,968
Dibenz[b,f][1,4]oxazépine Gaz CR CAS 257-07-8		C ₁₃ H ₉ NO 195,068
Dibenzo-1-chloro-1,4-arsénine Adamsite Gaz DM CAS 578-94-9		C ₁₂ H ₉ AsClN 276,964

ionisation électronique sont caractéristiques et permettent de les identifier facilement. L'ensemble des données spectrales des CS et CN se trouve dans la littérature [6-7]. Leurs paramètres de rétention GC sur colonnes remplies [8] ou sur colonnes capillaires [9] ont été répertoriés, et leurs spectres EI se trouvent dans les bibliothèques classiques de spectres de masse. Des limites de détection autour de 100 pg ont été obtenues en couplage GC-MS/MS [10]. Les produits de dégradation thermiques du CS sont également détectables par couplage GC-MS [5].

Les dérivés poivrés

Description

Les gaz poivrés à base d'oléorésine de *Capsicum* (OC) constituent l'autre grande catégorie d'agents incapacitants temporaires, et leur usage a progressé au cours des dernières années. Les forces de l'ordre utilisent le CS ou le CN sur des groupes, et l'OC contre des individus.

L'oléorésine de *Capsicum* est un mélange naturel huileux obtenu par l'extraction de fruits mûrs et séchés de piments forts issus des plantes du genre *Capsicum*, tel le poivre de Cayenne. Parmi la centaine de capsaïcinoïdes présents dans l'huile extraite, les substances majoritaires sont habituellement la capsaïcine (70 %), la dihydrocapsaïcine (20 %), la norhydrocapsaïcine (7 %), l'homocapsaïcine et la monodihydrocapsaïcine (2 %) (tableau II).

Contrairement au CN et au CS qui sont principalement lacrymogènes, l'OC est un agent inflammatoire qui provoque un gonflement des muqueuses, faisant immédiatement tousser de façon incontrôlable et également fermer les yeux.



Les gaz poivrés sont fabriqués à partir de l'extraction de piments forts du genre *Capsicum*.

Pour cette dernière raison, l'OC et ses analogues sont souvent assimilés dans un même raccourci d'écriture comme « gaz lacrymogènes », même si leurs propriétés toxicologiques tendraient à les classer séparément.

Les propriétés irritantes des mélanges naturels extraits des piments dépendent de nombreux paramètres, notamment des variétés, de leur méthode de séchage, etc. Ceci peut influencer la qualité et l'efficacité de certains aérosols trouvés dans le commerce, dont certains ont pu ne pas rendre les services attendus !

Une formulation synthétique, dénommée PAVA ou capsaïcine synthétique, est également utilisée pour les activités de maintien de l'ordre, par exemple par la police suisse ou la police des transports britanniques, car elle est plus puissante et plus stable à la chaleur que le mélange naturel. Elle contient de la nonivamide, qui est l'amide vanilique de l'acide pélargonique (acide nonanoïque). Les civils peuvent se procurer des pistolets projetant des munitions à base de PAVA via des sites Internet spécialisés dans les équipements pour amateurs de « paint-ball ».

En plus d'études à des fins criminalistiques, en raison de leur usage comme agent anti-émeutes, les capsainoïdes naturels ont fait l'objet de très nombreuses investigations analytiques dans d'autres domaines, par exemple dans les sciences agroalimentaires, en raison de leurs propriétés organoleptiques. Dans le domaine médical, les sensations d'échauffement cutané qu'ils induisent sont à l'origine de crèmes pour soulager des douleurs nerveuses périphériques, et même certains prurits (démangeaisons) violents. De manière détournée, cette propriété a été utilisée dans des cas de dopages de chevaux de compétition, le fort échauffement provoqué par ces substances incitant le cheval à sauter plus haut.

Méthodes d'analyse et de caractérisation

Bien que l'analyse des capsainoïdes soit réalisable en chromatographie en

phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, ils peuvent être préalablement dérivés pour être séparés par chromatographie en phase gazeuse (GC), sous forme de dérivés méthyls [11], triméthylsilyls [12] ou pentafluorobenzoïls, afin de les détecter à bas niveau au moyen d'un détecteur à capture d'électrons [13].

La chromatographie liquide (HPLC) en phase inverse sur support de silice greffée C₈ ou C₁₈ appliquée aux mélanges de capsainoïdes sépare les constituants majeurs avec suffisamment de sélectivité pour les identifier ensuite sans ambiguïtés [14], même dans le cas d'isomères, telles la nonivamide et la nordihydrocapsaïcine. Les dizaines de composés mineurs présents dans les mélanges naturels n'ont pas fait l'objet d'études criminalistiques approfondies, mais une étude agroalimentaire a montré l'intérêt d'ajouter des ions argent à la phase mobile pour mieux les séparer et les identifier [15]. Le couplage de la chromatographie liquide à la spectrométrie de masse est décrit soit sous ionisation électrospray en mode positif (LC-ESI⁺/MS) [16-18], soit sous ionisation chimique à pression atmosphérique en mode positif [19]. La détection sélective de transitions caractéristiques, entre les ions MH⁺ des différents capsainoïdes pour former le même fragment à m/z = 137 conduit à des méthodes de détection et de dosages particulièrement sensibles [16].

Doit-on parler de « bombes de gaz lacrymogènes » ?

On ne devrait pas le faire, d'une part parce qu'elles n'explosent pas. D'autre part, à l'exception de la chloropirine et du gaz CB qui sont des huiles à température

Tableau II - Composés majeurs des mélanges naturels d'oléorésine de *Capsicum*. Des isomères mineurs sont également présents, se différenciant par les positions de la double liaison et/ou du groupement méthyl en ramification sur la chaîne principale. Seule la nonivamide est spécifiquement synthétisée pour le marché des aérosols anti-agression.

Nom	Structure	Formule élémentaire Masse monoisotopique (Da)
Nonivamide PAVA Capsaïcine synthétique CAS 2444-46-4		C ₁₇ H ₂₇ NO ₃ 293,199
Nordihydrocapsaïcine CAS 28789-35-7		C ₁₇ H ₂₇ NO ₃ 293,199
Capsaïcine CAS 404-86-4		C ₁₈ H ₂₇ NO ₃ 305,199
Dihydrocapsaïcine Capsaïcine 2 CAS 19408-84-5		C ₁₈ H ₂₉ NO ₃ 307,215
Homocapsaïcine CAS 58493-48-4		C ₁₉ H ₂₉ NO ₃ 319,215
Homodihydrocapsaïcine CAS 279-06-5		C ₁₉ H ₃₁ NO ₃ 321,230

ambiante, tous les autres principes actifs entrant dans la composition du « gaz lacrymogène » sont en réalité solides à la température ambiante à laquelle ils doivent être utilisés. Ils sont projetés sous forme d'aérosol dans un gaz propulseur – souvent un mélange d'azote et de 2-butanone – ou de gel de particules d'un diamètre de l'ordre du micron [20]. Leur formulation inclut parfois des polyéthylènes glycols qui confèrent à l'aérosol une meilleure adhérence sur le destinataire du jet. En tout état de cause, on devrait parler de « générateurs d'aérosols lacrymogènes », mais les habitudes de langage seront difficiles à changer.

Pourquoi rechercher des traces de gaz lacrymogènes lors d'études forensiques ?

Depuis les années 1920, les agents anti-émeutes ont été utilisés régulièrement par les forces de l'ordre pour contenir des foules de manifestants, protéger des biens ou agir contre un forcené barricadé. Des systèmes explosifs relâchant des agents lacrymogènes sont également utilisés dans des dispositifs anti-intrusion dans des locaux protégés. Associés à la dispersion d'encres de maculage, ils sont utilisés aux États-Unis pour dissuader les agressions lors du transport de billets de banque [21]. Plus récemment, des civils se procurent des aérosols ou des pistolets tirant des projectiles lacrymogènes à des fins de protection personnelle ou comme répulsif contre les animaux (figure 1).



Figure 1 - Exemple d'aérosol anti-agression.

Des actes antisociaux agressifs à l'aide d'aérosols dans des transports urbains, des lieux publics, lors de vols de véhicules avec violence (en anglais « car jacking ») ont été signalés. Pour cette raison, les aérosols qui les contiennent sont classés parmi les armes de 6^e catégorie, au même titre que les armes blanches, dont l'acquisition et la détention par des personnes âgées de plus de 18 ans sont libres, mais dont le transport et l'emploi sont strictement réglementés. Leur usage au cours d'une agression constitue une circonstance pénale aggravante.

Il devient parfois important de mettre rapidement en évidence au cours d'une enquête des traces de substances initialement contenues dans des dispositifs lacrymogènes.

Le but est d'apporter la preuve de leur présence sur la peau ou les vêtements de victimes ou de suspects appréhendés, ou sur des lieux d'enquête (sol, vitre, mobilier, carrosserie...).

Ces molécules peuvent persister très longtemps après avoir été projetées sur une victime ; des auteurs américains ont ainsi pu retrouver dans des prélèvements la présence de capsaïcines ou de CS, respectivement jusqu'à 72 h ou une semaine après une agression, même dans le cas d'objets exposés ensuite au vent et à la pluie [22].

Parfois, c'est le résultat négatif qui constitue un élément d'enquête intéressant. Bien que l'absence de mise en évidence de molécules lacrymogènes sur les scellés ne permette pas d'affirmer qu'une telle substance n'ait pas été employée, une recherche négative peut amener une victime à revoir sa version des faits – par exemple lorsqu'une prétendue victime d'un « car jacking » par un agresseur ayant utilisé une batte de base-ball préalablement enduite de substance lacrymogène se révèle être l'auteur d'une tentative d'escroquerie à l'assurance, le véhicule ayant entre-temps été retrouvé, sans que des traces de molécules lacrymogènes puissent y être décelées. Telle autre prétendue victime d'une agression avec usage d'un aérosol d'auto-défense, suivie d'un viol, doit revoir par la suite sa version des faits lorsqu'aucune trace de molécules lacrymogènes ne peut être mise en évidence.

Protocole analytique mis au point à l'IRCGN

Ce protocole a pour objet de pouvoir fournir aux enquêteurs une réponse dans le temps de la garde à vue d'un suspect, qui est de 48 ou 72 heures. Il cible principalement la mise en évidence du CS et d'analogues de la capsaïcine qui sont les constituants habituellement présents dans les aérosols anti-agressions. Seule une formulation commerciale est connue pour contenir à la fois du CS et des capsaïcinoïdes, les autres contenant soit l'un, soit l'autre. Cependant, ni la GC/MS, ni la LC/MS prises séparément ne peuvent déceler l'ensemble des molécules lacrymogènes de ces dispositifs avec suffisamment de sensibilité. En conséquence, le protocole procède selon une méthode unique et rapide de prélèvement et d'extraction des échantillons conduisant à une solution éthanolique, qui est ensuite analysée en parallèle en GC/MS³ pour rechercher les traces de CS, et en LC/MS/MS pour celle de traces de capsaïcinoïdes.

Échantillonnage

Les supports « froids » et non absorbants, comme des vitres, un tableau de bord ou du mobilier, ou sur la peau de la victime ou du suspect sont échantillonnés à sec, par essuyage, au moyen d'écouvillons ou de compresses en coton. Dans le cas de vêtements ou d'accessoires (sacs à dos, sièges de voiture), on procède plutôt au moyen d'un aspirateur spécial destiné aux micro-prélèvements sur scène de crime (sa fente en amont du système d'aspiration est munie d'un filtre permettant de récupérer des fibres, poils et poussières). Les écouvillons, les compresses et les filtres sont extraits à l'éthanol, selon des protocoles sensiblement différents mais qui conduisent tous à une solution éthanolique, divisée ensuite de manière égale dans deux microfioles, l'une destinée à l'analyse GC/MS³, l'autre à l'analyse LC/MS/MS.

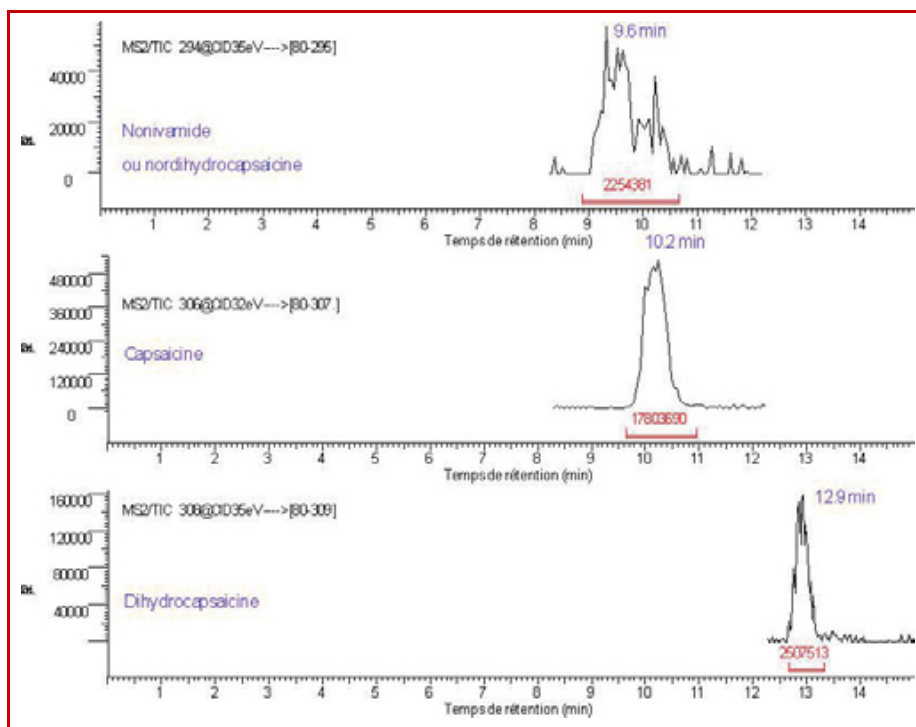


Figure 2 - Analyse LC/MS/MS d'un prélèvement sur le blouson de l'un des deux vigiles, révélant la présence de résidus d'un aérosol anti-agression à base d'extraits de piment de Cayenne.

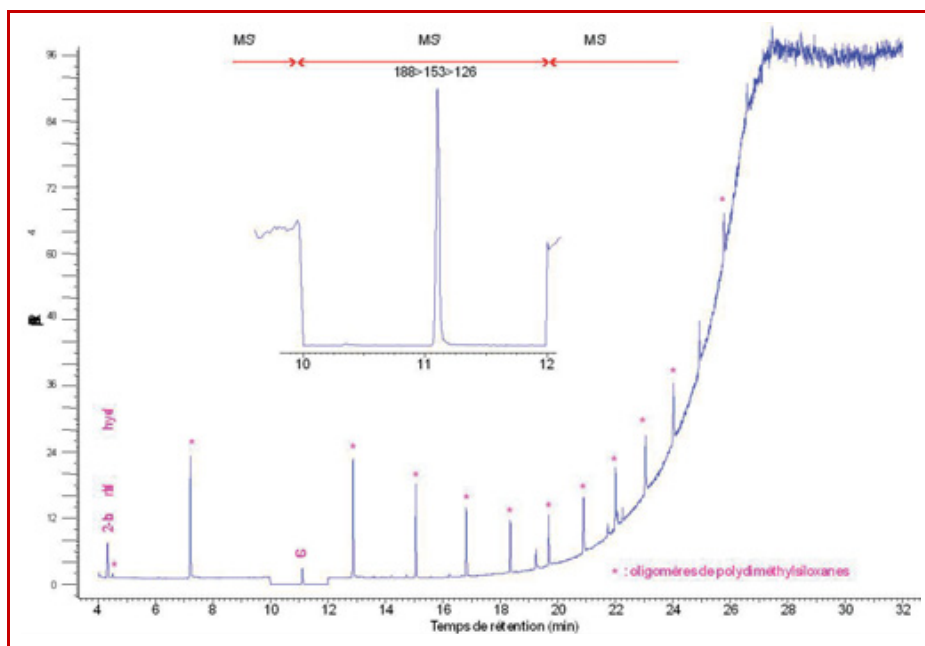


Figure 3 - Analyse GC/MS³ d'un prélèvement sur un sweat-shirt révélant la présence de CS.

Exemples de dossiers traités à l'IRCGN

À la suite d'une rixe sur la voie publique, un individu est victime d'un accident mortel. L'enquête établit qu'au cours d'une bagarre, deux vigiles d'une discothèque firent usage d'aérosols lacrymogènes à l'encontre de la victime qui, aveuglée et désorientée, tituba sur la route et fut happée par une voiture. Les deux auteurs potentiels se rejetèrent la responsabilité de l'usage de leurs aérosols lacrymogènes respectifs. Les enquêteurs saisirent les blousons de chacun des agents de sécurité pour les envoyer au laboratoire de l'IRCGN.

En prenant toutes les précautions pour qu'aucune pollution des échantillons ne puisse survenir, le premier blouson – constitué d'un tissu en fibres naturelles, qui génère toujours plus de particules que ceux en fibres synthétiques ou en cuir – est placé à plat sur une pailleuse préalablement recouverte d'un drap d'examen et traité au moyen d'un aspirateur, notamment les parties hautes du vêtement, ainsi que les poches (préalablement retournées à l'extérieur). Le deuxième blouson, constitué d'un cuir lisse, est traité de la même façon. La victime fait également l'objet d'un prélèvement au cours de l'autopsie par le médecin légiste, au moyen d'écouvillons pour des frottis sur les yeux et la cornée. Les résultats de l'analyse LC/MS/MS montre sans ambiguïté la présence de capsaïcinoïdes sur l'un des blousons (figure 2) et sur la cornée de la victime.

Dans une autre affaire, une personne déclare avoir été agressée et aspergée d'un jet de gaz lacrymogène. Un prélèvement est effectué sur son sweat-shirt, selon le même protocole que décrit ci-dessus. L'analyse LC/MS/MS ne montre aucune présence de capsaïcine ou de l'un de ses analogues ; en revanche, l'analyse GC/MS³ montre d'infimes traces de gaz CS (figure 3). La molécule de CS, de masse $M = 188$ Da, se dissocie sous ionisation électronique selon plusieurs voies de dissociation, l'une d'entre elles étant l'élimination à partir de l'ion moléculaire M^+ d'un radical chlore pour donner un fragment de masse 153 Da qui, à son tour, se dissocie en éliminant une molécule d'acide cyanhydrique conduisant à un fragment de masse 126 Da. Dans les conditions mises en œuvre sur l'appareil GC/MS³ de l'IRCGN, le temps de rétention du CS est autour de 11 min. Le chromatogramme de la figure 3 est le tracé du courant ionique total en mode GC/MS¹ classique, sauf dans l'intervalle 10-12 min où n'est enregistré que la transition MS³ : m/z 188 > 153 > 126. Ce mode de détection extrêmement spécifique permet de révéler la présence de trace de CS. Les autres pics de la figure sont dus à des contaminants provenant de l'appareillage (pastille du vial injecté), à l'exception d'un pic de faible rétention, identifié au 2-chlorobenzaldéhyde par comparaison de son spectre EI avec celui d'un standard dans une bibliothèque de spectres de masse (bibliothèque Nist), une molécule connue pour résulter de la dégradation par hydrolyse du CS. L'analyse confirme ainsi la présence de CS sur le sweat-shirt examiné.

Conclusion

Dans les cas qui se présentent à l'IRCGN, c'est la présence ou l'absence des molécules ciblées qui constitue

l'élément d'enquête demandé par les enquêteurs, et non pas la quantité absolue, puisque ces molécules ne sont pas naturellement présentes dans l'environnement. Le protocole opératoire mis au point au laboratoire présente l'inconvénient de requérir l'usage de deux techniques d'analyse en spectrométrie de masse, et donc de deux appareils devant être mis en œuvre en parallèle, dans le même intervalle de temps, par exemple au cours d'une garde à vue. Il offre cependant l'avantage, au terme d'un processus d'extraction à la fois simple et rapide, de pouvoir cibler simultanément et avec des seuils de détection très bas, les constituants majeurs entrant dans la composition des aérosols lacrymogènes d'auto-défense.

Références

- [1] Douce R., Les plantes supérieures : divines et/ou diaboliques, *Les défis scientifiques du XXI^e siècle (17 mai 2005)*, Académie des sciences, Paris, 2005.
- [2] Cyanure d'hydrogène, *Wikipédia*, 2009.
- [3] Wood W.F., Sollers B.G., Dragoo G.A., Dragoo J.W., Volatile components in defensive spray of the hooked skunk, *Mephitis macroura*, *J. Chemical Ecology*, 2002, 28(9), p. 1865.
- [4] Olajos E.J., Salem H., Riot control agents: pharmacology, toxicology, biochemistry and chemistry, *J. Applied Toxicology*, 2001, 21(5), p. 355.
- [5] Kluchinsky T.A., Sheely M.V., Savage P.B., Smith P.A., Formation of 2-chlorobenzylidenemalononitrile (CS riot control agent) thermal degradation products at elevated temperatures, *J. Chromatogr. A*, 2002, 952, p. 205.
- [6] Ferslew K.E., Orcutt R.H., Hagardorn A.N., Spectral differentiation and gas chromatographic/mass spectrometric analysis of the lacrimators 2-chloroacetophenone and o-chlorobenzylidene malononitrile, *J. Forensic Sci.*, 1986, 31(2), p. 658.
- [7] Hassan S.S., Characterization of some gem-dinitrilo sneeze and tear gases by electron-impact induced fragmentation, *Mikrochim Acta*, 1975, p. 165.
- [8] Jane I., Wheals B.B., Chromatographic characterization of lachrymatory agents in tear gas aerosols, *J. Chromatogr.*, 1972, 70(1), p. 151.
- [9] Gandhe B.R., Malhotra R.C., Gutch P.K., Gas chromatographic retention indices of tear gases on capillary columns, *J. Chromatogr.*, 1989, 479(1), p. 165.
- [10] D'Agostino P.A., Provost L.R., Analysis of irritants by capillary column gas chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1995, 695(1), p. 65.
- [11] Krajewska A.M., Powers J.J., Gas chromatography of methyl derivatives of naturally occurring capsaicinoids, *J. Chromatogr. A*, 1987, 409, p. 223.
- [12] Iwai K., Suzuki T., Fujiwake H., Oka S., Simultaneous microdetermination of capsaicin and its four analogues by using high-performance liquid chromatography and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr.*, 1979, 172, p. 303.
- [13] Krajewska A.M., Powers J.J., Pentafluorobenzoylation of capsaicinoids for gas chromatography with electron-capture detection, *J. Chromatogr. A*, 1988, 457, p. 279.
- [14] Krajewska A.M., Powers J.J., Isolation of naturally occurring capsaicinoids by reversed-phase low-pressure liquid chromatography, *J. Chromatogr. A*, 1986, 367, p. 267.
- [15] Thompson R.Q., Phinney K.W., Sander L.C., Welch M.J., Reversed-phase liquid chromatography and argentation chromatography of the minor capsaicinoids, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, 381, p. 1432.
- [16] Reilly C.A., Crouch D.J., Yost G.S., Fatah A.A., Determination of capsaicin, dihydrocapsaicin, and nonivamide in self-defense weapons by liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 2001, 912(2), p. 259.
- [17] Reilly C.A., Crouch D.J., Yost G.S., Fatah A.A., Determination of capsaicin, nonivamide, and dihydrocapsaicin in blood and tissue by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *J. Anal. Toxicol.*, 2002, 26(6), p. 313.
- [18] Garcés-Claver A., Amedo-Andres M.S., Abadia J., Gil-Ortega R., Alvarez-Fernandez A., Determination of capsaicin and dihydrocapsaicin in *Capsicum* fruits by liquid chromatography-electrospray/time-of-flight mass spectrometry, *J. Agric. Food Chem.*, 2006, 54(25), p. 9303.
- [19] Schweiggert U., Carle R., Schieber A., Characterization of major and minor capsaicinoids and related compounds in chili pods (*Capsicum frutescens* L.) by high-performance liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 2006, 557(1-2), p. 236.
- [20] Frère B., Bernier G., Les principes actifs lacrymogènes, *Rapport interne IRCGN*, département ECX, 2007.
- [21] Jagerdeo E., Leibowitz J.N., Schumacher L., Henningsen D.A., Lebeau M., Analysis of trace amount of bank dye and lachrymators from exploding bank devices by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. Sci.*, 2006, 44(2), p. 86.
- [22] Lewis K., Lewis R.J., An assessment of four solvents for the recovery of 2-chlorobenzylidenemalononitrile and capsaicins from "CS" and "Pepper" type lachrymator sprays, and an examination of their persistence on cotton fabric, *J. Forensic Sci.*, 2001, 46(2), p. 352.



B. Frère



G. Bernier



F. Cottin



A. Dalmas



P. Arpino

Bertrand Frère est chef du département Environnement-Incendies-Explosifs (ECX) de l'IRCGN*. **Gilles Bernier, Frédéric Cottin** et **Aline Dalmas** travaillent dans ce même département.

Patrick Arpino est ingénieur ENSCS (Strasbourg), ancien président de la division Chimie analytique de la SCF et membre du comité éditorial de *L'Actualité Chimique***.

* Département Environnement, Incendies et Explosifs (ECX), Institut de Recherche Criminelle de la Gendarmerie Nationale (IRCGN), F-93111, Rosny-sous-Bois.

Courriels : bertrand.frere@gendarmerie.interieur.gouv.fr, gilles.bernier@gendarmerie.interieur.gouv.fr, frederic.cottin@gendarmerie.interieur.gouv.fr, aline.dalmas@gendarmerie.interieur.gouv.fr

** Laboratoire d'Électrochimie, chimie des interfaces et modélisation pour l'énergie, ENSCP, Chimie-ParisTech, UMR 7575 du CNRS, F-75231 Paris Cedex 05.

Courriel : patrick-arpino@chimie-paristech.fr