

Mars 1999

**DOSSIER I.M.C.
ANALYSE ET JUSTICE**

Marc Assuied
Natalie Debouzy
Caroline Defever
Dorothee Kühne
Olivier Rinaldi
Nicolas Saignat
Philippe Tran

Tuteur : M. Di Benedetto

Les premiers laboratoires de Police scientifiques sont apparus pendant la première guerre mondiale. Développés par la police pour lutter contre l'espionnage, ils étaient destinés à mettre en œuvre des nouvelles techniques pour étudier les indices d'un crime. Le second conflit mondial et l'apparition de techniques scientifiques plus pointues a marqué l'essor des méthodes d'analyse des indices et l'utilisation de nouveaux appareils comme le microscope comparateur pour les études balistiques ou le monochromateur infrarouge pour l'étude des falsifications. De nos jours, les laboratoires de police scientifique utilisent les appareils et les techniques les plus sophistiqués pour pratiquer ce que l'on a regroupé aujourd'hui sous le terme « Sciences légales ».

La mission de ces Sciences légales est l'étude scientifique des indices destinés à apporter une preuve matérielle dans les affaires judiciaires. Les laboratoires de Police scientifique utilisent des méthodes d'analyse très poussées appelant des technologies toujours plus modernes et avancées.

Nous étudierons d'abord l'analyse des échantillons non-biologiques, la biologie génétique et les techniques générales mises en oeuvre par les laboratoires de Police scientifique. Ensuite, nous détaillerons les trois domaines d'analyse fondamentaux et les plus courants que constituent les analyses respectives de l'alcoolémie, des drogues et du dopage.

SOMMAIRE

A. MEDECINE LEGALE ET POLICE SCIENTIFIQUE.....	5
I. L'ANALYSE DES ECHANTILLONS NON-BIOLOGIQUES.....	5
I.1. LA NATURE DES ÉCHANTILLONS NON-BIOLOGIQUES.....	5
I.2. LES TECHNIQUES D'ANALYSE.....	6
I.2.1. Les techniques d'observation.....	6
I.2.2. Les techniques de séparation.....	7
I.2.3. Les techniques d'analyse chimique qualitative.....	7
II. BIOLOGIE GÉNÉTIQUE.....	9
II. 1. LES EMPREINTES GÉNÉTIQUES.....	9
II. 2. TOXICOLOGIE MÉDICO-LÉGALE.....	11
III. SCIENCES FORENSIQUES, DESCRIPTION DES TECHNIQUES.....	12
III. 1. ION MOBILITY SPECTROMETRY.....	12
III.1.1. Principe.....	12
III.1.2. Applications en sciences forensiques :.....	13
III. 2. SPECTROSCOPIE RAMAN.....	13
III.2.1. Principe.....	13
III.2.2. Applications en sciences forensiques :.....	14
III. 3. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZ ET SPECTROMÉTRIE DE MASSE.....	15
III. 3. 1. Principe de la chromatographie en phase gaz.....	15
III. 3. 2. Principe de la spectrométrie de masse.....	15
III. 4. MICROSPECTROMÉTRIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER.....	16
B. DOSAGE DE L'ALCOOL.....	17
I. ALCOOLISME : ASPECTS MÉDICO-LÉGAUX.....	17
I.1. Obligation de traitement pour les alcooliques dangereux pour autrui.....	17
I.2. Législation anti-alcoolique routière.....	17
I.3. Procédures de dépistage.....	18
II. MÉTHODES DE DOSAGE D'ALCOOL :.....	19
II. 1. Ethylomètre.....	19
II. 2. Voie enzymatique.....	20
II. 3. La méthode de Cordebard.....	20
II. 4. Chromatographie en phase gazeuse.....	20
III. QUALITÉ ET PRÉCISION.....	22
C. DEPISTAGE DES DROGUES.....	23
I. PRÉSENTATION.....	23
I.1. Situation juridique.....	23
I. 2. Notion de dosage.....	25
I. 3. Choix des échantillons.....	26
I. 4. Analyse des produits stupéfiants.....	27
II. IDENTIFICATION ET DOSAGE DES PRINCIPALES DROGUES.....	27
II. 1. Les amphétaminiques.....	27
II. 2. La cocaïne et ses métabolites, et les opiacés majeurs.....	28
II. 3. Les cannabinoïdes.....	29
D. INSTRUMENTATION ET CONTROLE DU DOPAGE.....	30
I. INTRODUCTION.....	30
I.1. Le dopage en France.....	30
I.2. Définitions.....	30
I.3. Les laboratoires anti-dopage.....	30
I.4. Les contraintes de la lutte anti-dopage.....	31

II. LES SUBSTANCES PROSCRITES.	31
III. TECHNIQUES ANALYTIQUES MISES EN ŒUVRE ET TECHNIQUES DE DOSAGE.	32
II. 1. <i>Introduction.</i>	32
II. 2. <i>Méthodes de dépistage rapide.</i>	33
II. 3. <i>Les analyses de deuxième niveau.</i>	34
IV. RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT.....	35
III. 1. <i>Axes de la recherche anti-dopage.</i>	36
III. 2. <i>Les hormones peptidiques.</i>	36
III. 3. <i>Quels supports d'analyse choisir ?</i>	36
III. 4. <i>De nouveaux produits.</i>	37
<i>Bibliographie :</i>	38
<i>Sites internet :</i>	38

A. MEDECINE LEGALE ET POLICE SCIENTIFIQUE

I. L'ANALYSE DES ECHANTILLONS NON-BIOLOGIQUES

I.1. La nature des échantillons non-biologiques.

Dans la plus pure tradition du Sherlock Holmes inventé par Conan Doyle, les coupables laissent toujours des traces identifiables et analysables par les laboratoires de Police scientifique dont le célèbre détective fut un précurseur imaginaire. Ces traces constituent autant d'indices permettant de constituer des preuves, ou du moins, d'aiguiller les enquêteurs dans leur recherche du coupable.

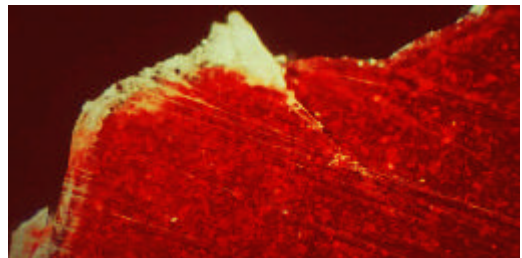
Il peut s'agir de balles perdues ou retrouvées sur le corps d'une victime, de traces de poudre ou de produits chimiques, d'encres, de fausse monnaie métallique, de débris de verre, de métaux, de peintures, de cosmétiques... A chacun de ces type d'échantillons correspond une ou plusieurs méthodes de caractérisation physico-chimique permettant de donner la composition de l'échantillon ou de le comparer avec un échantillon existant afin d'appréhender un suspect. Par exemple, lors d'un accident avec délit de fuite, un éclat de peinture retrouvé sur le capot de la voiture accidentée peut être comparé à la peinture de la voiture du suspect.

Les photos de la figure 1 et 2 donnent des exemples d'échantillons analysés par les laboratoires scientifiques.

Figure 1 : Eclat de verre inséré dans la semelle d'un suspect



Figure 2 : Eclat de peinture



L'identification des résidus de tir est aussi un travail courant des laboratoires. Lorsque la police tente de déterminer si une personne a utilisé une arme à feu, elle essaie d'identifier des produits de la combustion de la poudre d'amorçage, qui peuvent demeurer sur les mains, la face, les cheveux ou les vêtements du tireur. Les laboratoires utilisent aujourd'hui la microscopie électronique à balayage couplée à un microanalyseur X pour localiser et identifier les résidus de tir. L'identification de trois éléments : plomb, baryum, antimoine est déterminante pour identifier la poudre de la charge explosive.

Enfin, on peut aussi faire appel aux laboratoires de Police scientifique en cas d'expertise des oeuvres picturales afin de déterminer si une œuvre d'art est authentique ou s'il s'agit d'une contrefaçon, on fait appel à un examen artistique incombant aux experts d'art et à une étude technique et scientifique des matériaux employés. La spectroscopie Raman, basée sur l'observation des états vibratoires et rotationnels des molécules, permet de détecter et d'identifier des pigments présents en faible concentration dans une peinture. Les spectres obtenus après spectroscopie Raman sont caractéristiques des pigments analysés. Après consultation d'une banque de données, on peut révéler des incompatibilités entre la date supposée de la réalisation de l'œuvre et la période d'utilisation des pigments détectés. L'intérêt de ce type de spectroscopie est qu'il laisse intacte l'œuvre analysée et permet donc une contre-expertise.

I.2. Les techniques d'analyse.

Les techniques utilisées par les laboratoires sont très nombreuses puisqu'il s'agit d'identifier des échantillons divers et de tous types. On peut pourtant distinguer les techniques d'observation qui consistent à comparer deux échantillons pour vérifier la provenance de l'échantillon suspect, les techniques de séparation destinées à mettre en évidence des substances caractéristiques mélangées à d'autres plus communes et les techniques d'analyse chimique qualitative qui donnent la composition exacte de l'échantillon considéré. Bien entendu, toutes ces techniques sont complémentaires, de sorte que les laboratoires de Police scientifiques utilisent des couplages de ces méthodes pour accéder à la vérité.

I.2.1. Les techniques d'observation.

Les techniques d'observation sont les techniques les plus connues et répandues au niveau du grand public. Il s'agit classiquement des expertises balistiques, des analyses de marques d'outils (« toolmarks » en anglais), des comparaisons d'empreintes digitales que le public a pu découvrir dans des séries policières comme Colombo. Ces observations se font principalement grâce à la microscopie optique, à la microscopie électronique à transmission (M.E.T.) et à la microscopie électronique à balayage (M.E.B.). Les figures 3 et 4 donnent un aperçu de ce que peuvent être ces premières investigations.

Figure 3 : Image rehaussée par ordinateur d'une empreinte digitale presque effacée

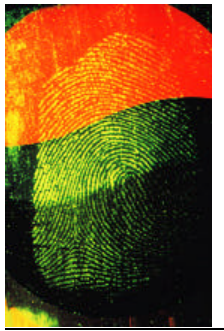
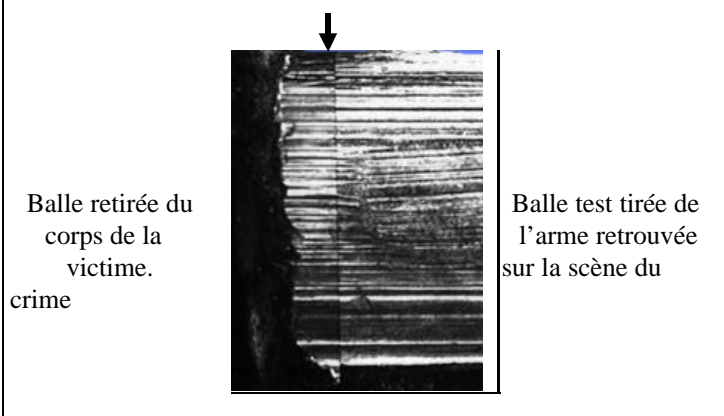


Figure 4 : Comparaison de deux balles



I.2.2. Les techniques de séparation.

Les substances à analyser par le laboratoire sont rarement pures, de sorte qu'il est nécessaire de séparer chacun des éléments les composant pour les étudier plus facilement. Parmi les méthodes de séparation, on peut citer la distillation, basée sur les écarts entre les températures d'ébullition des différents constituants d'un mélange liquide. Nous reparlerons de ce principe pour la détermination du taux d'alcoolémie dans la partie consacrée aux analyses d'échantillons biologiques. L'extraction aux solvants, fondée sur la solubilité différentielle des constituants, permet aussi de séparer, par exemple, certaines matières grasses ou permet d'identifier les liants contenus dans les peintures.

Mais la technique la plus utilisée pour séparer les constituants reste la chromatographie. C'est en effet la méthode la plus moderne et, de plus, elle est à la fois utilisable en solution avec la chromatographie liquide et en milieu gazeux avec la chromatographie en phase gazeuse. La chromatographie sera décrite plus en détails ultérieurement. Pour la décrire rapidement, c'est une méthode fondée sur la mobilité différentielle des constituants d'un mélange se déplaçant dans un support sous l'effet d'un flux liquide ou gazeux. La chromatographie sur couche mince, qui se déroule en phase liquide utilise un milieu de migration tel que du papier ou du gel tandis que la chromatographie en colonnes utilise des tubes (colonnes) remplis d'un milieu séparateur de type granuleux dans lequel se déplacent les substances. On peut ainsi caractériser les colorants contenus dans les cosmétiques si la quantité de produit, comme du rouge à lèvres ou de la poudre de riz, est suffisante. La chromatographie en phase gazeuse est régie par le même principe que son homologue liquide mais la phase mobile dans la colonne est ici un gaz sous pression. On utilise la chromatographie pour analyser les encres, les drogues, les explosifs, les substances toxiques ou les produits incendiaires... En particulier, la chromatographie en phase gazeuse est très utilisée pour séparer les liants contenus dans les peintures, c'est à dire les composés organiques qui donnent aux peintures leur propriétés physiques.

I.2.3. Les techniques d'analyse chimique qualitative

Il s'agit ici de déterminer précisément la composition chimique de l'échantillon à l'aide de différentes et nombreuses techniques dont les plus modernes et les plus utilisées sont la spectrométrie de fluorescence X et la spectrométrie de masse ou leur couplage.

Les méthodes spectrales permettent de faire une analyse qualitative des substances chimiques et d'en déterminer la teneur en fonction de leur masse pour la spectrométrie de masse ou en fonction de l'absorption de l'échantillon aux variations de longueurs d'ondes des radiations émises par la source. Il existe plusieurs techniques de cette spectrométrie moléculaire basée sur les propriétés spectrales des molécules, on les caractérise par la nature de l'émission de la source en fonction de sa longueur d'onde (visible, ultraviolet, infrarouge...).

La spectrométrie de masse donne un diagramme présentant une succession de pics correspondant aux groupes d'ions de même rapport masse/charge après ionisation des molécules à analyser. La spectrométrie moléculaire de fluorescence est bien plus efficace et bien plus utilisée par les laboratoires de Police scientifique. Une source de radiation de longueur d'onde donnée est envoyée sur l'échantillon. Un monochromateur sépare les radiations émises et un récepteur analyse l'émission de l'échantillon sous l'effet de l'excitation après amplification et enregistrement du signal émis.

La spectrométrie dans le visible et l'ultraviolet est utilisée pour mesurer la concentration d'un corps dissous dans un échantillon, d'identifier les liants contenus dans les peintures ou de distinguer des cosmétiques aux teintes très proches comme deux traces de rouge à lèvres de couleur apparemment identiques. La spectrométrie d'absorption infrarouge et la spectrométrie d'émission Raman, utilisant un rayonnement laser, permet aussi d'identifier les composants contenus dans les peintures et vernis, les cosmétiques et les drogues.

Enfin la spectrométrie de fluorescence X, qui utilise les rayons X, permet d'analyser les constituants minéraux des échantillons, les peintures, les verres ou les terres. C'est une des méthodes les plus modernes et les plus utilisées par les laboratoires de Police scientifique. Parmi les outils ultramodernes mis à disposition des chercheurs, les nouveaux appareils de microanalyse par fluorescence X simplifient les opérations et procurent un grand confort d'utilisation. Ils sont surtout beaucoup plus sensibles que toutes les techniques en usage. La fluorescence analyse les rayons X émis par l'échantillon. Parmi les utilisations possibles figure l'identification des peintures; ces dernières contiennent des pigments, qui donnent la couleur, et des éléments de charge spécifiques. Il est possible d'identifier notamment l'arsenic, le baryum, le plomb, l'aluminium, le silicium, le soufre, le titane, le chrome, le fer, le cuivre, le zinc, le strontium ou le zirconium; mieux, on peut déterminer leurs proportions dans une peinture donnée. Il suffit d'un échantillon de 10 micromètres pour obtenir en quelques minutes un spectre interprétable et comparable à un modèle connu. Par exemple, le spectromètre se révèle très utile lorsqu'il s'agit de déterminer avec une assez grande probabilité qu'un fragment de peinture déposé sur un pare-chocs appartient bien à une autre voiture accidentée. Il en va de même pour les fibres textiles. Là, ce sont les substances que le fabricant ajoute aux fibres synthétiques, pour leur donner des propriétés particulières (brillance, résistance, etc.), qui sont analysées. La méthode permet de différencier deux fibres que d'autres techniques n'auraient pas pu discriminer.

Des recherches vont être entreprises pour savoir si ces spectromètres sont en mesure de détecter la pollution minérale des fibres, en d'autres termes, si l'on peut différencier deux jeans

identiques portés dans des conditions diverses ou par des personnes différentes. D'autres recherches sont en cours ou vont être entreprises. Elles touchent notamment aux verres dont l'étude se limitait jusque-là à la détermination de l'indice de réfraction et la densité, les laboratoires vont être en mesure d'analyser exactement les éléments en trace contenus dans le verre. D'autres travaux touchant les résidus d'incendies intentionnels semblent très prometteurs. La plupart des produits qui accélèrent la propagation du feu, tels les solvants ou l'essence, contiennent des métaux, provenant des récipients, que les rayons X excitent de sorte que la Police scientifique pourra bientôt détecter ces traces et ainsi, avancer encore dans sa recherche de la vérité.

II. BIOLOGIE GÉNÉTIQUE

Les sciences forensiques recouvrent l'ensemble des principes scientifiques et des méthodes techniques appliquées à l'investigation criminelle pour prouver l'existence d'un crime et à aider la justice à déterminer l'identité de l'auteur et son mode opératoire. Par définition pluridisciplinaires, les sciences forensiques, encore appelées criminalistiques, utilisent des méthodologies non destructives, afin de pouvoir procéder à une éventuelle contre-expertise.

Nous allons plus particulièrement nous intéresser dans ce chapitre aux méthodes analytiques ou spectroscopiques utilisées par les différents laboratoires de la police scientifique. La France dispose actuellement de quatre laboratoires régionaux implantés à Lille, Lyon, Marseille et Toulouse. La gendarmerie a, quant à elle, mis en place l'institut de recherche criminelle de la gendarmerie (IRCG). Les méthodes qui vont être exposées trouvent de nombreuses applications dans des domaines tels que la lutte contre le trafic des stupéfiants, l'identification d'individus, la simulation ou la reconstitution de délits.

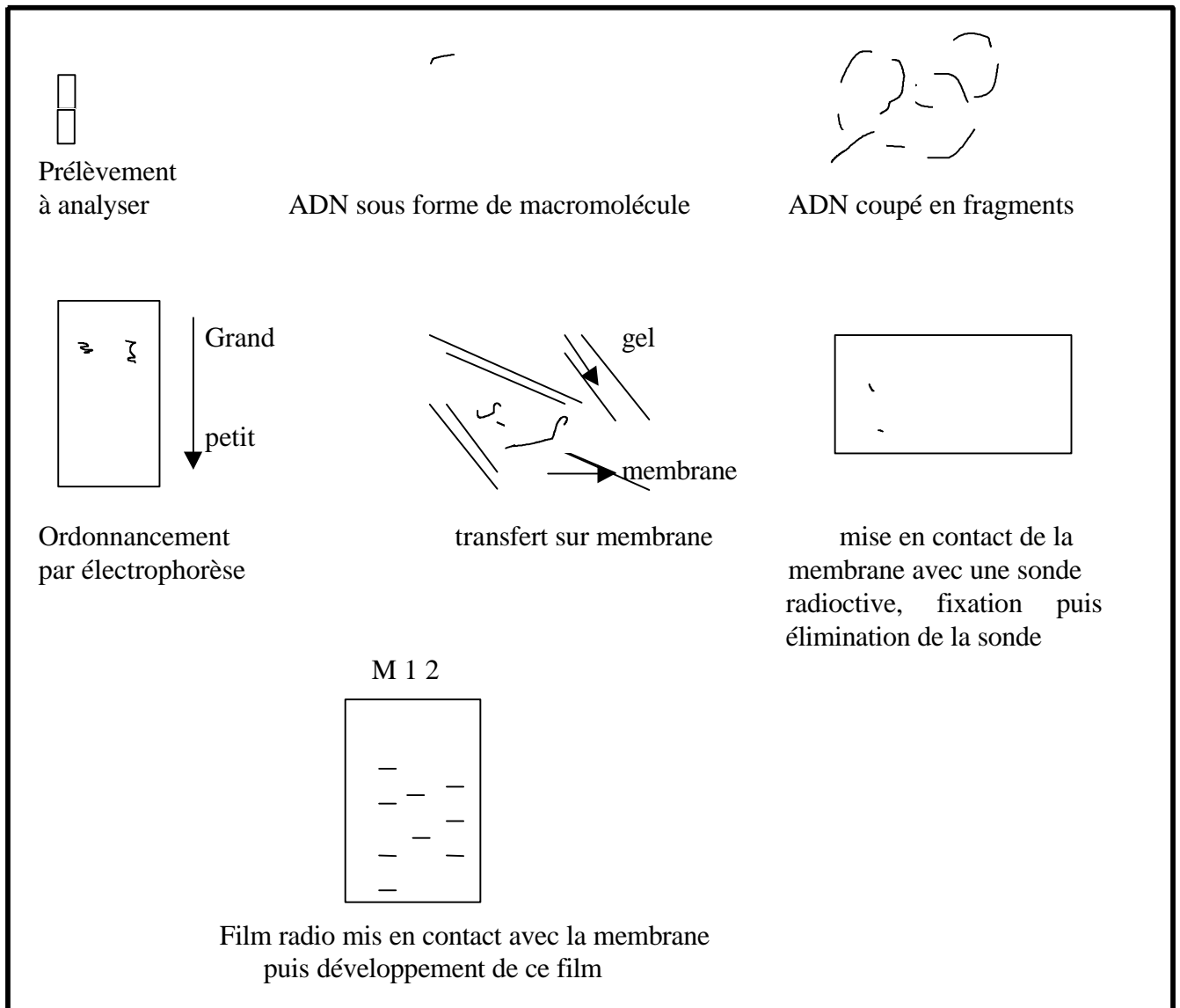
II. 1. Les empreintes génétiques

L'utilisation du typage d'ADN, ou encore empreinte génétique, remonte à 1985 mais les techniques se sont considérablement développées en l'espace de dix ans. Les premières techniques biologiques à avoir été utilisées en criminalistique étaient des techniques de phénotypage (groupe sanguin, rhésus...). Ces techniques immunologiques ne permettaient seulement que l'exclusion relative d'individus, mais elles ne permettaient pas une identification. La technique de Southern, que nous allons détailler, est une des ces techniques qui permettent de visualiser, de mesurer et de comparer les régions variables (locus) qui se trouvent dans l'ADN. Ces régions sont composées d'unités de bases appelées nucléotides, unités qui sont répétées en nombre différent suivant les individus. Ces régions permettent d'identifier chaque individu et sont « lues » au moyen de sondes.

On distingue les sondes multilocus et les sondes unilocus, une sonde étant un ADN de référence se fixant sur les régions variables. Les sondes multilocus reconnaissent une région

variable située sur plusieurs chromosomes alors qu'une sonde unilocus ne reconnaît qu'un locus unique. Le principal inconvénient des sondes multilocus réside dans l'interprétation des profils obtenus. De plus, elles réagissent parfois avec d'autres organismes (bactéries, animaux). Quant aux sondes unilocus, il réside dans son faible pouvoir discriminant, rendant nécessaire l'utilisation de plusieurs sondes unilocus afin de minimiser le risque d'erreur.

La technique de Southern, mise en œuvre lors de l'utilisation de sonde, est schématisée par le schéma suivant :



Toutefois, lorsque la quantité de matériel est trop faible (10 à 20 ng au moins sont nécessaires) ou que l'état de dégradation de l'ADN est avancé, on peut avoir recours à la technique de l'amplification génique (ou PCR), qui repose sur une copie de matériel génétique. Cette technique, qui reproduit un fragment d'ADN en plusieurs copies, se révèle être particulièrement utile mais les résultats obtenus doivent être considérés avec du recul car ils peuvent conduire à de fausses conclusions.

L'obtention du code génétique a permis de résoudre de nombreuses affaires d'agressions sexuelles, d'identification de cadavres, de recherche de paternité. Il permet aussi de comparer des taches de sang, de suivre l'évolution d'une greffe de moelle...

Le typage d'ADN a apporté aussi beaucoup de preuves scientifiques dans de nombreux procès par l'analyse de traces biologiques (sang, salive, peau, cheveux) laissées sur des supports variables (mégots de cigarette, siège de voiture...). Il n'est toutefois pas la panacée car les résultats obtenus avec une telle technique dépendent grandement de la quantité de matériel génétique, de l'état de dégradation de l'ADN, des conditions de dégradation ainsi que de la qualité du laboratoire. De plus, lorsqu'il y a identification entre le sang du suspect et une trace biologique, il faut déterminer de manière statistique le risque d'erreur que le suspect ne soit pas l'agresseur réel. Par exemple, en utilisant une sonde A, la probabilité pour qu'un autre individu présente le même codage génétique est de 1 sur 5000.

En utilisant plusieurs sondes (3 ou 4), la probabilité descend alors de 1 sur quelques millions à 1 sur quelques milliards.

Bien qu'efficace, ces techniques sont lourdes à mettre en œuvre et nécessitent beaucoup de temps (une garde à vue dure 48h). De nouvelles techniques, basées notamment sur le marquage à froid, sont en train d'être améliorées et tendent à palier ces inconvénients.

II. 2. Toxicologie médico-légale

Lorsque la police découvre un cadavre, des prélèvements sont effectués sur le sujet afin de définir les causes du décès mais les techniques doivent être modifiées en fonction de l'état de putréfaction des échantillons. La mission du toxicologue dépasse la simple analyse car l'interprétation des résultats doit être éclairée par une connaissance des réactions susceptibles de modifier l'état d'imprégnation toxique des victimes après la mort.

On distingue classiquement quatre types de toxique :

- les toxiques gazeux, tels que le dioxyde de carbone CO et l'acide cyanhydrique CNH. Le CO se fixe sur l'hémoglobine à la place de l'oxygène pour former la carboxyhémoglobine. Lorsque le rapport des concentrations de carboxyhémoglobine et d'hémoglobine dépasse 0.55, le CO peut être mortel. Différentes méthodes permettent de déterminer la concentration en toxique gazeux. On citera l'examen spectroscopique, basé sur la comparaison entre les bandes d'absorption d'un sang pur et d'un sang contaminé, le dosage du CO par spectrométrie ou par la méthode de Conway basée sur le pouvoir réducteur du toxique. L'ion cyanure peut, quant à lui, bloquer la chaîne respiratoire au niveau cellulaire. On le met en évidence par colorimétrie ou par précipitation.

- Les toxiques volatils, tels que le méthanol et alcool supérieurs, divers hydrocarbures et solvants, des dérivés nitrés, soufrés, phosphorés. La présence de tels toxiques est révélée au moyen de la chromatographie en phase gazeuse conjuguée à la spectrométrie infrarouge ou à la spectrométrie de masse.

-Les toxiques minéraux qui sont les produits chimiques d'origine non organique, correspondant à des sels ou à des complexes d'éléments minéraux. Certains éléments sont mis en évidence par des méthodes colorimétriques ou en utilisant la spectroscopie d'absorption atomique, basée sur l'absorption d'énergie lumineuse émise par une radiation monochromatique de longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser. Pour des éléments à faible concentration, la microscopie électronique à balayage peut s'avérer nécessaire.

- Les toxiques organiques extractibles, tels que les médicaments, les stupéfiants et certains insecticides. Afin de dépister les principales substances présentes dans les liquides biologiques (sang, sérum), on utilise la méthode Emit ST. Diverses techniques de chromatographie peuvent ensuite être mises en oeuvre (chromatographie sur couche mince, chromatographie en phase gazeuse ou en phase liquide) pour arriver à des résultats plus poussés, mais les conditions opératoires doivent être adaptées à chaque toxique.

La toxicologie médico-légale doit modifier ses techniques suivant les cas à étudier. Le développement des techniques analytiques lui a permis et va lui permettre d'élargir encore le champ de ses applications.

III. SCIENCES FORENSIQUES, DESCRIPTION DES TECHNIQUES.

III. 1. Ion Mobility Spectrometry

III.1.1. Principe

Il s'agit d'une méthode de caractérisation et d'identification des substances chimiques par la mesure de leur mobilité à l'état gazeux. Le principe, assez simple, consiste à introduire un échantillon de vapeur à la pression atmosphérique dans un tube directeur soumis à un champ électrique. A l'instar des particules placées dans un champ électrique, les molécules ionisées sont accélérées et l'on peut alors mesurer leur mobilité obtenue par le ratio de la vitesse atteinte sur l'amplitude du champ électrique :

La vitesse de l'ion étant dépendante du libre parcours moyen de celui-ci, l'IMS apparaît donc comme une méthode d'analyse à l'échelle moléculaire.

$$m = \frac{V_{ion}}{E}$$

Les particules ainsi accélérées sont ensuite recueillies sur une plaque détectrice qui enregistre alors un courant d'ions puis génère un signal électrique. On obtient alors le spectre des mobilités par la représentation de l'intensité du courant d'ions en fonction du temps.

En définitive, si des ions de natures différentes sont présents dans l'échantillon considéré, ceux-ci peuvent alors être séparés de par leur différentes mobilités répertoriées dans des bases de données.

III.1.2. Applications en sciences forensiques :

- Déminage :

L'IMS est une méthode adaptée au déminage. En effet, cette technique permet de séparer les composants moléculaires ionisés issus des matériaux servant à la fabrication des explosifs. On arrive ainsi à identifier assez facilement les particules de T.N.T. Toutefois, si cette méthode apparaît rapide et facile à mettre en œuvre (instruments compacts), la sensibilité est assez faible.

- Détection des armes et explosifs :

Des laboratoires de recherches en sciences forensiques ont mis au point des détecteurs utilisables dans les lieux publics à risques (écoles, aéroports, etc....). Les personnes passent au travers d'une porte quelque peu particulière. En effet, un souffle d'air légèrement propulsé sur les gens, est alors collecté puis analysé suivant la technique IMC. La méthode permet alors de reconnaître la signature chimique d'une grande variété de substances utilisées dans le domaine de l'armurerie et des explosifs. Cette nouvelle forme de détection permet de repousser les limites des détecteurs traditionnels basés sur la détection du métal présent dans les armes.

III. 2. Spectroscopie Raman

III.2.1. Principe

La spectroscopie Raman est la mesure de la fréquence et de l'intensité de la lumière diffusée, de manière inélastique, par le matériau que l'on étudie et que l'on expose à une lumière incidente de fréquence connue.

En effet, la diffusion d'une radiation monochromatique par des molécules entraîne l'apparition de radiations de faibles intensités dont les fréquences sont différentes de celle de la radiation incidente. Ces changements de fréquence, liés aux énergies vibratoires et rotationnelles des molécules, sont propres à chaque molécule et donc l'intensité du rayonnement diffusé est caractéristique du matériau. Aussi, l'analyse du spectre Raman d'un échantillon (diagramme représentant l'intensité diffusée en fonction de la fréquence) permet d'identifier très précisément les molécules présentes.

III.2.2. Applications en sciences forensiques :

- Identification des faux diamants :

Depuis quelques années, il existe des bases de données donnant le spectre Raman de chaque pierre précieuse recensée, de telle sorte que par l'analyse du spectre de la pierre on parvienne à déterminer sa composition, son origine et les traitements qu'elle a subis. L'avantage de cette technique est qu'elle est non destructive.

- Reconnaissance d'écriture :

L'utilisation de la spectroscopie Raman permet d'identifier les écritures et donc de confondre les faussaires. En effet, cette technique va permettre d'analyser la composition chimique de l'encre et ainsi fournir des informations précieuses sur la date d'écriture. Deux écritures différant par la date seront immédiatement détectées, aussi sera-t-il possible d'identifier des chèques signés plusieurs jours après avoir été remplis. Cette technique est donc fréquemment utilisée en cas de doute par les experts.

III. 3. Chromatographie en phase gaz et spectrométrie de masse

III. 3. 1. Principe de la chromatographie en phase gaz

La technique est basée sur la solubilité et donc la mobilité de certaines espèces chimiques dans des phases dites stationnaires.

Considérons alors un échantillon de matière (appelé matrice) prélevé sur le lieu d'un incendie dont on soupçonne l'origine criminelle. Dans ce genre de situation les substances les plus recherchées par les analystes criminels sont les accélérateurs d'incendies, dont la composition chimique reste uniforme après évaporation, et que l'on peut classer assez aisément par le nombre de carbone présents dans la séquence chimique ainsi que par les composants dominants.

Cet échantillon va alors être mis dans une colonne de décantation au milieu d'une phase, connue pour être stationnaire par rapport aux espèces que l'on espère trouver. Les composants de la phase dite mobile (matrice) vont alors migrer à travers la phase stationnaire pour atteindre le haut de la colonne de décantation. La finalité de la manipulation est de séparer les différentes substances et d'obtenir temps de rétention des espèces présentes dans la matrice (temps pour atteindre la sortie de la colonne) ainsi que la quantité de ces substances ayant atteint le sommet.

On peut ensuite comparer les chromatogrammes obtenus (quantité en fonction du temps) à des chromatogrammes témoins. On arrive ainsi à déterminer la présence éventuelle de substances accélérantes.

Souvent cette méthode est complétée par l'utilisation de la technique dite de spectrométrie de masse.

III. 3. 2. Principe de la spectrométrie de masse

« Après ionisation sous vide élevé, cette technique renseigne sur la présence et l'abondance relative, ordonnée par masses croissantes, de chacun des éléments : atomes, radicaux, molécules, constitutifs du corps analysé ». Les informations obtenues constituent le spectre de masse, qui s'apparente à une véritable empreinte digitale de la structure moléculaire considérée. Une comparaison à des banques de spectres permet alors d'identifier la structure considérée.

La combinaison des deux méthodes est donc un outils puissant d'identification des substances puisque la chromatographie en phase gaz permet la séparation des substances et

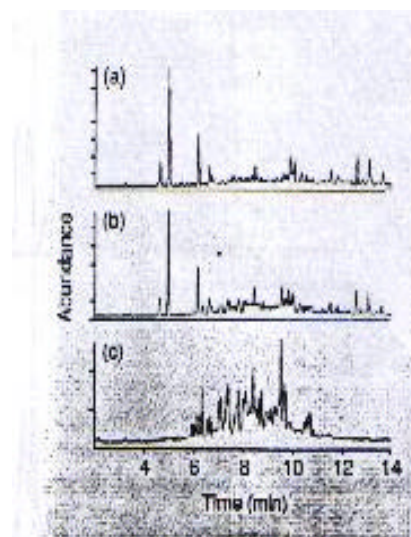


Figure 2. Chromatograms of accelerants buried in the matrix.
(a) Matrix (charred carpet, carpet padding, and curtain material), (b) weak simulated arson sample prepared by spiking the matrix with 80% evaporated gasoline, and (c) standard of 80% evaporated gasoline.

qu'ensuite l'utilisation d'un spectromètre de masse permet d'identifier la substance avec précision en fonction de sa masse.

III. 4. Microspectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

Cette technique mesure l'absorption d'un échantillon soumis à une radiation incidente infrarouge. L'absorption correspond aux différents modes de vibration/rotation des atomes autour des liaisons qui les unissent à l'intérieur d'une molécule organique.

Le spectre obtenu (intensité absorbée en fonction de la longueur d'onde) dépendant ainsi des groupes fonctionnels présents, constitue donc une empreinte digitale propre au composé considéré.

Le spectre obtenu est traité par le principe de la transformée de Fourier de façon à obtenir des spectres de haute résolution.

Les principaux avantages de cette méthode sont sa simplicité, sa sensibilité et sa sélectivité.

Les principales applications en sciences forensiques sont :

- L'analyse de fibres textiles synthétiques :

Les fibres textiles représentent l'une des traces les plus facilement transférables et sont donc présentes en tant qu'indices dans la plupart des affaires criminelles (agressions sexuelles, accidents de la route, cambriolages...). Le spectre obtenu par l'analyse de la fibre est ensuite comparé à une base de données.

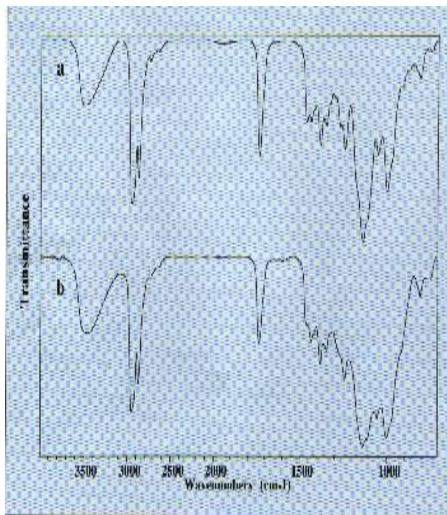


Fig 3. Comparaison des spectres IR d'une résine PVB (polyvinyle-butylol) provenant du verre laminé de la vitrine d'une bijouterie cambriolée (a), et d'un écal de pistolet découvert sur le disque diamanté d'une tronçonneuse suspecte (b).

- Analyse de peintures :

Le contact physique entre deux objets peints entraîne un échange réciproque de peinture. Leur analyse comparative permet d'établir des liens probants. Les cas les plus souvent rencontrés sont les accidents de la route ou les cambriolages (contact entre le cadre d'une fenêtre et un outil par exemple).

- Analyse de polymères, de stupéfiants

Nous verrons de manière détaillée l'analyse des stupéfiants dans la partie IV.

B. DOSAGE DE L'ALCOOL.

I. Alcoolisme : Aspects médico-légaux

La lutte contre l'alcoolisme est traitée dans le livre III du Code de la Santé Publique (lutte contre les fléaux sociaux). Il convient de rappeler le rôle majeur ou le rôle associé à l'alcool, dans la survenue des accidents routiers et des actes criminels et délictuels. D'un point de vue législatif, nous traiterons la loi de 1954 concernant les alcooliques dangereux, la loi de l'alcoolisme routier.

I.1. Obligation de traitement pour les alcooliques dangereux pour autrui.

L'Etat coordonne la prévention et le traitement de l'alcoolisme, les dépenses occasionnées sont à la charge de l'Etat.

Le **signalement** se fait par les autorités administratives, judiciaires ou sanitaires à l'occasion de poursuites judiciaires, ou sur certificat d'un médecin du service public décrivant les symptômes, et le danger.

L'autorité sanitaire saisie du cas, fait procéder à une **enquête sociale**, portant sur la vie familiale, professionnelle et sociale de l'intéressé et un expert désigné réalise un **examen médical**.

I.2. Législation anti-alcoolique routière.

- taux 0,5 g/l à 0,8 g/l, décret du 29 août 1995 (passible d'une contravention avec amende 900 Francs et retrait de 3 points du permis de conduire).
- au-delà de 0,8 g/l, loi du 12 juillet 1978.

"Toute personne qui aura conduit un véhicule alors qu'elle se trouvait, même en l'absence de tous signes d'ivresse manifeste, sous l'emprise d'un état alcoolique caractérisé par la présence dans le sang d'un taux d'alcool 0,8 g/100 ou par la présence dans l'air expiré d'un taux d'alcool pur égal ou supérieur à 0,4 milligramme par litre sera punie d'un emprisonnement d'un mois à un an et d'une amende de 5000 à 10 000 francs ou de l'une de ces deux peines seulement".

Ces vérifications sont obligatoires dans tous les cas de crime, délit ou accidents suivis de mort. Lors d'infraction au code de la route, lors de contrôles systématiques ordonnés par le Procureur, le lieu et la date sont précisés par le parquet.

I.3. Procédures de dépistage.

On distingue tout d'abord:

- l'**Alcootest** : marque Draeger (changement de couleur)
- l'**Ethylotest** : électrode spécifique à l'alcool = Méthode de dépistage et non d'analyse.

Si l'une ou l'autre des deux techniques est positive, une confirmation s'impose. Pour cela, deux possibilités existent :

- **L'éthylomètre** : Le suspect d'alcoolisme soufflera dans un appareil sophistiqué (Spectrométrie infra-rouge) spécifique et précis contrôlé par le service des mesures. Mais un examen réalisé par des non-médecins sans examen clinique préalable, avec aucune possibilité de contre expertise possible.
- **La prise de sang** : réalisation d'un examen clinique et du prélèvement sanguin par un médecin sur réquisition. Le matériel est fourni par les autorités de police ou de gendarmerie.

L'autorité requérante peut assister aux prélèvements. 15 cc sont prélevés et répartis en 2 flacons. La procédure comporte 3 fiches :

- fiche A : examen fait par les policiers ou les gendarmes,
- fiche B : examen clinique fait par le médecin réalisant le prélèvement,
- fiche C : résultat de l'alcoolémie réalisée par l'expert.

Ces flacons sont confiés à un biologiste expert ou au laboratoire de l'hôpital faisant partie du service public.

Il existe seulement 2 méthodes officielles :

- **Méthode de CORDEBARD**
- **Méthode Chromatographie Gazeuse**

La **méthode enzymatique** n'est pas valable car il y a possibilité de faux positif.

La réglementation des instruments de mesure de la concentration d'alcool dans le sang ou dans l'air expiré est publié dans le *Journal Officiel* de la République Française. Voici quelques extraits de l'édition du 7 janvier 1986:

Art. 1^{er} : *sont assujettis au contrôle de l'Etat, [...] les instruments qui mesurent la concentration d'alcool par analyse de l'air alvéolaire expiré, dénommés ci-après éthylomètres, ... les éthylomètres peuvent mesurer outre la concentration d'alcool éthylique, la concentration d'autres alcools, notamment d'alcool méthylique ou isopropylique.*

Art. 4. : *le contrôle prévu à l'article 1^{er} comprend:*

- 1) *L'approbation du modèle des instruments et du manuel d'utilisation par le ministère chargé de l'industrie;*
- 2) *La vérification primitive des instruments neufs ou réparés;*
- 3) *Des vérifications périodiques.*

L'Etat « contrôle » donc les technologies de dépistage de l'alcoolémie, aussi bien sur le plan de leur construction que de leur vérification et de leur utilisation.

II. Méthodes de dosage d'alcool :

II. 1. Ethylomètre

Divers types d'éthylomètres sont adaptés à des usages bien définis. La société Seres fabrique plusieurs matériels, parmi lesquels :

L'éthylomètre 679T, homologué et « scellé » par le Ministère de l'Industrie, apporte la preuve de la conduite en état d'ivresse au même titre que l'analyse sanguine.

L'alcoodose 2, un éthylotest électronique homologué par le Ministère de la Santé, est destiné au dépistage de la conduite en état d'ivresse par les forces de l'ordre. Il remplace peu à peu le « ballon ».

L'alcoobar est un éthylotest à usage collectif, mis à la disposition du public dans certains lieux (discothèques, bars,...)

Ces appareils requièrent pourtant une unique technologie : ils sont tous basés sur la spectrométrie infrarouge.

Principe général de la mesure.

Les analyseurs sont basés sur l'absorption d'une radiation infrarouge spécifique par la molécule d'alcool éthylique. La longueur d'onde choisie (autour de 9,4 microns) est caractéristique de la liaison -OH, les mesures ne sont donc pas sensibles aux gaz interférents potentiels. La quantité de lumière absorbée est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$\text{Log}(I/I_0) = -K.C.L$$

Avec I_0 = intensité de lumière reçue par le détecteur en l'absence d'alcool dans le trajet optique.

I = intensité de lumière reçue par le détecteur en présence d'alcool sur le trajet optique.

L = trajet optique.

K = coefficient d'extinction moléculaire, constante physique de l'alcool éthylique.

C = concentration d'alcool éthylique dans la cuve à gaz.

La valeur I_0 est maintenue constante et ajustée automatiquement avant chaque mesure. La valeur de I ne dépend que de C , concentration en alcool (le trajet optique étant toujours le même).

L'avantage majeur de cette technique réside dans le fait qu'en effectuant une mesure en valeur absolue, on supprime la nécessité d'utiliser un étalon. Notons également l'élimination de la dérive due à l'électronique, à l'encrassement de l'optique, ou au vieillissement de la source.

Notons tout de même que cette présentation est des plus simplistes, et provient d'une brochure « commerciale ». Elle constitue une bonne introduction.

Les trois appareils utilisent les mêmes types de composants optiques, de tailles différentes. Nous étudierons la qualité de la mesure et la précision donnée par ces appareils dans une troisième partie.

II. 2. Voie enzymatique.

Cette méthode, contrairement aux deux autres, n'est pas officiellement reconnue. Quand la mesure de l'éthanol sanguin n'est pas effectuée dans un cadre médico-légal, la méthode enzymatique est d'usage courant dans les laboratoires hospitaliers, notamment ceux qui, n'étant pas spécialisés en pharmacologie-toxicologie, ne sont pas équipés en chromatographie gazeuse. (cf. II. 3.)

Une mesure automatisée directe sur plasma est alors préférée à une méthode manuelle après déprotéinisation dans le but de répondre rapidement à la demande tant le jour que la nuit.

II. 3. La méthode de Cordebard.

Cette méthode chimique est un dosage de l'alcool par son pouvoir réducteur. Les réactions de Nicloux et Cordebard utilisent du bichromate à chaud ou à froid en milieu acide. Le bichromate est oxydé par de l'acide nitrique. Pour le dosage, on met du bichromate en excès, en milieu acide ; une partie est consommée par l'alcool, le reste est dosé.

Ce dosage n'est pas très précis, pour des doses d'alcool de 0,5 g, il y a 10 % d'erreur.

II. 4. Chromatographie en phase gazeuse.

Utilisée depuis 1986, la chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode d'analyse par séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle permet l'analyse de mélanges complexes. L'appareil utilisé est le chromatographe. Il sépare les constituants de l'échantillon et mesure la quantité des produits ainsi séparés. Enfin, une qualité essentielle de la CPG moderne réside dans la possibilité d'opérer sur de très petites quantités d'échantillon, de l'ordre du milligramme, et généralement inférieures.

II. 4.1. Principe général.

La technique la plus fréquemment utilisée dans l'analyse d'alcool dans le sang, est la Chromatographie en Phase Gazeuse à Espace de Tête Statique (*Headspace*). Cette méthode permet d'analyser les constituants volatils d'un échantillon contenant également des produits qu'il n'est pas souhaitable d'introduire sur la colonne (eau, sang...). Cela concerne ici la matrice sang.

L'échantillon est placé dans une bouteille en verre thermostatée, afin que s'établisse un équilibre entre la concentration des composés volatils dans la phase gazeuse et la phase liquide. Une partie de la phase gazeuse est prélevée et injectée dans le chromatographe. On détermine ainsi la composition de la phase gazeuse, d'où l'on déduit la concentration des composés volatils dans la phase liquide par un étalonnage préalable.

La méthode d'espace de tête est donc une méthode de détermination indirecte de la concentration de produits en phase liquide ou gazeuse. Le coefficient de partage dépend de la matrice qui n'est pas toujours connue ni reproductible d'un échantillon à l'autre. Le choix de la méthode d'étalonnage dépend de la nature de l'échantillon. Dans le cas d'un mélange hétérogène, contenant des solides et des liquides, comme l'alcool dans le sang, on opte pour un étalonnage direct. Dans ce cas, la matrice de l'échantillon est connue, constante et disponible à l'état pur, c'est à dire sans les produits volatils recherchés. Des mélanges étalons contenant différentes concentrations des produits à doser sont préparés avec la même matrice que celle des échantillons. Les mélanges étalons et les échantillons sont analysés selon la même procédure et les concentrations sont calculées par simple comparaison des aires des pics du chromatogramme.

II. 4.2. Les appareils de mesure.

Les méthodes d'espace de tête présentent un grand intérêt, et de nombreux constructeurs, tels Perkin Elmer, proposent des appareils permettant de les automatiser.

Aujourd'hui, les constructeurs de matériels chromatographiques en phase gaz ont pour la plupart disparu du marché mondial, ou ont fusionné avec d'autres sociétés plus ou moins spécialisées dans ce domaine. Il en reste néanmoins un certain nombre pour l'ensemble des matériels chromatographiques de laboratoire, de process ou portatifs. Parmi les plus connus, on peut citer Helwett-Packard (US), Perkin Elmer (US), Varian (US), ou Shimadzu (J), en ce qui concerne les matériels de laboratoire, Dany (I), Siemens (D), pour les appareils de laboratoire et industriels en ligne, et ABB (S), Foxboro (US), Hatmann & Braun (D), pour les appareils industriels.

Chromatographes en phase gazeuse de laboratoire.

Comme nous l'avons déjà vu dans la partie décrivant les techniques, cet appareil est en général réservé à l'étude et l'élaboration des méthodes analytiques dans les laboratoires de recherches plutôt qu'au stricte contrôle routinier. La présence du microprocesseur introduit une convivialité et facilite l'utilisation ainsi que les réglages. Il est par ailleurs adaptable aux exigences de la nature des échantillons à analyser. Un grand choix de colonnes, d'injecteurs et de détecteurs est proposé à l'opérateur, permettant ainsi un changement aisé de configuration.

Le microprocesseur constitue le système de réglage et de contrôle du chromatographe. Les méthodes analytiques peuvent être mémorisées par l'appareil, et rappelées à tout moment.

Des accessoires complètent l'équipement des chromatographes comme les dégazeurs « Head Space »...

Chromatographes de terrain.

Nous avons constaté (partie I.) qu'une analyse impromptue sur site devenait de plus en plus nécessaire, un prélèvement suivi d'une analyse en laboratoire n'étant pas toujours la meilleure méthode de mesure. Les constructeurs ont donc été amenés à fabriquer des appareils portatifs et autonomes. Certes miniaturisés, ces appareils présentent tout de même les mêmes modules que les chromatographes de laboratoire. Leur autonomie est fonction de la réserve de gaz vecteur et de la capacité des batteries.

La chromatographie est donc fréquemment utilisée pour la mesure du taux d'alcoolémie dans le sang. Ce n'est pourtant pas sa seule utilité. Les chromatographes sont aussi utilisés pour mesurer la pollution.

De nombreux appareils servent à différentes échelles à mesurer l'alcool présent dans le sang. Mais, les seuils autorisés sont imposés par l'Etat. Comment l'Etat contrôle-t-il ces appareils de mesure ? Quelle importance est accordée à la précision ?

III. Qualité et précision.

En ce qui concerne les éthylomètres, leur précision et l'erreur maximale tolérée sont fixées par des décrets ministériels. Ainsi, dans le *Journal Officiel* du 7 Janvier 19886, l'article 3 du décret n° 85-1519 mentionne :

« L'erreur maximale tolérée sur la mesure de la concentration d'alcool éthylique, en plus ou en moins sur les instruments de service est de :

- *0,032 mg/L, pour toute concentration inférieure à 0,40 mg/L ;*
- *8 centièmes, en valeur relative, pour toute concentration supérieure ou égale à 0,40 mg/L et inférieure à 1 mg/L ;*
- *15 centièmes, en valeur relative, pour toute concentration supérieure ou égale à 1 mg/L et inférieure à 2 mg/L ;*
- *30 centièmes, en valeur relative, pour toute concentration supérieure ou égale à 2 mg/L. »*

A titre indicatif, la société Seres, mentionnée précédemment, propose des appareils pour lesquels la précision est de 0,01 mg/L

Malgré la multiplication des éthylomètres et la généralisation de leur utilisation, les dosages d'alcool dans le sang ont encore de beaux jours devant eux. Concernant l'évaluation de l'imprégnation alcoolique des conducteurs, la méthode chimique de Cordebard (distillation) et la CPG restent les techniques officielles. Ayant constaté la grande diversité des méthodes employées et la fréquence d'utilisation de méthodes enzymatiques non officielles, la Société Française de Toxicologie Analytique (SFTA) s'est préoccupée de promouvoir la bonne qualité des analyses toxicologiques et depuis 1996, elle propose à ses adhérents un contrôle externe pour l'alcoolémie. Ce contrôle est géré par la commission Assurance de Qualité en collaboration avec un spécialiste finlandais Labquality pour la préparation des échantillons (avec trois taux différents d'alcool éthylique et dont un contient aussi d'autres alcools) et le traitement statistique des résultats. Les trois méthodes (CPG, chimique et enzymatique) ont été utilisées pour le dosage de l'alcool, mais seuls deux laboratoires travaillent encore avec la méthode chimique. En deux ans, l'utilisation de la CPG a fait un bond de 38% et le nombre d'utilisateurs de la méthode enzymatique baisse lentement. Sur les dernières années, les écarts-

types et les coefficients de variation ont diminué pour la CPG mais pas pour les méthodes enzymatiques. Néanmoins, les laboratoires devront fournir un effort supplémentaire pour parvenir à une précision suffisante dans le cadre de la médecine légale (résultats obtenus par CPG devraient être dans la fourchette : moyenne +/- 5%).

L'élimination peut en première approximation être représentée par une droite de pente 0,08 g/l/h à 0,25 g/l/h (valeur moyenne 0,15 g/l/h) Cette approximation permet une évaluation prudente a posteriori d'une imprégnation alcoolique au moment des faits. De même, elle permet une prévision de la durée nécessaire pour revenir à une alcoolémie nulle ou raisonnable.

A titre indicatif, nous rappelons ici les taux d'alcool présents dans quelques boissons.

Bière	4 à 5°	250mL	9,8g
		330mL	13g
Vin	12°	100mL	9,5g
Apéritif	18 à 24°	50mL	8g
Whisky Cognac Anis	40°	50mL	15g

Dans le commerce, dans un verre contenant 80 à 150g de liquide on peut estimer approximativement qu'il contiendra 10g d'alcool. Chez soi, il faut majorer la quantité d'alcool contenu dans le verre.

C. DEPISTAGE DES DROGUES.

I. Présentation

I.1. Situation juridique

En vertu de l'article L-628 du Code de la Santé Publique, tout usage de drogue est interdit, et par conséquent répréhensible. Par ailleurs, il n'est pas question de toxicomanie, mais seulement d'usage de stupéfiants, sans distinction entre les drogues douces et dures, ni entre l'usage régulier et occasionnel. Toute personne qui enfreint la loi, commet un délit et s'expose à des sanctions allant jusqu'à un an de prison et/ou une amende de 500 à 25.000 Francs.

La loi du 31 décembre 1970 offre cependant la possibilité de prévenir les poursuites judiciaires grâce à l'injonction thérapeutique. Si l'utilisateur peut présenter un certificat médical, dans lequel il apparaît qu'il s'est soumis à une cure de désintoxication par exemple depuis l'infraction, le procureur ne peut pas procéder aux poursuites judiciaires (sauf éventuellement en cas de récidive). Enfin, il existe encore la possibilité pour le procureur de classer l'affaire, sur la base du principe d'opportunité des poursuites.

La circulaire du 12 mai 1987 introduit un nouveau critère; il n'est plus fait de distinction entre les sortes de drogues, mais entre les usagers ("usager occasionnel" et "usager d'habitude"). Lorsqu'il est constaté que "l'utilisateur occasionnel" est bien intégré socialement (logement, travail, famille, etc.), il est alors recommandé au parquet de se contenter d'un avertissement. La situation est différente lorsqu'il s'agit d'un "usager d'habitude" (quelqu'un qui présente des signes d'intoxication, reconnaît se livrer régulièrement à l'usage de drogue, ou quelqu'un qui a déjà été arrêté pour des faits analogues). La circulaire recommande au procureur de préférer l'injonction thérapeutique, sauf dans les cas qu'il juge inévitables. Si l'utilisateur ne donne pas son accord à l'injonction thérapeutique, il y a alors lieu d'envisager des poursuites pénales.

Le Nouveau Code Pénal, entré en vigueur le 1 mars 1994, comprend les dispositions suivantes :

- Le fait de diriger ou d'organiser un groupement ayant pour objet la production, la fabrication, l'importation, l'exportation, le transport, la détention, l'offre, la cession, l'acquisition ou l'emploi illicite de stupéfiants est passible de la réclusion criminelle à perpétuité et/ou de 50.000.000 Francs d'amende (art. 222-34).
- La production ou la fabrication illicite de stupéfiants est passible de vingt ans de réclusion criminelle et/ou de 50.000.000 Francs d'amende (222-35, premier alinéa). Ces faits sont passibles de trente ans de réclusion criminelle lorsqu'ils sont commis en bande organisée (art. 222.35, deuxième alinéa).
- L'importation ou l'exportation illicite de stupéfiants est passible de dix ans d'emprisonnement et/ou de 50.000.000 Francs d'amende (art. 22-36, premier alinéa). Ces faits sont passibles de trente ans de réclusion criminelle lorsqu'ils sont commis en bande organisée (art. 222-36, deuxième alinéa).
- Le transport, la détention, l'offre, la cession, l'acquisition, l'incitation à l'usage de stupéfiants, par tout moyen, est passible de dix ans d'emprisonnement et/ou de 50.000.000 Francs d'amende (NCP, art. 222-37).
- Le blanchiment de l'argent de la drogue est passible de dix ans d'emprisonnement et/ou 1.000.000 Francs d'amende (art 222-38).
- L'offre ou la cession de stupéfiants à une personne en vue de sa consommation personnelle est passible de cinq ans d'emprisonnement et/ou de 500.000 francs d'amende (art. 222- 39, premier alinéa). La peine d'emprisonnement est aggravée à dix ans lorsque les stupéfiants sont offerts ou cédés à des mineurs ou dans des centres d'enseignement ou d'éducation, ou dans des locaux de l'administration (art. 222-39, deuxième alinéa).

I. 2. Notion de dosage

C'est essentiellement à cause des accidents de la route provoqués par des conducteurs dans un état « euphorique », que le dosage de drogues dans le sang est venu compléter les traditionnels éthylotests.

Bien sûr, on ne peut pas mesurer l'état actuel des facultés des consommateurs, mais les prises de sang et les tests d'urine permettent de dépister une utilisation antérieure de substances comme la cocaïne ou la marijuana. Dans le cas de quelques drogues, la sensation d'euphorie ressentie par l'utilisateur ne correspond pas à la concentration de drogue dans son sang. Par exemple, l'état d'euphorie que procure la cocaïne est atteint après le plafonnement de la concentration de drogue dans le sang. Contrairement à l'alcool, certaines drogues demeurent dans la circulation sanguine longtemps après le moment de leur utilisation. La marijuana, d'ailleurs, peut être détectée plusieurs semaines après l'usage initial.

Par conséquent, la présence de drogue dans le flux sanguin ne signifie pas que la personne testée se trouve sous l'influence d'une drogue. Un test positif n'indique pas le moment de l'utilisation, ni la quantité ou la forme de drogue consommée.

Trois méthodes sont couramment utilisées pour le dépistage des drogues dans l'urine ou le sang.

L'*immuno-essai* désigne l'une des principales méthodes de dépistage fréquemment employée avec les échantillons d'urine. Il permet de détecter la présence d'une catégorie de drogues (par exemple, les opiacés), mais ne parvient pas à identifier une drogue précise dans cette catégorie (comme l'héroïne).

Ce test comporte parfois des erreurs d'interprétation. Par exemple, l'ibuprofène, un médicament anti-inflammatoire et analgésique en vente libre, peut donner un test faussement positif et indiquer la présence de cannabis dans l'organisme.

L'*immuno-essai* est la méthode de dépistage la moins précise, il est donc primordial de faire suivre le test initial d'analyses plus perfectionnées en laboratoire.

La *chromatographie* : elle peut être effectuée au moyen de papier, de gaz ou de fluides, et permet d'identifier les aspects caractéristiques de drogues distinctes. L'avantage de cette méthode est la possibilité de déceler la présence d'un vaste éventail de drogues à la fois. Son principal inconvénient est qu'elle nécessite des instruments coûteux et un analyste de laboratoire très expérimenté.

La troisième méthode combine la *chromatographie en phase gazeuse* et la *spectrométrie de masse*. Cette technique consiste à bombarder d'électrons un échantillon afin d'obtenir une « empreinte » d'une drogue précise. Cette combinaison est considérée comme la « crème » des méthodes de dépistage en raison de son efficacité et de sa précision, elle est la plus utilisée.

Les laboratoires procèdent de la manière suivante :

- Différents tests de précipitation ou de coloration (test du Marquis pour l'héroïne, test de Thiocyanate de cobalt pour la cocaïne, test de Duquesnois pour le cannabis) permettent de déterminer de manière rapide mais non précise à quel type de drogue le produit saisi appartient.

- En utilisant les dosages par chromatographie sur couche mince ainsi qu'un spectromètre infrarouge, le type de drogue est déterminé, la plupart des produits recherchés étant identifiés et dosés.

- On identifie ensuite les sucres et les polyols par chromatographie en phase gazeuse, mais après acétylation de la poudre.

- La spectrographie de masse permet de mettre en évidence certains produits encore incertains et d'obtenir le profil des impuretés des héroïnes et des cocaïnes. Un couplage des deux techniques précédentes permet d'estimer les pourcentages respectifs des constituants de l'échantillon analysé.

- Des tests destinés à définir la couleur sont aussi utilisés.

I. 3. Choix des échantillons

Selon le type de consommation, et les moyens techniques dont on dispose, plusieurs échantillons biologiques peuvent être utilisés pour le dosage dans le cas de personnes vivantes :

Echantillon biologique	Durée de détection des drogues	Informations	Remarques
Sang	< 1 jour environ	Evaluation de la toxicité, des effets sur le comportement, les performances (ex capacité à conduire un véhicule)	Le sang veineux doit être prélevé rapidement à la périphérie, homogénéisé et refroidi, puis transféré immédiatement au laboratoire.
Urine	< 2-4 jours environ	Dépistage des drogues et des médicaments	Min. 20 ml, l'urine est à conserver au froid.
Cheveux	Entre 3 jours et 6 mois	Consommation chronique	Voir chapitre suivant.
Salive	< 1 jour environ	Concentration proche du plasma	
Sueur	< 1 jour environ	Dépistage des drogues et médicament	En développement (recherche).

Les cheveux comme échantillons d'analyse permettent d'obtenir une information à long terme (plusieurs semaines à plusieurs mois) sur la consommation ou l'exposition d'un individu à des xénobiotiques (les analyses urinaires ont une durée de détection de 2 à 4 jours environ).

Ces deux techniques sont complémentaires, l'urine est le prélèvement de choix pour établir une consommation récente et les cheveux une consommation répétée ou chronique.

Dans le cas de contrôles routiers, tous les échantillons présumés positifs doivent être confirmés par une seconde méthode. Dans la pratique, seule la GC/MS présente suffisamment de spécificité et de sensibilité pour être retenue.

De plus, les cheveux permettent une évaluation de la sévérité de l'imprégnation (faible, moyen ou grand consommateur). Ainsi, par analyse segmentaire (découpage d'une mèche en segments de 2 cm) il est possible d'établir le profil de la consommation de substances stupéfiants, médicamenteuses ou toxiques et de suivre son évolution (constante, en diminution, en augmentation).

En mai 1993, à Washington, sous l'égide du National Institute of Standards and Technologies, un groupe restreint d'experts a proposé que l'on fixe le seuil de positivité pour une consommation d'héroïne ou de cocaïne, de 6-monoacétylmorphine ou de cocaïne à 1 ng/mg

I. 4. Analyse des produits stupéfiants

Les produits stupéfiants peuvent se présenter sous plusieurs formes, les plus couramment analysées sont :

- les poudres (par ex. héroïne, cocaïne...)
- les liquides (par ex. liquide contenu dans une seringue, bouteille suspecte...)
- les comprimés, gélules, pastilles de nature inconnue (par ex. comprimés d'ecstasy)
- les plantes (détermination de la teneur en THC)

Les objectifs des analyses de poudre sont:

- rechercher les produits stupéfiants
- identifier toutes les substances pharmacologiquement actives
- déterminer la concentration des produits stupéfiants
- identifier les adjuvants ou les adultérants (par ex. caféine et paracétamol pour l'héroïne, lidocaïne pour la cocaïne)
- identifier les produits de coupage ou diluants utilisés (sucres, mannitol, amidon...)
- obtenir des données statistiques sur l'évolution de la composition des poudres
- comparer l'échantillon analysé aux autres poudres dont les données analytiques sont enregistrées dans notre base de données

II. Identification et dosage des principales drogues

II. 1. Les amphétaminiques

Il s'agit de l'amphétamine (AM), de la méthamphétamine (MA), de la méthylènedioxyamphétamine (MDA), de la méthylènedioxyméthamphétamine (MDMA) et de la méthylènedioxyéthylamphétamine (MDEA).

Le dosage se fait dans le sang total par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). On peut utiliser par exemple un chromatographe HP 5890 série II couplé à un spectromètre de masse HP MSD 5972. L'ensemble est piloté par un micro-ordinateur qui sert à l'acquisition, à l'enregistrement et au traitement des données chromatographiques et spectrométriques.

Le principe général est le suivant : après extraction, les amphétamines sont dérivées, puis l'extrait est purifié par lavages successifs. Ensuite elles passent par une étape de séparation puis d'ionisation. Remarque : l'extraction (liquide-liquide) passe par une étape d'évaporation, opération délicate pour des molécules aussi volatiles que ces amphétamines.

Les limites de détection sont de 0.5 à 8 ng/mL selon les composés; la limite de quantification est de 10 ng/mL à l'exception de la MA (20 ng/mL) et de la MDA (50 ng/mL). Il n'y a pas d'interférences de la part des principales autres amines sympathomimétiques (éphédrine, pseudo-éphédrine,...).

II. 2. La cocaïne et ses métabolites, et les opiacés majeurs

Il s'agit de la cocaïne et de ses métabolites : méthylecgonine et benzoylecgonine ainsi que des opiacés majeurs: codéine, morphine et 6-acétylmorphine.

Le dosage se fait dans le sang total, la séparation chromatographique et la détection sont réalisées sur le couplage Chromatographie en Phase Gazeuse - Spectométrie de Masse (GC/MS). Deux techniques extractives différentes peuvent être envisagées. La première est obtenue sur la base d'une extraction liquide-liquide tandis que la seconde utilise l'Extraction en Phase Solide (EPS).

Le chromatographe en phase gazeuse peut être un HP 5890 séries II. L'*extraction liquide-liquide* comporte une manipulation longue et fastidieuse. Elle présente des rendements d'extraction plus faible qu'en phase solide car on ne peut pas recueillir l'intégralité de la phase à retraiter lors de chaque étape. La méthylecgonine est en revanche mieux extraite qu'en phase solide. En outre, elle offre une qualité chromatographique inégalée, on doit donc la choisir lorsque l'on a affaire à un sang putréfié ou tout autre matrice très complexe.

L'*EPS* est une méthode beaucoup plus rapide et efficace, et permet d'obtenir un dosage de meilleure précision sur la benzoylecgonine et la morphine. L'extrait d'une pureté intermédiaire entre une simple extraction liquide-liquide et la triple extraction proposée, est cependant très satisfaisant pour des prélèvements de sang total tels que ceux réalisés dans le cadre de contrôles routiers.

II. 3. Les cannabinoïdes

Le produit à doser est le delta 9-tétrahydrocannabinol (THC), principe psychoactif extrait des plants femelles de Cannabis. Hormis l'alcool et le tabac, le Cannabis est la drogue la plus largement consommée au monde. Trois formes sont disponibles sur le marché avec des concentrations en THC très variables: l'herbe (0,2 -10 %), la résine (5 - 20 %) et l'huile(40 - 80 %). Le THC n'est pas un alcaloïde, puisque la molécule ne contient pas d'atome d'azote.

Dans le cadre des réflexions sur la dépénalisation, les effets pharmacologiques du THC sont largement discutés, mais il semble qu'une seule cigarette soit capable de modifier la vigilance d'un sujet pendant 24 heures. Plusieurs études, tant en France qu'à l'étranger ont montré la prévalence du THC chez les conducteurs impliqués dans des accidents de la route.

Ici encore, c'est une méthode de chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse qui sera utilisée pour l'identification et la quantification du delta9-THC et de son métabolite principal l'acide 11-nor delta 9 THC-COOH dans le sang total. Les limites de quantification sont respectivement de 1.0 et 0,5 ng/ml pour le THC et le THC-COOH.

D. INSTRUMENTATION ET CONTROLE DU DOPAGE.

Fléau du sport moderne, le dopage représente une menace pour la santé publique et porte atteinte à l'éthique sportive. La plupart des institutions sportives nationales et internationales édite des règlements fixant le cadre et les modalités de la lutte contre le dopage à l'intérieur même du mouvement sportif.

I. Introduction.

I.1. Le dopage en France.

Dès 1965, la France définit clairement sa position vis à vis du dopage en adoptant le 1er juin une loi tendant à la répression de l'usage des stimulants à l'occasion des compétitions sportives.

Le 28 juin 1989, une nouvelle loi relative à la prévention et à la répression de l'usage des produits dopants lors des compétitions et manifestations sportives est votée. Ce texte définit un ensemble de moyens juridiques adaptés aux différentes formes d'actions de prévention, d'éducation et de répression. Aucune sanction pénale n'est prévue à l'encontre d'athlètes convaincus de dopage. En revanche, tous ceux qui favorisent le dopage : prescripteurs, pourvoyeurs ou incitateurs sont passibles de peines correctionnelles.

I.2. Définitions.

Dans le premier article, la loi donne une définition du dopage :

" Il est interdit à toute personne d'utiliser, au cours des compétitions ou manifestations sportives organisées ou agréées par des fédérations sportives ou en vue d'y participer, les substances et procédés modifiant artificiellement les capacités ou masquant l'emploi de substances, ou de procédés ayant cette propriété. Ceux-ci sont déterminés par arrêté conjoint des ministres chargés des sports et de la santé. "

Le Comité international olympique (CIO) entend par dopage tout usage volontaire ou involontaire de substances appartenant aux classes interdites ainsi que tout recours aux méthodes défendues selon la liste en vigueur.

I.3. Les laboratoires anti-dopage.

En France, seul le laboratoire national de dépistage du dopage, créé en 1965, est accrédité pour réaliser l'analyse des prélèvements dans le cadre de la lutte anti-dopage chez les sportifs. Ce laboratoire a pour mission de mettre au point des techniques analytiques adaptées à la détection des substances dopantes, quelle que soit leur concentration, présentes dans les

différents milieux biologiques. Par ailleurs, ce laboratoire doit aussi effectuer des recherches biomédicales afin de compléter certaines connaissances de base sur les transformations que subissent certains produits (stéroïdes anabolisant) dans l'organisme.

Rechercher dans un échantillon (urinaire) ponctuel, de faible volume, la présence éventuelle de l'un des 300 principes actifs proscrit ou de leur métabolites et ce, quelle que soit leur concentration, sans aucun diagnostic chimique permettant d'orienter les recherches vers l'une ou l'autre catégorie de substances, nécessite un procédé extrêmement précis, tant au point de vue de la préparation de l'échantillon que de la méthodologie mise en œuvre et de l'interprétation des résultats.

Une activité permanente de recherche et développement est donc nécessaire pour mettre au point et améliorer les méthodes de détection.

I.4. Les contraintes de la lutte anti-dopage.

Les réglementations nationales et internationales en vigueur définissent les impératifs de fonctionnement des laboratoires spécialisés dans la détection des substances dopantes. Ils disposent des techniques analytiques imposées par les organismes internationaux, fonctionnent toute l'année, 24 heures sur 24. Ces laboratoires doivent être en mesure de détecter la totalité des substances proscrites et de les identifier formellement, directement ou par l'intermédiaire de leurs métabolites caractéristiques. Enfin, ils doivent être capables de traiter chaque jour un nombre important d'échantillons, de fournir rapidement les résultats et de garantir l'absolue confidentialité des résultats analytiques obtenus.

II. Les substances proscrites.

La liste des substances et procédés proscrits, publiée conjointement par les ministres de la santé et des sports, énumère environ 500 principes actifs présentant un risque démontré ou potentiel, à court, moyen ou long terme, et de nature à modifier la performance sportive.

De façon très schématique, on peut actuellement classer les principes actifs en six grandes catégories :

- Les stimulants ou excitants ;
- Les anabolisants stéroïdiens ou non ;
- Les narcotiques et analgésiques ;
- Les bêta-bloquants ;
- Les diurétiques et produits masquants ;
- Les hormones peptidiques.

Tous les dopants naturels ou de synthèse (les 5 premiers) ont comme caractéristiques physico-chimiques communes des poids moléculaires assez bas (inférieurs à 500) qui permettent leur détection par des méthodes analytiques usuelles type couplage chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC-MS).

Les hormones peptidiques se distinguent des précédentes par des poids moléculaires nettement plus élevés, ce qui rend plus difficile leur caractérisation. De plus, elles sont présentes dans l'organisme à de très bas niveaux de concentration, très variables d'un individu à

l'autre, et sont considérablement modifiées par des paramètres comme l'effort, le stress ou la fatigue.

L'alcool, la marijuana, les anesthésiques locaux, les corticostéroïdes et certains bêta-bloquants sont soumis à des restrictions particulières.

Plusieurs méthodes de dopage sont aussi prohibées. Il s'agit des transfusions de sang, de globules rouges et de dérivés du sang, ainsi que les manipulations chimiques, physico-chimiques et pharmacologiques qui peuvent altérer l'intégrité et la validité des échantillons d'urine.

Complément sur les différentes catégories de substances :

Classes des produits actifs	Exemples de substances	Effets
Excitants, stimulants	Aphétamines, cocaïne	Effet euphorisant, amélioration des performances, retardent l'apparition de la fatigue
Anabolisants matériels ou synthétiques	Nandrolone, testotérone	accroissement de la masse et de la force musculaire
Narcotiques et analgésiques	Dextromoramide, propoxyphène, morphine	Ils calment la douleur et ont un effet euphorisant.
Bêta-bloquants	Pindolol, Acébutol, Propanolol	Amélioration de la concentration, ralentissement de la fréquence des pulsations cardiaques
Diurétiques et produits masquants	Acide éthacrinique, Fursémide, Cancérone	Augmentent le débit urinaire, diminution du poids, dilution de l'urine rendant difficile la détection d'autres substances
Hormones peptidiques	Hormone de croissance humaine (HGH), hormone de croissance (GH), érythropoïétine (EPO)	EPO : augmente l'oxygénation musculaire et la quantité de globules rouges dans le sang

Les stéroïdes anabolisants sont les plus utilisés (62% des cas positifs), suivis par les stimulants (24%) et les diurétiques (4%). L'incidence des hormones peptidiques est faible.

III. Techniques analytiques mises en œuvre et techniques de dosage.

II. 1. Introduction.

Imposées ou choisies, les techniques analytiques employées sont pratiquement les mêmes dans tous les laboratoires actuellement accrédités au niveau international.

Un premier stade analytique de dépistage rapide (screening) met en œuvre des méthodes **immunologiques ou radio-immunologiques**, des méthodes séparatives de type **chromatographie en phase gazeuse (GC) et en phase liquide (HPLC)** et des techniques de couplage de type **chromatographie-spectrométrie de masse (GC-MS, HPLC-MS)**, ou **chromatographie-détection à émission atomique (GC-AED)**.

Il est primordial à ce stade que soit recherchée la sensibilité de détection maximale pour éviter que des échantillons soient déclarés faussement négatifs.

Ce premier niveau analytique doit permettre de trier les échantillons afin de sélectionner rapidement ceux qui contiennent des substances proscrites ou plus généralement, ceux qui présentent des profils anormaux.

Le deuxième stade analytique consisterait à identifier formellement les constituants (proscrits ou non) détectés lors du premier stade, à rechercher les différents métabolites éventuellement présents, à déterminer les concentrations et à tenter de définir aussi précisément que possible le produit initialement utilisé en recherchant dans ce dernier la présence d'autres principes actifs ou excipients caractéristiques. A ce stade, différentes techniques de couplage chromatographiques liquides ou gazeuses avec la spectrométrie de masse sont utilisées.

II. 2. Méthodes de dépistage rapide.

Les techniques analytiques utilisées lors de cette première approche sont pratiquement imposées par les contraintes propres aux contrôles anti-dopage :

- Volume de l'échantillon d'urine limité ;
- Recherche systématique sur tous les échantillons de l'ensemble des substances prohibées ;
- Détection des produits proscrits à chaque niveau de concentration
- Nécessité d'obtention rapide des résultats.

Toutes les méthodes citées précédemment sont mises en œuvre afin de pouvoir analyser sans procédures de purification préalables des matrices biologiques complexes.

Les différentes procédures analytiques de tri et de dépistage concernent soit des classes rapides de substances dont les composants présentent des structures chimiques voisines, soit des groupes de produits dont la détection et la caractérisation nécessitent la formation de dérivés d'un certain type.

- **Les produits stimulants.**

Cette classe de substances hétérogènes contient une centaine de principes actifs (dérivés de l'amphétamine, cocaïne et dérivés métaboliques, mésocarb...). Ils sont tous analysables en GC sur colonnes capillaires de 25 m, en programmation de température et avec une détection sélective sur des détecteurs thermoïoniques. Ces substances sont caractérisées par leurs temps de rétention relatifs à l'étalon interne employé (diphénylamine).

Ce type d'analyse permet la détection d'autres substances proscrites (narcotiques, analgésiques, anesthésiques locaux...).

- **Les narcotiques, analgésiques et bêta-bloquants.**

Les échantillons sont préalablement traités. Après hydrolyse enzymatique et formation de dérivés trifluoroacétiques, il est possible de détecter les substances (codéine, morphine, héroïne...). Elles sont identifiées par analyse GC-MS sur colonnes capillaires de 25 m avec programmation de température et acquisition du mode fragmentograpique sur trois ions par produits recherchés. Le nombre important de substances à détecter par ce type d'analyses nécessite deux programmes d'acquisition.

- **Les anabolisants et les bêta-agonistes.**

Cette classe de substances est la plus complexe, elle regroupe les hormones naturelles, les stéroïdes anabolisants de synthèse et des bêta-agonistes (nandrolone, testostérone). Au niveau des analyses rapides, en plus de l'identification des xénobiotiques dont la détection n'est possible que par l'intermédiaire des métabolites caractéristiques, une estimation quantitative des hormones naturelles est effectuée pour déterminer le profil stéroïdien de l'échantillon et le comparer aux profils normaux.

Les analyses sont effectuées en couplage CG-MS en mode fragmentographique sur un ion pour la quantification des hormones dosées, et trois ions caractéristiques pour la recherche des bêta-agonistes et des métabolites principaux des substances xénobiotiques.

- **Les diurétiques et les produits masquants.**

Plus limités en nombre, ces produits (spironolactone, acétozolamide) sont recherchés en couplage GC-MS (trois ions caractéristiques par produits) après hydrolyse acide, extraction à divers pH et méthylation.

Schéma de traitement des échantillons pour le screening des diurétiques et des produits masquants :

Prise d'essai → ajustement pH 1.5 → hydrolyse acide → extraction au diéthyléther → évaporation à sec → reprise à l'acétone → méthylation → évaporation à sec → reprise à l'acétone.

- **Produits recherché par les méthodes immunologiques.**

Certaines substances (ou groupes de substances) sont recherchées par une méthode immunologique pour gagner en sensibilité ou parce que leur détection est difficile à inclure dans les méthodes précédentes. Les opiacés, le cannabis, la cocaïne et les sédatifs sont systématiquement recherchés par ces procédés. Hormis une centrifugation, il n'y a aucune préparation préalable de l'échantillon.

II. 3. Les analyses de deuxième niveau.

A l'issue des analyses de screening, environ 10% des échantillons feront l'objet d'examens de deuxième niveau.

- **Echantillons contenant des substances inconnues.**

Seul un petit nombre d'échantillons contiennent des substances non répertoriées. En effet, l'accumulation des données au cours du temps permet de localiser dans chacune des procédures précédentes une certaine quantité de substances non dopantes.

L'identification de ces produits inconnus (souvent d'origine médicamenteuse) permet, outre l'élargissement de la banque de données, de découvrir de nouvelles substances en cours d'essai chez les athlètes.

Par comparaison des données obtenues avec des échantillons témoins (blancs), on arrive à identifier les produits inconnus. L'examen des substances étudiées se fait par couplage GC-MS.

- **Echantillons contenant des substances prosrites.**

- Les échantillons sont de nouveau analysés suivant la procédure de confirmation suivante :

- Préparation simultanée d'un témoin blanc urinaire, de l'échantillon suspect et de références biologiques ou synthétiques ;
- Procédure de screening dans cet ordre ;
- Deuxième série d'analyses sur un système GC-MS différent pour compléter et confirmer la première série et contrôler la précision ;
- Comparaison des diagrammes ;
- Calcul des temps de rétention relatifs à l'étalon interne ;
- Détermination des abondances relatives des ions caractéristiques.

- **Echantillons présentant des profils stéroïdiens anormaux.**

L'étude des profils stéroïdiens est systématique car certaines substances dopantes peuvent modifier des paramètres biologiques et par conséquent les profils urinaires hormonaux.

Des examens complémentaires sont réalisés pour doser par des méthodes immunologiques divers paramètres biologiques et quantifier en GC-MS des hormones. Ces dosages concernent actuellement 12 constituants parmi lesquels la testostérone et l'épitéstostérone. Ils sont effectués selon les procédures de screening des anabolisants décrites précédemment et en référence avec une table de calibrage comprenant trois niveaux de concentration par substance dosée.

Les dossiers analytiques relatifs aux échantillons considérés comme anormaux sont transmis à la Commission nationale de lutte contre le dopage. Des examens médicaux complémentaires sont effectués sur les athlètes concernés afin de déterminer si les anomalies biologiques concernées sont d'origines pathologiques ou non.

IV. Recherche et développement.

La loi française de 1989 oblige à mener des recherches sur les effets des produits dopants et à réaliser un suivi biologique des sportifs de haut niveau. La recherche prend donc maintenant une dimension médicale et biologique en plus de son aspect toxicologique.

Le développement considérable des activités de recherche est dû à l'utilisation de plus en plus fréquente d'hormones présentes dans l'organisme. Ces substances sont parfois difficiles à détecter dans les conditions où sont réalisés les contrôles anti-dopage. Les techniques employées devraient être à même de déterminer ce qui provient des sécrétions endogènes et ce qui peut provenir d'un apport extérieur.

III. 1. Axes de la recherche anti-dopage.

Les principaux axes de la recherche anti-dopage traditionnellement appliqués demeurent :

- L'amélioration constante des techniques de détection (accroître les sensibilités, automatiser les procédures, simplifier les protocoles.) : au cours de ces dernières années, les évolutions les plus marquantes, outre le domaine de l'informatique, concernent le développement des méthodes immunologiques et la robotique de laboratoire.
- La connaissance du métabolisme de nouvelles substances xénobiotiques susceptibles d'avoir des effets dopants : les laboratoires s'efforcent de prendre de l'avance en mettant à l'étude certains nouveaux produits dont les effets, principaux ou secondaires, permettent de prévoir à terme leur utilisation comme dopant.
- L'étude cinétique de l'élimination de ces produits dans les conditions particulières d'effort physique intense.

III. 2. Les hormones peptidiques.

L'utilisation de ces hormones est devenue une préoccupation majeure des responsables de la lutte anti-dopage dans le monde. Parmi ces substances, on trouve principalement l'EPO et l'hormone de croissance. Ces substances ont la réputation de ne pouvoir être décelées et sont donc rarement décelées dans les laboratoires.

Les hormones peptidiques de synthèse qui peuvent être utilisées actuellement sont soit identiques, soit très voisines des hormones naturelle du point de vue chimique. Leur distinction physico-chimique s'avère impossible. Elles sont dosées par des méthodes immunologiques, mais il faudrait pouvoir se référer à des normes quantitatives pour être capable de caractériser un apport exogène de telles substances.

III. 3. Quels supports d'analyse choisir ?

Contrairement à une idée reçue, les analyses d'urine comme les analyses de sang classiques permettent de détecter des concentrations anormalement élevées d'hormones de croissance ou d'Epo. Mais, Selon le Dr Garnier, responsable des contrôles antidopage au ministère de la Jeunesse et des Sports : " Détecter de l'hormone de croissance ou de l'Epo dans l'urine d'un individu ne revient pas à dire qu'il a pris de l'hormone de croissance ou de l'Epo. Il faut définir un seuil de normalité pour pouvoir dire qu'au-dessus de ce seuil l'individu est dopé.

" Or, jusqu'à présent, les experts ont été incapables de fixer ce seuil car les taux d'hormones varient d'un individu à l'autre. Impossible de savoir si les excès d'hormones trouvés sont naturels ou pas. Les tricheurs peuvent donc dormir tranquilles. Par ailleurs, il estime que " la prise de sang n'est pas une solution miracle au problème du dopage " car " les substances recherchées restent de façon encore plus transitoire dans le sang que dans l'urine. Pour l'Epo, par exemple, c'est 24 heures dans le sang, 48 heures dans l'urine. "

On pourrait aussi utiliser la salive ou les cheveux, en faisant toutefois la part entre le théorique envisageable et ce qui peut être raisonnablement mis en œuvre avec de réelles chances de succès. Actuellement, il est possible de trouver sans difficultés, les traces de consommation chroniques de stupéfiants (opiacées, cocaïne, amphétamines.).

III. 4. De nouveaux produits.

Si les dopeurs ont déjà trouvé une alternative à l'Epo, celle-ci doit répondre à trois exigences : être aussi efficace que l'Epo, ne pas augmenter le nombre de globules rouges, être indétectable par les contrôles habituels. Deux types de substances répondent à ces critères. La première famille est celle des hémoglobines semi-synthétiques, à base d'hémoglobine humaine ou animale. L'hémoglobine est la protéine qui transporte l'oxygène dans les hématies (globules rouges). Les hémoglobines de synthèse pourraient augmenter le taux d'hémoglobine, mais pas l'hématocrite. Elles ne seraient donc pas décelées par les nouveaux tests de l'UCI.

La seconde famille est celle des perfluorocarbures (PFC). Ces substances synthétiques associant fluor et carbone sont d'excellents transporteurs des gaz du sang. Les perfluorocarbures n'augmentent ni l'hémoglobine ni l'hématocrite. Pour les déceler dans le sang, il faut donc les rechercher de manière spécifique.

Des hématologues confirment que de tels produits permettent, chez des athlètes en bonne santé, d'augmenter l'oxygénation des tissus, pour un risque très faible. Selon l'un d'eux, " Ces produits ne sont pas encore disponibles sur le marché, mais des sportifs s'en procurent et se les injectent déjà. "

Le dopage et le contrôle anti-dopage sont des disciplines en pleine expansion. Le contrôle demande une connaissance scientifique de pointe du point de vue technologique. Une collaboration multidisciplinaire s'avère nécessaire pour mener à bien ce projet.

Bibliographie :

- Sciences légales et Police Scientifique, J.L. Clément, Masson 1997
- Analytical Chemistry, vol 62, N° 23 December 1990
- Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1991
- Optoelectronics World, November 1998
- Analyse industrielle, tome II, Michel Cerr, Tec et Doc
- OLE, décembre 1998
- Optoelectronics World, Novembre 1998
- Analytical chemistry News & features, Septembre 1, 1996
- Analyse industrielle, tome II, Michel Cerr, Tec et Doc
- Analisis magazine, 1993, v 21, n°5
- Manuel Pratique de la Chromatographie en Phase Gazeuse, J. TRANCHANT ;
- Analyse industrielle I, (chap. 2.4) M. CERR.
- JP Lafarge, JM Delobelle, I Pinard, JP Saligot, X Witz, D Bailloux, C Tréguier, Le dopage et sa réglementation, Analisis Magazine, Edition Science Elsevier, 1994, V22, M8 à M25.
- MF Grenier-Loustalot, Le dopage des sportifs, L'actualité chimique, novembre-décembre 1998, N° 11-12, p 3-8.

Sites internet :

- http://www.chemistry.mnsu.edu/~research/ion_mobility
- <http://www.ionpro.com/>
- <http://www.eecs.wsu.edu/~cwu/>
- <http://www.zianet.com/erg/>
- <http://life.nthu.edu.tw/~lslpc/LS6521/Spectroscopy/raman.htm>
- <http://www-personal.umich.edu:80/~jshaver/virtual/explain.html>
- <http://www.optoelectronics-world.com>
- <http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/chrom/chrom1.htm>
- <http://courses.che.umn.edu/97fscn5312-1f/chrom2.htm>
- <http://www.nercdg.org/brettellabstract.htm>
- <http://www.wco.com/~surfsci/gcms.html>
- <http://www.ozemail.com.au/~tcforen/>
- <http://www.mhv.net/~dfriedman/arson/welcome.html>
- <http://hamers.chem.wisc.edu/FTIR.html>
- <http://www.wco.com/~surfsci/ftir.html>
- <http://www.nicolet.com/Applications.html>
- <http://www.emse.fr/ECOLE/FRENCH/SPIN/instrum/sam96/index.htm>
- <http://www.chez.com/nethorizon/dopage/Accsa.htm>
- <http://www.prevention.ch/dopageetesvousaucourant.htm>