

Détermination expérimentale des émissions gazeuses de trois espèces végétales potentiellement impliquées dans les feux de forêt accélérés

Léo COURTY^a, Khaled CHETEHOUNA^b, Laurent LEMÉE^c, Jean-Pierre GARO^a et Carlos FERNANDEZ-PELLO^d

a. Institut P', UPR 3346 CNRS, ENSMA, Université de Poitiers, 1 Avenue Clément Ader, Téléport 2, BP 40109, 86961 Futuroscope-Chasseneuil, France

b. ENSI de Bourges, Laboratoire PRISME UPRES EA 4229, 88 Boulevard Lahitolle, 18020 Bourges, France

c. Université de Poitiers, IC2MP, UMR CNRS 7285, 4 Rue M. Brunet, 86022 Poitiers Cedex, France

d. Department of Mechanical Engineering, University of California, Berkeley, CA 94720, Etats-Unis

Résumé :

La plupart des espèces végétales impliquées dans les feux de forêt produisent et émettent des composés organiques volatils (COV). Ces gaz ont des limites inférieures d'inflammabilité de l'ordre de 1 % volumique dans l'air et sont donc fortement inflammables. Les modèles physiques de propagation des feux de forêt n'intègrent pas jusqu'à présent la combustion de ces composés et l'objectif de cette étude est de fournir des données expérimentales afin d'améliorer ces modèles pour mieux prévoir et contrôler les incendies. L'accent est mis sur un phénomène particulièrement dangereux, les feux de forêts accélérés. Il a en effet été noté dans la littérature que sous certaines conditions (de topographie, d'humidité, etc.) les feux de forêt peuvent se comporter de manière surprenante, passant soudainement d'un comportement (vitesse de propagation et énergie dégagée) modéré à un comportement « explosif ». Une hypothèse qualifiée de thermochimique a été proposée pour expliquer ces phénomènes : les COV émis par les plantes pourraient s'accumuler près du sol en concentration suffisante pour former un prémélange inflammable avec l'air et ainsi entraîner l'accélération du feu. Il existe dans la littérature des données sur les émissions gazeuses des végétaux à température ambiante mais très peu sur les émissions en fonction de la température. Trois espèces typiques des régions méditerranéennes sont étudiées entre 343 et 453 K : *Thymus vulgaris*, *Rosmarinus officinalis* et *Pinus pinea*. Les émissions sont étudiées à l'aide d'un pyrolyseur flash relié à un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse. Les résultats sont discutés et comparés à ceux de la littérature à température ambiante.

Abstract :

Most of the vegetal species involved in forest fires produce and emit volatile organic compounds (VOCs). These gases have lower flammability limits on the order of 1 % vol. in air and are therefore very flammable. Physical forest fires propagation models do not take yet into account the combustion of these compounds and the aim of this study is to give experimental data in order to improve these models. Forest fires could therefore be better foreseen and controlled. A very dangerous phenomenon is emphasized, it is named accelerating forest fire. Indeed, it has been reported in the literature that under certain conditions (topography, humidity, etc) wildland fires can behave in a surprising way, changing suddenly from moderate rate of spread and energy released to an explosive behavior. A thermochemical hypothesis has been proposed to explain these phenomena: VOCs emitted by plants could accumulate near the ground and lead to the fire acceleration. One can find in the literature data on the VOCs emissions from vegetal species at ambient temperature but very few concerning these emissions as functions of temperature. Three typical species of the Mediterranean region are investigated in this study between 343 and 453 K: *Thymus vulgaris*, *Rosmarinus officinalis* and *Pinus pinea*. Emissions are studied using a flash pyrolysis apparatus linked to a gas chromatograph coupled to a mass spectrometer. Results are discussed and compared to those of literature at ambient temperature.

Mots clefs : feux de forêt accélérés, émission de COV, α -pinène, limonène, thymol

1 Introduction

La végétation est le moteur de la combustion dans les feux de forêts et sa caractérisation est importante afin de modéliser finement la propagation des feux. Avant la température de pyrolyse, de nombreux composés organiques (COV) sont émis par la plupart des espèces végétales. Ces COV sont principalement des monoterpènes (composés de formule brute $C_{10}H_{16}$) et des sesquiterpènes ($C_{15}H_{24}$), et ils sont des limites inférieures d'inflammabilité très basses, inférieures à 1 % volumique dans l'air [1]. Ils sont pour cette raison beaucoup plus inflammables que les produits « typiques » de pyrolyse, tels CO et CH_4 , et doivent être pris en compte pour une bonne caractérisation de la végétation. On peut trouver dans la littérature de nombreuses études sur les émissions de COV de différentes espèces végétales à température ambiante. En effet, Owen et al. [2] ont étudié les émissions de 40 espèces méditerranéennes et ont identifié 32 composés. Ormeño et al. [3] ont travaillé sur les émissions de trois plantes typiques des régions méditerranéennes pour des conditions atmosphériques. Nous pouvons également noter l'étude de Macchioni et al. [4] sur les émissions gazeuses des aiguilles, branches et pommes de pin de l'espèce *Pinus pinea* à température ambiante. Ces auteurs ont identifié le limonène (monoterpène) comme étant le composé principalement émis par ces trois parties de la plante. La littérature manque de données sur les émissions de COV par les plantes en fonction de la température, ce qui est essentiel pour les modèles physiques de feux de forêt en raison du fait que des quantités importantes de gaz sont dégagées pour des températures supérieures à la température ambiante. Notons néanmoins les études de Chetehouna et al. [5] et de Barboni et al. [6] sur respectivement les émissions de *Rosmarinus officinalis* dans une enceinte chauffée et sur celles de *Pinus laricio*, *Pinus pinaster* et *Cistus monspeliensis* en utilisant un désorbeur thermique automatique. D'autres études ont été recensées par Courty [7]. *Thymus vulgaris*, *Rosmarinus officinalis* et *Pinus pinea* sont trois espèces végétales typiques du Bassin Méditerranéen, correspondant à différentes hauteurs du couvert végétal. La caractérisation des COV émis par ces espèces sera donc intéressante pour mieux comprendre le comportement des feux de forêts. Pour ce faire, **un dispositif expérimental constitué d'un pyrolyseur flash** relié à un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse a été utilisé. Ce dispositif expérimental est présenté dans la deuxième section. La troisième section est dévolue à la présentation des résultats ainsi qu'à leur discussion, le présent article se termine ensuite par une conclusion.

2 Dispositif et protocole expérimentaux

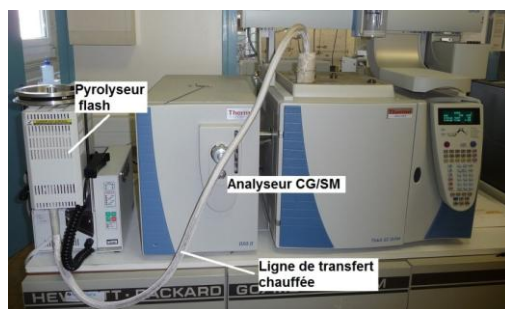
La technique expérimentale utilisée repose sur l'utilisation d'un appareil de pyrolyse flash. Un tel appareil permet en effet d'assurer une grande reproductibilité des résultats et de travailler sur de très larges gammes de température. Il assure aussi un contrôle fin de la température et permet de réguler la montée en température jusqu'à des rampes extrêmement élevées : jusqu'à 5 K/ms. L'appareil utilisé est un CDS Pyroprobe 5150, il est relié à un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (CG/SM) Trace Ultra GC-Thermo DSQ II. Précisons ici que la technique de pyrolyse flash a été largement utilisée dans la littérature pour caractériser thermiquement divers matériaux. Un échantillon d'aiguilles, d'une masse variant entre 2 et 4 mg selon les espèces végétales, est placé dans un tube en quartz de 40 millimètres de hauteur et 2 millimètres de diamètre interne. Le tube est ensuite introduit dans le filament de platine du pyrolyseur. Ce filament est chauffé par résistance, très rapidement, selon un gradient déterminé, jusqu'à la température désirée. Cette température est maintenue pendant le laps de temps voulu. L'hélium, utilisé comme gaz vecteur, permet de transporter les COV produits par la pyrolyse vers le CG/SM. La figure 1 illustre le dispositif expérimental. La gamme de température utilisée s'étend de 343 K à 453 K, de manière à étudier les émissions de COV avant la pyrolyse des tissus végétaux (Granström [8]). Chaque expérience est réalisée trois fois et les différents paramètres sont fixés aux valeurs optimales suivantes (Courty [7]) : chaque échantillon est maintenu 30 secondes à la température désirée et le gradient de montée en température est fixé à 5000 K par seconde.

3 Résultats et discussions

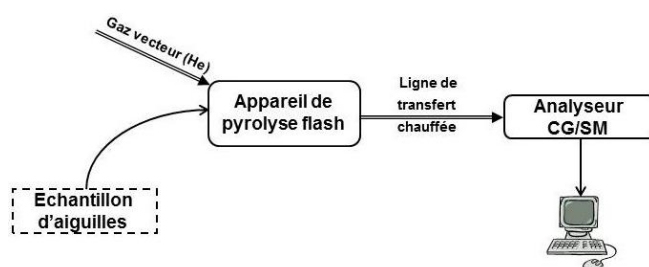
3.1 *Thymus vulgaris*

Treize composés sont identifiés quelle que soit la température et trois parmi eux apparaissent clairement comme majoritaires : le thymol ($C_{10}H_{14}O$), le p-cymène ($C_{10}H_{14}$) et le γ -terpinène ($C_{10}H_{16}$). La température n'a pas d'influence sur la nature des composés émis mais sur leurs quantités et leurs proportions relatives dans le mélange. Le tableau 1 présente les treize composés émis par *Thymus vulgaris* en citant leurs noms,

leurs formules brutes et leurs familles chimiques.



(a)



(b)

FIG. 1 - Illustration du dispositif expérimental, photographie commentée (a) et schéma explicatif (b).

COV	Formule brute	Famille chimique
α -phellandrène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
α -pinène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
2-thujène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
myrcène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
terpinolène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
<i>p</i> -cymène	$C_{10}H_{14}$	Monoterpène
cinéol	$C_{10}H_{18}O$	Ether Monoterpénique
γ -terpinène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
β -linalool	$C_{10}H_{18}O$	Alcool monoterpénique
2-isopropyl-1-methoxy-4-methylbenzène	$C_{11}H_{16}O$	Ether Monoterpénique
thymol	$C_{10}H_{14}O$	Phénol monoterpénique
carvacrol	$C_{10}H_{14}O$	Phénol monoterpénique
β -caryophyllène	$C_{15}H_{24}$	Sesquiterpène

TAB. 1 - COV émis par *Thymus vulgaris* : nom, formule brute et famille chimique.

La figure 2 présente les émissions de COV par des feuilles de *Thymus vulgaris* chauffées : les deux composés majoritaires, thymol et *p*-cymène, ainsi que la somme de tous les COV sont présentés. Cette figure montre clairement que les émissions deviennent importantes pour des températures supérieures à 398 K et qu'elles augmentent avec la température. La quantité totale de COV émise à 453 K est mille fois supérieure à celle émise à 343 K alors que la quantité de thymol émise à 453 K est dix mille fois supérieure à celle émise à 343 K. La quantité totale de COV émise est multipliée par 220 entre 398 et 453 K et par 14 entre 423 et 453 K. Les émissions sont maximales et très importantes à 453 K. Notons ici la contribution de Nezhadali et al. [9] pour les émissions de *Thymus vulgaris* dans des conditions naturelles qui ont trouvé des composés majoritaires identiques à ceux obtenus dans ce travail.

3.2 Rosmarinus officinalis

Le tableau 2 présente les 18 composés obtenus pour les émissions des aiguilles de *Rosmarinus officinalis* en précisant leurs formules brutes et leurs familles chimiques.

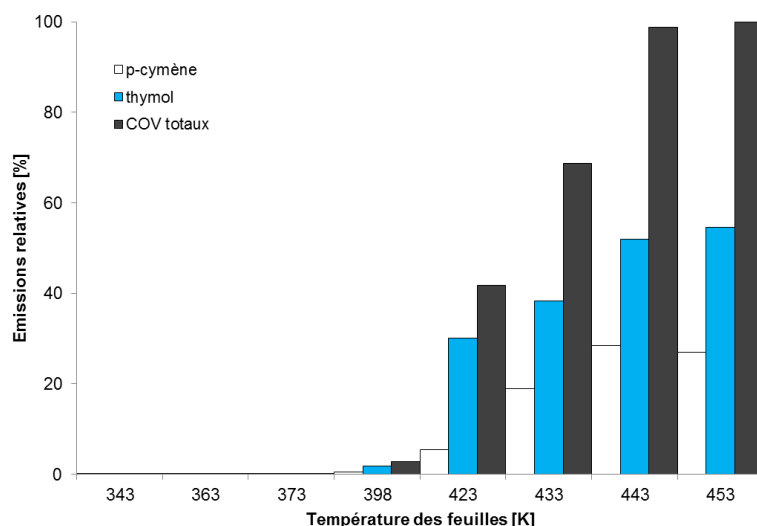


FIG. 2 – Emissions relatives de COV par des feuilles de *Thymus vulgaris* pour différentes températures.

On remarque en lisant le tableau 2 que de nombreuses familles chimiques sont obtenues, la majoritaire étant les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$) avec 6 composés trouvés dans cette famille. Le composé majoritaire est l' α -pinène et son évolution en fonction de la température ainsi que celle de la somme des COV émis sont présentées sur la figure 3.

COV	Formule brute	Famille chimique
α -pinène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
camphène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
myrcène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
limonène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
cinéol	$C_{10}H_{18}O$	Ether monoterpénique
γ -terpinène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
terpinolène	$C_{10}H_{16}$	Monoterpène
β -linalool	$C_{10}H_{18}O$	Alcool monoterpénique
chrysanthénone	$C_{10}H_{14}O$	Cétone monoterpénique
camphre	$C_{10}H_{16}O$	Cétone monoterpénique
3-pinanone	$C_{10}H_{16}O$	Cétone monoterpénique
bornéol	$C_{10}H_{18}O$	Alcool monoterpénique
terpinéol	$C_{10}H_{18}O$	Phénol monoterpénique
verbénone	$C_{10}H_{14}O$	Cétone monoterpénique
géraniol	$C_{10}H_{18}O$	Alcool monoterpénique
terpinen-4-ol	$C_{10}H_{18}O$	Phénol monoterpénique
β -caryophyllène	$C_{15}H_{24}$	Sesquiterpène
α -selinène	$C_{15}H_{24}$	Sesquiterpène

TAB. 2 - COV émis par *Rosmarinus officinalis*: nom, formule brute et famille chimique.

On remarque sur la figure 3 que les émissions augmentent jusqu'à 438 K, la même tendance a été observée par Barboni et al. [6] pour d'autres espèces méditerranéennes telles le *Pinus nigra* ou le *Pinus pinaster*. Nous pouvons de plus voir une augmentation de la production de COV autour de 403 K due au processus d'évaporation de l'eau qui favorise l'émission et le transport des COV. On peut ainsi assister à un phénomène d'entraînement à la vapeur. On observe une diminution des quantités émises pour des températures supérieures à 438 K qui peut s'expliquer par la dégradation thermique des COV. Une description précise des émissions de *Rosmarinus officinalis* est disponible dans Courty et al. [10].

3.3 *Pinus pinea*

Quatorze composés sont identifiés et sont présentés dans le tableau 3. On remarque que la très grande

majorité des composés sont des monoterpènes ou sesquiterpènes : ils représentent en effet 12 composés (6 de chaque famille) sur 15.

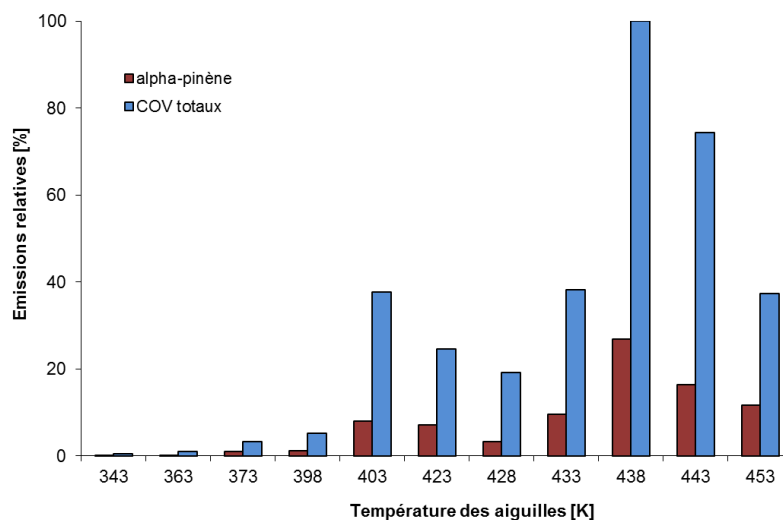


FIG. 3 - Emissions relatives de COV par des aiguilles de *Rosmarinus officinalis* à différentes températures.

COV	Formule brute	Famille chimique
α -pinène	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
β -pinène	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
myrcène	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
α -phéllandrène	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
limonène	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
terpinolène	C ₁₀ H ₁₆	Monoterpène
o-cresol,6-tert-butyl	C ₁₁ H ₁₆ O	Phénol
patchoulène	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
β -caryophyllène	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
α -selinène	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
α -humulène	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
longifolène	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
germacrène D	C ₁₅ H ₂₄	Sesquiterpène
guaïol	C ₁₅ H ₂₆ O	Alcool sesquiterpénique

TAB. 3 - COV émis par *Pinus pinea*: nom, formule brute et famille chimique.

Le composé majoritaire émis par *Pinus pinea* est le limonène pour toutes les températures. Son évolution en fonction de la température ainsi que celle des COV totaux est représentée sur la figure 4. Cette figure montre clairement que les émissions augmentent avec la température des aiguilles jusqu'à 433 K. Les émissions sont très faibles avant 423 K, même si l'on peut distinguer un très léger pic à 373 K, qui, comme pour *Rosmarinus officinalis*, peut s'expliquer par le fait qu'à cette température l'évaporation de l'eau accentue les phénomènes de transport des COV. Des composés similaires sont identifiés par Macchioni et al. [4] pour l'étude des émissions de COV par les aiguilles, les branches et les fruits (pommes de pin) de *Pinus pinea* à température ambiante. Ces auteurs ont montré que le limonène est le composé majoritaire émis par ces trois parties de la plante. Remarquons qu'il existe quelques différences au niveau des composés minoritaires entre leur liste de COV et celle obtenue avec l'appareil de pyrolyse flash, qui peuvent être dues aux différences de températures étudiées et de saisons d'échantillonnage.

4 Conclusion

Ce travail présente les différents COV émis par des végétaux chauffés et pouvant être impliqués dans les feux de forêts accélérés. Pour ce faire, 3 espèces végétales typiques des régions où ces accidents ont lieu ont été choisies : *Thymus vulgaris*, *Rosmarinus officinalis* et *Pinus pinea*. Un pyrolyseur flash a été utilisé et différents mélanges sont identifiés pour chaque plante dans la gamme de températures étudiée, entre 343 et 453 K, les composés étant les mêmes pour toutes les températures mais dans des proportions variables.

Contrairement aux deux autres espèces, les émissions du thym ne diminuent pas sur la gamme de température étudiée car la température de vaporisation du COV majoritaire n'est pas atteinte. Les plantes que nous avons utilisées ont été élevées sous serre, dans des substrats de culture composés d'un tiers de tourbe, d'un tiers d'écorce et d'un tiers de terre, la variabilité des émissions en fonction de la teneur calcaire ou siliceuse du sol n'a pas été étudiée. La compétition intraspécifique peut entraîner une augmentation des émissions, soit de celles des sesquiterpènes soit de celles de monoterpènes selon les espèces, il peut donc s'agir d'un paramètre important dans le cadre de l'étude des feux de forêts accélérés qui pourra être pris en compte dans un travail ultérieur.

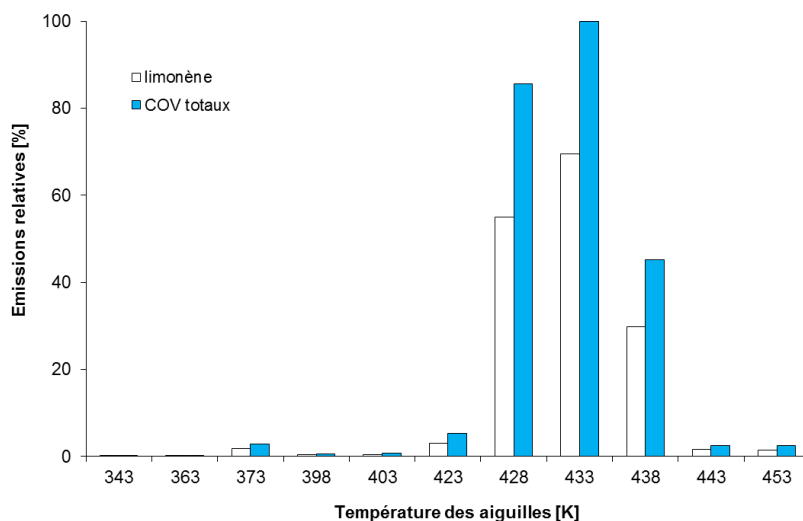


FIG. 4 - Emissions relatives de COV par des aiguilles de *Pinus pinea* à différentes températures.

References

- [1] Catoire L., Naudet V., Estimation of temperature-dependent lower flammability limit of pure organic compounds in air at atmospheric pressure, *Process safety progress*, 24, 130-137, 2005.
- [2] Owen S.M., Boissard C., Hewitt C.N., Volatile organic compounds (VOCs) emitted from 40 Mediterranean plant species: VOC speciation and extrapolation to habitat scale, *Atmospheric Environment*, 35, 5393-5409, 2001.
- [3] Ormeño E., Fernandez C., Mévy J.P., Plant coexistence alters terpene emission and content of Mediterranean species, *Phytochemistry*, 68(6), 840-852, 2007.
- [4] Macchioni F., Cioni P. L., Flamini G., Morelli I., Maccioni S., Ansaldi M., Chemical composition of essential oils from needles, branches and cones of *Pinus pinea*, *P. halepensis*, *P. pinaster* and *P. nigra* from central Italy, *Flavour and Fragrance Journal*, 18, 139-143, 2003.
- [5] Chetehouna K., Barboni T., Zarguili I., Leoni E., Simeoni A., Fernandez-Pello A.C., Investigation on the emission of Volatile Organic Compounds from heated vegetation and their potential to cause an accelerating forest fire, *Combustion Science and Technology*, 181, 1273-1288, 2009.
- [6] Barboni T., Cannac M., Leoni E., Chiaramonti N., Emission of biogenic volatile organic compounds involved in eruptive fire: implications for the safety of firefighters, *International Journal of Wildland Fire*, 20(1), 152-161, 2011.
- [7] Courty L., Etude de l'émission et des propriétés de combustion des composés organiques volatils potentiellement impliqués dans les feux de forêts accélérés, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2012.
- [8] Granström K., Emission of monoterpenes and VOCs during drying of sawdust in a spouted bed, *Forest Products Journal*, 53, pp. 48-56, 2003.
- [9] Nezhadali A., Akbarpour M., Shirvan B.Z., Mousavi M., Comparison of volatile organic compounds of *Thymus vulgaris* using hydrodistillation and headspace solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 57, 40-43, 2010.
- [10] Courty L., Chetehouna K., Halter F., Foucher F., Garo J.P., Mounaïm-Rousselle C., Experimental determination of emission and laminar burning speeds of α -pinene, *Combustion and Flame*, 159, 1385-1392, 2012.