



HAL
open science

Contribution de méthodes de la chimie analytique à l'amélioration de la qualité de fruits et à la détermination de mécanismes (EGE) et de risques d'incendie

Toussaint Barboni

► **To cite this version:**

Toussaint Barboni. Contribution de méthodes de la chimie analytique à l'amélioration de la qualité de fruits et à la détermination de mécanismes (EGE) et de risques d'incendie. Chimie. Université Pascal Paoli, 2006. Français. NNT : . tel-00465001

HAL Id: tel-00465001

<https://theses.hal.science/tel-00465001>

Submitted on 18 Mar 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE CORSE
ECOLE DOCTORALE ENVIRONNEMENT ET SOCIETE

Discipline : chimie

Spécialité : Chimie théorique, physique et analytique

présentée par :

Toussaint BARBONI

Contribution de méthodes de la chimie analytique à l'amélioration de la qualité de fruits et à la détermination de mécanismes (EGE) et de risques d'incendie.

Sous la direction du professeur :

Madame Nicole BALBI

Soutenue publiquement le 12 décembre 2006 devant le jury composé de :

Rapporteurs : Mme Mireille PRIVAT, professeur, Université de Bretagne
M. Gilbert CASAMATTA, professeur, INP Toulouse

Examineurs : Mme Nicole Balbi, professeur, Université de Corse
M. Antoine-François Bernardini, professeur, Université de Corse
M. Jean Costa, professeur, Université de Corse
M. Paul-Antoine Santoni, professeur, Université de Corse
M^{elle} Nathalie Chiaramonti, Maître de Conférences, Université de Corse.

À mes amis et ma famille ;
À ma mère, ma sœur et ma nièce.

Avant-Propos

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des Sciences pour l'Environnement de l'Université de Corse, associée au CNRS (UMR 6134), sous la direction du Professeur Nicole Balbi.

Je tiens à lui exprimer tout d'abord ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son équipe et pour avoir dirigé mes travaux. La confiance qu'elle m'a accordée et ses précieux conseils ont permis la réalisation de cette thèse.

Je profite de l'occasion qui m'est ainsi donnée pour exprimer à madame Nathalie Chiamonti Maître de Conférences à l'Université de Corse ma respectueuse gratitude. J'ai été très sensible à la confiance totale qu'elle m'a accordée. Ses précieux conseils et ses encouragements ont permis le bon déroulement et l'aboutissement de ce travail de thèse.

Je remercie sincèrement le Professeur Jean Costa, pour sa contribution par l'encadrement des travaux sur les agrumes. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et de ma profonde gratitude pour ses recommandations, ses avis judicieux, sa disponibilité et pour toutes nos séances de travail.

Je suis très sensible à l'honneur que me font Madame le Professeur Mireille Privat (Présidente de la 31^{ème} section CNU, Université de Brest) et Monsieur le Professeur Gilbert Casamatta (président de l'INP Toulouse), en acceptant d'être les rapporteurs de ce travail. Je suis très heureux de bénéficier de leurs observations et je tiens à leur exprimer ma sincère reconnaissance pour cette marque d'intérêt.

Que Monsieur Antoine-François Bernardini, Professeur et Directeur de l'Ecole Doctorale de l'Université de Corse, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur Paul-Antoine Santoni, Professeur à l'Université de Corse, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour ses précieux conseils et son intérêt pour cette étude. Je le remercie pour avoir accepté de juger ce travail.

Que Monsieur Jacques-Henri Balbi, Professeur à l'Université de Corse, m'a fait l'honneur de m'accueillir au sein du laboratoire SPE-UMR 6134. Je tiens à lui exprimer ici toute ma reconnaissance.

Monsieur Eric Leoni, Maître de Conférences à l'Université de Corse, par sa disponibilité, sa bienveillance, son soutien et son aide. Je le remercie de s'être soucié de mon devenir.

Je tiens à remercier Monsieur François Luro (INRA San-Ghjulanu), Monsieur Nicolas Raffalli (Lieutenant, CEREN Valabre), Monsieur Octavien Meschini (commandant pompier) et Monsieur Salinesi (colonel pompier) pour leurs précieux conseils.

Je tiens également à remercier les différents partenaires l'INRA, les pompiers, les sapeurs-forestiers et l'ONF de Corse.

Monsieur Dominique Cancellieri, Maître de Conférences à l'Université de Corse de m'avoir supporté depuis la maîtrise de chimie, pour sa gentillesse, sa disponibilité et les échanges fructueux que nous avons eu au cours de ce travail. Je le remercie de s'être soucié de mon devenir.

Mademoiselle Magali Cannac, doctorante à l'Université de Corse, a par son aide, sa collaboration et sa bonne humeur au quotidien grandement contribué à la réalisation de ce travail. Je la remercie chaleureusement.

Monsieur Christophe Stroraï Directeur de l'IUT de Corse, trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir permis de finaliser cette thèse.

Mademoiselle Marta Pau, qui par sa collaboration et sa bonne humeur au quotidien grandement contribué à la réalisation de ce travail. Je la remercie chaleureusement.

Je tiens à remercier Monsieur Julien Paolini, docteur de l'Université de Corse, pour ses précieux conseils, son aide et l'intérêt pour ce travail. Pour sa gentillesse et son esprit positif, pour l'ambiance au laboratoire et les nombreuses soirées passées et à venir. Qu'il trouve ici, l'expression de mon amitié.

Que Mademoiselle Virginie Tihay, doctorante à l'Université de Corse, trouve dans ces quelques mots, l'expression de mon amitié. Je tiens à la remercier pour son aide et l'intérêt qu'elle a porté à ce travail.

Madame Vanina Pasqualini, Professeur de l'Université de Corse, pour l'intérêt qu'elle a manifesté pour ce travail.

Enfin, qu'il me soit permis de dire ma reconnaissance et mon amitié à la « fine équipe » :

Pierre Tomi, et Alain Muselli, Maîtres de Conférences (Université de Corse).

Les membres de l'équipe feux (Albert, Jean-Louis, Thierry, les deux Fred, Lila, Xavier, Lucile, Inno et Batti) pour l'ambiance au sein de l'équipe.

À Valérie, Florent et Élodie pour l'ambiance inégalable au sein du laboratoire ainsi qu'à mes confrères Claude Gambotti, Christelle, Paul-Georges, Cynthia, Marie-Jo, Marie-Vincente, Céline, Anne-Frédérique et Marie-Cécile.

- Je garderai pour la bonne bouche, Jean-Marie DESJOBERT, Assistant Ingénieur et virtuose de la chromatographie, pour sa disponibilité de tous les instants, pour son aide technique si précieuse, son esprit positif et l'ambiance qu'il sait faire régner au laboratoire.

Sommaire

Introduction	10
Chapitre I. Les arômes :Généralités - Les procédés d'obtention et les méthodes d'analyses.	14
I. Généralités	14
II. Les procédés d'obtention	16
II.1. L'extraction liquide-liquide (ELL)	16
II.2. La microextraction liquide-liquide (MELL)	16
II.3. L'extraction au CO ₂ super critique	17
II.4. La micro-extraction en phase solide (MEPS)	17
II.5. La technique de l'espace de tête statique (HS)	20
II.6. L'espace de tête dynamique	20
II.7. L'extraction dynamique en phase solide (EDPS)	21
III. Les différentes techniques d'analyse d'un mélange complexe	21
III.1. La chromatographie en phase gazeuse (CPG)	21
III.2. Le couplage Chromatographie en Phase Gazeuse / Spectrométrie de Masse (CPG/SM)	22
III.3. Les autres techniques de couplage	23
Chapitre II. Les composés phénoliques :Généralités - Les procédés d'obtention et les méthodes d'analyses.	25
I. Généralités	25
II. Les acides phénoliques	26
III. Les flavonoïdes	26
III.1. Généralités	26
III.2. Importance médicale des flavonoïdes	29
IV. Méthodes d'analyses des acides phénoliques et des flavonoïdes	30
IV.1. La technique de préconcentration : l'extraction en phase solide EPS	30
IV.2. Les techniques qualitatives et quantitatives	31
Chapitre III. Généralités – Synthèse bibliographique des composés volatils et polyphénoliques du genre Citrus et de myrtus communis.	35
I. Les agrumes	35
I.1. Généralités	35
I.2. Les composés volatils du genre <i>Citrus</i>	41
I.3. Les flavonoïdes du genre <i>Citrus</i>	44
II. Le myrte commun	47
II.1. Taxonomie du myrte commun	47
II.2. Aspect économique	48
II.3. Les composés volatils du myrte commun	48
II.4. Les flavonoïdes du myrte commun	50

Chapitre IV. Méthodologie – Optimisation des paramètres expérimentaux	53
I. Méthode de travail	53
I.1. Échantillonnage	53
I.2. Identification et quantification des constituants volatils	56
I.3. Méthodes d'identification et de quantification des flavonoïdes	57
I.4. Analyses statistiques	57
II. Mise en place des techniques de travail	58
II.1. Optimisation des paramètres de la MEPS	58
II.2. Préparation des échantillons pour l'analyse des composés polyphénoliques	74
Chapitre V. Composition des fruits en arômes et en flavonoïdes - Résultats et discussion.	76
I. Études des arômes du genre <i>Citrus</i> et de <i>Myrtus communis</i>	76
I.1. Les composés volatils des agrumes	76
I.2. Étude des arômes des baies de myrte	116
II. Composition flavonique des deux fruits	127
II.1. Les flavonoïdes du genre <i>Citrus</i>	127
II.2. Composition flavonique des baies du myrte (paramètres biotiques et abiotiques différents)	137
III. Conclusion	152
Chapitre VI. Les Feux de végétation	154
I. Le Feu	154
I.1. Introduction	154
I.2. Dégradation thermique des végétaux	156
II. La composition des combustibles forestiers	162
II.1. Les combustibles ligno-cellulosiques	162
II.2. La constitution des combustibles forestiers	165
III. Les procédés d'obtention et les méthodes d'analyses des COV	170
III.1. Les procédés d'obtention	170
III.2. L'analyse des COV	172
III.3. Le couplage DTA/CPG/SM	172
Chapitre VII. Embrassement Généralisé Eclair (EGE)	179
I. Généralités	179
II. Principaux types de EGE rencontrés en feux de forêts	180
II.1. Le fond de vallon	180
II.2. La bulle thermique	181
II.3. Le tapis de feu	182
II.4. La propagation de versant à versant	182
II.5. Cas d'un EGE dû à une couche d'air froid	182
II.6. Exemple de scénario observé : le cas de Palasca (Corse, 17.09.2000)	183
II.7. Récapitulatif des accidents survenus en France.	185
II.8. Etat des connaissances	187
III. Les Composés Organiques Volatils biogéniques (COVb)	188
III.1. Localisation	189
III.2. Les facteurs biotiques et abiotiques	190
III.3. Les analyses réalisées sur les COVb	190
IV. Les caractéristiques des mélanges gazeux	191
IV.1. La déflagration	191
IV.2. La limite d'inflammabilité des mélanges gazeux	192
V. Matériel et méthodes expérimentales	196

V.1. Matériel végétal _____	196
V.2. Méthodes _____	196
VI. Résultats _____	198
VI.1. Analyses des COVb du pin laricio et du pin maritime _____	198
VI.2. Analyses des COVb du ciste de Montpellier _____	205
VI.3. Analyses des COVb de la bruyère arborescente et de l'arbousier _____	210
VI.4. Calcul de la concentration moyenne des composés volatils émis par les végétaux en équivalent α -pinène _____	211
VI.5. Calcul de couche d'explosivité - volume d'air _____	212
VII. Conclusion _____	216
Chapitre VIII. Les fumées _____	218
I. Généralités _____	218
II. Notion de risque _____	218
II.1. Maladies professionnelles _____	220
II.2. Les valeurs limites des substances toxiques dans l'air _____	220
III. Analyse des fumées _____	221
III.1. Analyse des fumées au laboratoire _____	222
III.2. Analyse de terrain _____	246
III.3. Analyses des fumées par le dispositif mis en place en collaboration avec les pompiers _____	263
III.3. Bibliographie sur les études épidémiologiques _____	265
IV. Conclusion _____	266
Conclusion générale et perspectives _____	269
Références bibliographiques _____	272
Annexes _____	287

INTRODUCTION

Le travail réalisé au cours de cette thèse s'inscrit dans deux thématiques liées aux problématiques insulaires, la première concerne l'analyse de la flaveur de deux fruits identitaires et la deuxième porte sur les incendies qui sont la cause de catastrophes écologiques et humaines.

Ces études ont été menées au sein du laboratoire des Systèmes Physiques pour l'Environnement (SPE), Unité Mixte de recherche 6134 (CNRS-Université de Corse) sous la direction de Madame Nicole Balbi. Le laboratoire de chimie-physique a subi une restructuration avec un regroupement autour du projet *feux* de l'Université de Corse ce qui explique les deux parties de cette thèse. Cette étude a été financée par une bourse du Ministère (MRT) et par un poste d'ingénieur d'étude financé par l'ANR pour la mise en place de la plate forme analytique.

Dans la première partie, le laboratoire s'est retrouvé engagé autour de deux thèmes de recherche. Le premier thème réalisé en collaboration avec la Station de Recherches Agronomiques INRA-CIRAD de San-Ghjulianu et le laboratoire de chimie des produits naturels dirigé par Monsieur Antoine-François Bernardini, consiste en la caractérisation d'un hybride de la clémentine, cette dernière étant le premier produit d'exportation de l'île. Le deuxième thème, fait partie du programme Interreg III.A, il concerne l'analyse des composés à fort pouvoir anti-oxydant sur des fruits à valeur identitaire.

La première partie concerne donc la flaveur des fruits par l'analyse chimique des arômes et des flavonoïdes d'un hybride de la clémentine et de baies du myrte commun. Ces deux fruits ont une importance dans l'économie locale.

En effet, la clémentine est le premier produit insulaire d'exportation et est reconnue pour ses qualités organoleptiques. Dans un marché méditerranéen de plus en plus concurrencé par les clémentines d'Espagne et du Maghreb en particulier, l'INRA de San-Ghjulanu développe depuis quelques années un hybride de la clémentine afin d'allonger la période de production de ce fruit, de rendre l'arbre plus productif et plus résistant aux conditions environnementales. Notre objectif est donc la caractérisation de ce fruit par le dosage des arômes et des composés flavoniques de cet hybride. Les arômes sont des composés volatils responsables de l'odeur qui est avec le goût, les deux facteurs déterminants la qualité du fruit. L'identification de ces composés permettrait de donner une note olfactive par leur contribution dans l'odeur de l'aliment. La quantité de flavonoïdes est également un facteur important dans la qualité d'un aliment car ces molécules ont des propriétés anti-oxydantes (anti-virales, anti-inflammatoires, anti-allergiques, anti-tumorales). Ces propriétés sont mises en avant et elles sont devenues un terme « marketing ».

Le myrte commun pousse spontanément et en abondance sur tout le littoral Corse. Cet arbrisseau donne des baies comestibles en automne qui sont utilisées dans l'élaboration des liqueurs et des vins de myrte. La caractérisation des composés volatils et des polyphénols permettrait de mettre en évidence la notion de produit de qualité.

La première partie intitulée Flaveur et saveur des fruits est constituée de cinq chapitres :

Le chapitre premier permet de définir la notion d'arôme et des propriétés organoleptiques d'une denrée alimentaire avec le système de perception humain. Les différents procédés d'obtention des molécules organiques volatils ainsi que les diverses techniques analytiques y sont décrits.

Le deuxième chapitre est consacré aux composés polyphénoliques qui sont des molécules à fort pouvoir anti-oxydant. La classification de ces polyphénols en sous-classes chimiques et le choix d'étude de ces sous-classes y sont indiqués. Enfin, les différentes méthodes d'obtention et techniques d'analyses y sont détaillées.

Dans le chapitre trois est décrit le matériel étudié ainsi que leur importance dans l'économie locale. Une étude bibliographique sur les arômes, sur les acides phénoliques et les flavonoïdes des deux fruits étudiés est réalisée.

Le quatrième chapitre présente la méthode de travail mise en place avec l'échantillonnage, les méthodes d'identification et de quantification des arômes et des polyphénols, ainsi que l'optimisation des paramètres de la micro-extraction en phase solide (MEPS) pour la préconcentration des composés organiques volatils des fruits.

Enfin, le dernier chapitre de cette partie concerne les résultats d'analyses sur les composés volatils et les polyphénols des deux fruits. On y retrouve les analyses qualitatives et quantitatives des arômes et des flavonoïdes d'un hybride de la clémentine, ainsi que l'influence du procédé d'obtention du jus et du suivi des concentrations en fonction du degré de maturité du fruit. La flaveur des baies de myrte sur trois ans et sur sept stations est également présentée.

Le projet *feux* regroupe 25 chercheurs multidisciplinaires autour de cette problématique. L'étude a été réalisée en collaboration avec l'office national des forêts (ONF), les pompiers et les sapeurs-forestiers de la région Corse.

Chaque année, des milliers d'hectares de forêt brûlent en Europe et plus précisément dans le bassin méditerranéen. En France ces dix dernières années, il y a eu environ 5 000 départs de feux représentant une surface brûlée de 25 000 hectares. La diminution du couvert végétal suite aux incendies préoccupe les professionnels et les gestionnaires forestiers. En effet, les feux de forêt constituent un facteur qui peut limiter tout développement durable forestier et plus généralement rural. En Corse, ces dix dernières années plus de 10 000 hectares de végétation ont brûlés. Sur le plan local, l'impact de ces feux relève du domaine de l'exploitation forestière, environnementale et touristique. En France, les équipes de recherches liées au domaine sont : l'INRA, le CEREN, le LEMTA, l'IUSTI, le CEMAGREF, l'ONF et le CNRS.

Lorsque l'on parle d'incendie, on fait état de catastrophes liées à l'environnement et à l'impact financier, les recherches liées aux feux consistent à combattre le feu par la mise en place d'outils prédictifs et de moyens physiques pour l'éteindre. Bien que ces travaux soient indispensables, il y a que très peu d'études qui concernent le risque encouru par le personnel intervenant. En effet, les pompiers morts en combattant les incendies sont nombreux. Cette étude concerne deux cas liés à la « défense des pompiers ». Le premier est l'étude de cas d'embrasement généralisé éclair (EGE). En France, on recense neuf cas d'EGE qui ont provoqué la mort de dix neuf pompiers. L'EGE est dans le milieu de la recherche sujet à polémique, en effet, la plupart des chercheurs et notamment des chercheurs américains exclus

la possibilité d'EGE, et de plus, la composition des gaz responsables d'un tel mécanisme est mal identifiée. Ce phénomène serait dû à l'explosion subite d'une poche de gaz en avant du front de flamme. La nature des composés émis serait de la famille des terpènes, en effet, ces molécules possèdent un point éclair bas (c'est-à-dire qu'elles sont facilement inflammables) avec des valeurs limites inférieures d'inflammabilités faibles.

Le deuxième cas est lié à l'émission importante de polluants due à la combustion incomplète des végétaux. Ces phénomènes saisonniers pourraient être importants et la nature de ces émissions est méconnue. Lors de la combustion de la biomasse dans des conditions non maîtrisées, de nombreux polluants sont susceptibles de se former comme les composés organiques volatils (COV) et semi-volatils (SCOV) ainsi que des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des composés furaniques en autres. L'estimation de ces émissions est assortie d'incertitude, et leur potentiel toxique sur le personnel intervenant n'est pas défini ainsi que l'impact sur l'environnement.

La deuxième partie de cette thèse est constituée de trois chapitres :

Le chapitre six permet de définir le cadre de la présente étude. Les principes d'ignition et de propagation liés aux paramètres physiques et chimiques sont décrits avec les diverses étapes intervenants. Les étages des zones végétales à l'origine de la croissance du feu expliquent le choix des cinq espèces étudiées. La description de la constitution des combustibles forestiers et, le choix de la méthode de prélèvement et d'analyse des composés émis par les végétaux avant la pyrolyse ainsi que les molécules présentes dans les fumées sont exposées.

Le septième chapitre est consacré à l'étude des conditions pouvant provoquer un EGE et notamment le rôle des composés organiques volatils biogéniques (COVb). La description des caractéristiques des mélanges gazeux ainsi que les résultats sur l'analyse des gaz émis avant la pyrolyse y sont reportés.

Enfin, le chapitre huit concerne les fumées. Le mécanisme d'absorption des molécules y est défini, ainsi que les diverses méthodes de prélèvement et les trois études sur les fumées (laboratoire, parcelle expérimentale, feu réel). Les résultats y sont donnés ainsi que la quantification de quelques molécules toxiques et leur comparaison avec les valeurs limites d'exposition (VLE).

CHAPITRE I. LES AROMES : GENERALITES - LES PROCEDES D'OBTENTION ET LES METHODES D'ANALYSES.

I. Généralités

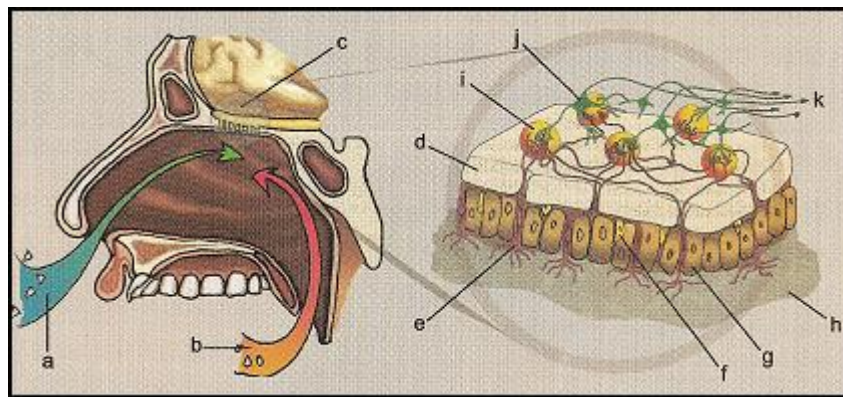
Les arômes sont des substances responsables des propriétés organoleptiques d'une denrée alimentaire. Ils ne possèdent aucune qualité nutritive mais ils sont responsables de l'odeur, qui est avec le goût, les deux facteurs déterminants l'acceptation de l'aliment en stimulant l'appétit d'un individu.

L'arôme ajoute une autre notion qui est celle du plaisir par satisfaction mentale indépendante de l'assouissement de la faim. Les molécules qui composent la fraction des volatils représentent un faible pourcentage de la masse totale de l'aliment (0,05 % à 1%). L'arôme est dû à un mélange souvent complexe constitué par un grand nombre de composants. Ces derniers doivent être suffisamment volatils pour que leur concentration atteigne le seuil de perception. Chaque composé participe différemment à la sensation globale de l'odeur. En effet, ils n'ont pas tous le même impact dans le profil organoleptique d'un produit, il varie suivant leur note et la puissance olfactive définie par leur contribution dans l'odeur de l'aliment.

Les molécules aromatisantes doivent avoir une masse moléculaire modérée, une polarité faible, une certaine solubilité dans l'eau, une pression de vapeur et un caractère lipophile élevés. Par contre, elles n'ont pas nécessairement de groupes fonctionnels particuliers, bien que leurs présences confèrent aux molécules une odeur spécifique [1].

Les sens tels l'odorat et le goût permettent aux êtres vivants d'identifier et de réagir aux substances présentes dans leur environnement. Le sens de l'odorat est le plus subtil et le plus sensible. Le nez humain se révèle être un détecteur de molécules odorantes plus sensible que les capteurs physico-chimiques employés pour l'analyse chimique. C'est pour cela, que ces dernières années on a vu apparaître des chromatographes gazeux à olfactométrie, dont le

système est de dériver une partie du flux gazeux vers un port de flairage (CPG/olfactométrie). L'olfaction contribue à l'appréciation des fragrances des aliments et des boissons. Le nombre d'odeur pouvant être distingué peut atteindre 10 000 pour un nez entraîné avec des concentrations extrêmement basses. La perception olfactive trouve son origine dans l'interaction entre les composés chimiques volatils transportés par l'air inhalé, par voie directe ou rétronasale, et les neurones olfactifs situés dans l'épithélium (2,5 cm² dans la partie supérieure de la cavité nasale) ce qui conduit à la perception de l'odeur par l'individu [2]. La figure 1 décrit l'anatomie du système olfactif.



a : air inspiré par voie directe ou orthonasal ; b : air inspiré par voie rétronasal ; c : bulbe olfactif ; d : os ethmoïde ; e : neurone olfactif ; f : cellule basale ; g : cellule de soutien ; h : mucus ; i : glomérule ; j : cellule mitrale ; k : vers le cortex olfactif.

Figure 1 : Anatomie du système olfactif [3].

Les composés volatils responsables de l'arôme des fruits sont produits à travers des chemins métaboliques complexes pendant le mûrissement, la récolte, la post-récolte et l'entreposage, ils dépendent de plusieurs facteurs tels l'espèce, la variété et le type de traitement technologique appliqué. Le développement des arômes débute lors de la maturation des fruits. De faibles quantités de lipides, d'hydrates de carbone, de protéines et d'acides aminés sont transformés enzymatiquement ou par brunissement non enzymatique (réaction due aux traitements subis par l'aliment) pour former les constituants de l'arôme. Les réactions enzymatiques ont lieu principalement dans les fruits et les légumes, ainsi que dans les produits laitiers et les boissons fermentées [3].

II. Les procédés d'obtention

Les arômes sont de nos jours largement utilisés dans les domaines de l'agroalimentaire et de la pharmacologie. L'identification et la quantification des arômes varient selon la substance analysée (cultivar, variété, etc.) mais surtout suivant la technique d'analyse utilisée. En effet, diverses méthodes sont envisageables pour l'analyse des arômes. Les techniques d'extraction et de pré-concentration les plus typiquement employées sont l'extraction liquide-liquide [4], les techniques d'espace de tête statique [5] et d'espace de tête dynamique [6].

II.1. L'extraction liquide-liquide (ELL)

C'est une méthode d'extraction utilisant des solvants, des composés organiques d'un mélange complexe en phase aqueuse. Les solvants sont utilisés seuls ou en combinaison. Le mélange complexe à partir duquel on souhaite extraire les produits est introduit dans une ampoule à décanter en présence du solvant, ensuite par agitation, les constituants du mélange sont partagés entre les phases aqueuse et organique.

Cette dernière est récupérée et le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif sous vide. L'évaporateur rotatif est généralement remplacé par un système concentrateur-évaporateur qui ne nécessite pas le recours à une aspiration sous vide et donc limite les pertes de produits volatils [7].

Ces techniques ont fait l'objet de différents travaux qui décrivent leur optimisation et leur application aux jus de fruits [8-9]. Toutefois, les méthodes basées sur l'utilisation de solvants présentent des inconvénients, notamment la possibilité de contamination de l'échantillon et la perte de certains analytes pendant la concentration ainsi que des problèmes écologiques liés à l'utilisation de grande quantité de solvant [10].

II.2. La microextraction liquide-liquide (MELL)

Cette nouvelle technologie a été mise en œuvre pour l'analyse des composants volatils de fruits et de jus de fruits. La microextraction liquide-liquide a pour principaux avantages de réduire la consommation de solvants et le temps d'analyse en minimisant la dégradation des composés volatils extraits. Elle est également plus sensible que la méthode traditionnelle (ELL). Par exemple, dans le cas de l'extraction de l'arôme de fraise, la méthode MELL est

plus efficace que l'extraction traditionnelle pour les molécules d'esters, d'aldéhydes et pour le mésifurane [11]. Par contre, les acides et le furanéol (constituant difficile à isoler de manière générale par d'autres méthodes d'extraction) sont pauvrement extraits par la MELL [11].

II.3. L'extraction au CO₂ super critique

Ce type d'extraction a été appliqué pour obtenir des arômes à partir de pommes, de poires, d'oranges et de café [12]. On concentre les arômes et en travaillant à une faible température, on élimine le risque de dégradation thermique des composés volatils.

II.4. La micro-extraction en phase solide (MEPS)

La micro-extraction en phase solide est une méthode d'extraction sans solvant développée par Arthur et Pawliszyn en 1990 [13], elle permet la préconcentration de composés contenus dans des matrices liquides ou solides d'origines alimentaire, biologique ou environnementale. L'instrument de la MEPS se présente sous la forme d'un ensemble seringue-aiguille. À l'intérieur de l'aiguille est positionnée une fibre sur laquelle est déposée un polymère faisant office de phase stationnaire [14] (Figure 2). Les constituants volatils de l'échantillon vont se fixer sur la fibre par un phénomène d'adsorption reposant sur un équilibre entre la matrice et le revêtement de la fibre [15] (Figure 3).

Il existe plusieurs types de fibre en fonction du type de composés à extraire et de la technique sollicitée, à savoir la MEPS en espace de tête (HS-MEPS) ou en immersion directe (ID-MEPS). Dans le premier cas, la fibre est exposée à la phase gazeuse située au dessus de la matrice tandis qu'en ID-MEPS la fibre est directement plongée dans la matrice liquide [16]. Les fibres peuvent être composées d'un, de deux ou de trois polymères ; on dira qu'elles sont respectivement simples, doubles ou triples.

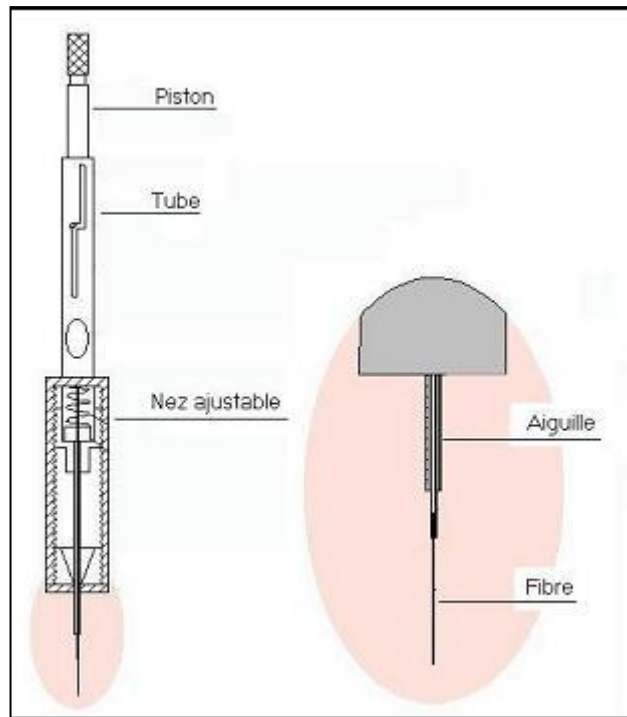


Figure 2 : Représentation en coupe de la seringue MEPS.

Dans le cas d'une extraction en espace de tête, la substance S participe à un équilibre supplémentaire: équilibre entre la substance et la phase gazeuse et équilibre entre la phase gazeuse et le revêtement de la fibre :



Avec K_{el} : coefficient de distribution entre l'espace de tête et la matrice liquide.

K_{fe} : coefficient de distribution entre le revêtement de la fibre et l'espace de tête.

Les techniques HS-MEPS et DI-MEPS peuvent être combinées à l'utilisation de la CPG, du couplage CPG/SM (chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse) et de la CLHP (chromatographie liquide haute performance). La désorption des composés volatils se fait par chauffage dans l'injecteur de la CPG ou par solubilisation dans un solvant au sein d'une chambre de désorption spécifique avant d'être envoyés vers la colonne de CLHP.

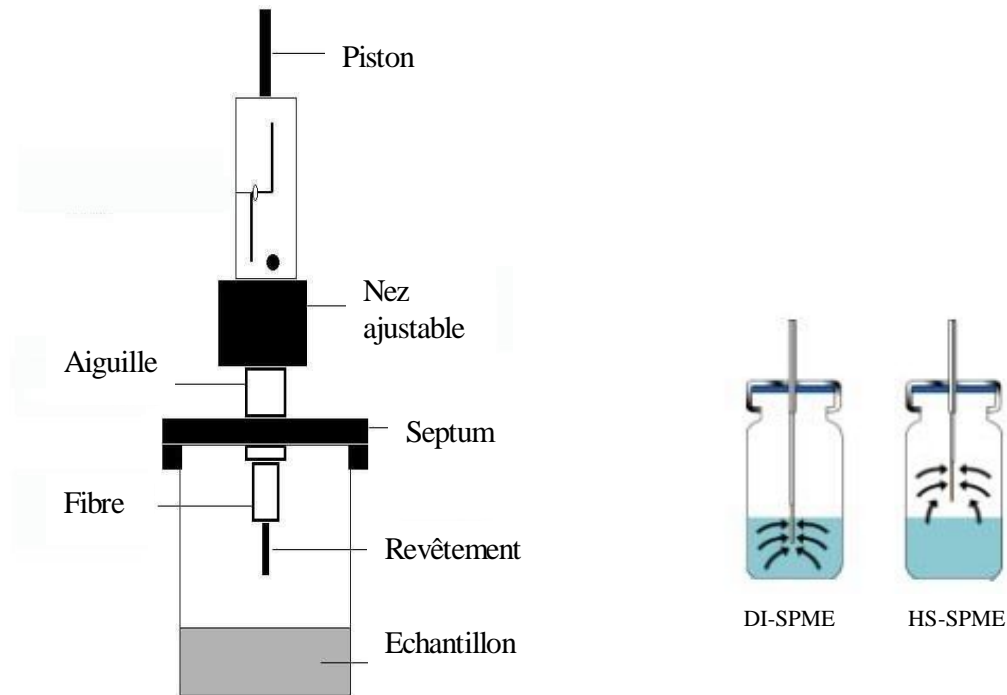


Figure 3 : Système d'échantillonnage et phénomènes d'adsorption.

La MEPS a été mise en œuvre avec succès en combinaison avec des méthodes d'analyses conventionnelles tels que la CPG-FID (détecteur à ionisation de flamme) ou le couplage CPG/SM pour l'analyse de composés organiques volatils ou semi-volatils. Les travaux bibliographiques les plus récents [17-20], décrivent les conditions opératoires pour l'analyse des composés volatils dans les fruits ou les jus de fruits. De ces études, il ressort que la méthode « ID-MEPS » est plus sensible que la « HS-MEPS ». Cependant, les chromatogrammes obtenus par la seconde méthode présentent une meilleure résolution que ceux produits en DI-MEPS. C'est pourquoi la HS-MEPS est plus fréquemment utilisée [17-20]. Dans le cas de la méthode « ID-MEPS », il faut vérifier que l'on n'a pas des conditions de pH drastiques qui détérioreraient le revêtement de la fibre [16].

II.5. La technique de l'espace de tête statique (HS)

Les arômes sont par définition des molécules très volatiles. Aussi, la technique de l'espace de tête (ou headspace) statique est couramment utilisée pour leur prélèvement. Un échantillon liquide ou solide est mis dans un récipient clos jusqu'à ce que les composés volatils parviennent à un équilibre entre l'échantillon et la phase gazeuse constituant l'espace de tête. Un volume de cet espace de tête est ensuite prélevé pour l'analyse. Ce système ne permet que l'étude des composés très volatils [21-22].

II.6. L'espace de tête dynamique

La technique de l'espace de tête dynamique est une méthode très utilisée pour l'analyse des arômes de viandes [23] et des fruits [24-27], ainsi que dans d'autres matrices comme les polluants de l'air [28] et les composés organiques volatils (COV) de l'eau [29]. La technique est appelée « Purge and Trap » (P & T). La figure 4 montre le dispositif de P & T.

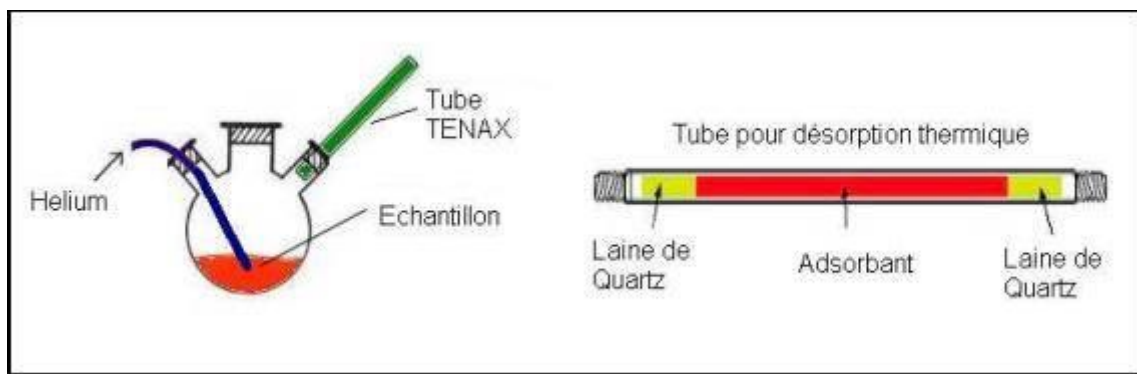


Figure 4 : Représentation du système d'extraction « purge & trap » et d'un tube adsorbant (par exemple : Tenax TA).

Les volatils sont alors emprisonnés sur un adsorbant. Cette étape peut être effectuée soit en circuit ouvert soit en circuit fermé [30]. Dans la configuration en boucle ouverte, les molécules non emprisonnées sont éliminées. Dans la méthode en circuit fermé, la phase gazeuse traverse l'échantillon et les composés sont piégés sur un adsorbant [31]. Après l'adsorption sur un adsorbant, les composés sont désorbés par chauffage puis envoyés en tête de colonne chromatographique [32].

La désorption thermique présente plusieurs avantages [33]:

- les composés sont totalement contenus dans le piège ;
- sur le chromatogramme, on ne relève aucun pic correspondant au solvant et de plus, il est difficile d'automatiser avec les solvants ;
- aucune perte et aucune contamination dues aux impuretés du solvant.

II.7. L'extraction dynamique en phase solide (EDPS)

Signalons enfin, que très récemment, Bicchi et coll., [34] ont mis en œuvre une méthode d'extraction dynamique en phase solide (DPS) associée à la CPG/SM pour analyser les composés volatils de bananes fraîches.

III. Les différentes techniques d'analyse d'un mélange complexe

III.1. La chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La CPG est une méthode d'analyse par séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition [35]. C'est la technique de séparation la plus utilisée car elle permet d'effectuer l'individualisation des constituants à partir d'échantillons de l'ordre du milligramme voire du microgramme. Les progrès technologiques réalisés dans le domaine des colonnes capillaires, des phases stationnaires et des détecteurs ont contribué à rendre la CPG incontournable pour l'analyse des composés volatils.

Chaque constituant est caractérisé par des indices calculés à partir d'une gamme d'alcanes ou plus rarement d'esters méthyliques linéaires, à température constante (indice de Kováts) [36] ou en programmation de température (indices de rétention) [37]. Les temps de rétention, bien que spécifiques d'un composé, ont tendance à varier d'une analyse à l'autre, notamment du fait du vieillissement des colonnes.

Les indices de rétention polaire (IRp) et apolaire (IRa) sont comparés à ceux d'échantillons authentiques contenus dans des bibliothèques de référence élaborées au laboratoire, dans des bibliothèques commerciales [38-42] ou répertoriés dans la littérature.

Cependant, une reproductibilité parfaite des indices de rétention est difficile à obtenir et ne peut être observée que sur des chromatogrammes réalisés sur une période courte avec des conditions expérimentales rigoureusement identiques. Les variations les plus importantes sont observées lorsqu'on compare les indices de rétention obtenus au laboratoire avec ceux de la littérature, particulièrement pour ce qui concerne la colonne polaire [43]. Les nombreux cas de coélution montrent que la comparaison des indices de rétention et même la méthode des surcharges ne suffisent pas à identifier formellement un composé. Le développement des phases stationnaires chirales (colonne de cyclodextrines) et de la CPG multidimensionnelle a permis de surmonter certaines difficultés rencontrées dans la séparation et l'identification des composés volatils [44-45].

Ainsi, la CPG bidimensionnelle (CPG/CPG), mettant en ligne deux colonnes capillaires, permet la séparation, l'identification et la quantification de composés minoritaires pouvant coéluer avec des composés plus abondants. L'échantillon est injecté dans une pré-colonne, puis les composés qui coéluent sont transférés dans une deuxième colonne pour être séparés.

L'utilisation de colonnes chirales en CPG bidimensionnelle permet l'analyse énantiomérique des constituants d'un mélange complexe. Dans de nombreux cas, la détermination de la distribution énantiomérique est utilisée pour la détection d'adultérations dans les arômes [46-47]. Enfin, la GPG/CPG chirale a été utilisée par König et coll., [48] pour identifier le (-)- δ -amorphène dans une huile essentielle de vétiver.

Les techniques de couplage de la CPG avec des techniques spectroscopiques (SM, IRTF) ont permis une approche beaucoup plus précise de l'identification.

III.2. Le couplage Chromatographie en Phase Gazeuse / Spectrométrie de Masse (CPG/SM)

Les premiers appareils de routine CPG/SM à colonnes capillaires datent de 1975. Depuis, cette méthode de couplage n'a cessé d'évoluer et a trouvé de nombreuses applications dans les domaines de l'agroalimentaire (aliments, eau), des produits pétroliers (carburants, matières synthétiques), des produits naturels (parfumerie, cosmétique, médecine), etc... [49].

Il existe plusieurs analyseurs de masse mais les plus fréquents pour l'analyse des arômes sont le « quadripôle » et le piège à ions ou « ion trap ». Tous deux utilisent la stabilité des trajectoires pour séparer les ions selon le rapport masse sur charge m/z [50-51]. Les analyseurs quadripolaires sont constitués de quatre barres cylindriques. Un cation pénétrant entre les barres sera attiré vers une barre négative. Si le potentiel change de signe avant qu'il ne soit déchargé sur cette barre, il changera de direction. Dans les appareils à quadripôle, les potentiels sont réglés de manière telle que seuls les ions d'une fourchette de masses déterminées traversent les barres.

Par la suite, le faisceau d'ions ayant traversé l'analyseur de masse, doit être détecté et transformé en un signal utilisable. Les détecteurs les plus courants sont les châlons (multiplicateurs d'électrons) et les photomultiplicateurs ; ils convertissent les impacts ioniques en signaux. L'ordinateur enregistre les signaux visualisés sous forme de pics d'intensités variables, rangés sur une échelle de masses. Le multiplicateur de photons permet la détection des ions positifs et dans certains cas des ions négatifs.

Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse (CPG/SM) permet d'effectuer simultanément la séparation et l'analyse des différents constituants d'un mélange complexe. Il existe deux modes d'ionisation : l'ionisation par impact électronique (IE) et l'ionisation chimique (IC). Dans ce dernier cas, on distingue l'ionisation chimique positive (ICP) et l'ionisation chimique négative (ICN).

III.3. Les autres techniques de couplage

Les nombreuses difficultés rencontrées lors de l'analyse de mélanges complexes selon les différentes techniques et méthodes connues ont conduit, récemment, à la mise au point de la spectrométrie de masse multidimensionnelle à double analyseur (SM/SM) [52] ou à triple analyseur [53]. Cette technique, souvent couplée à la CPG, a connu un développement rapide ces dernières années. Le principe consiste à sélectionner un ion issu de la première fragmentation afin de le fragmenter de nouveau. Les fragments de l'ion secondaire constituent, alors le deuxième spectre de masse qui diffère selon l'origine de l'ion primaire. Souvent, le premier spectromètre de masse du couplage fonctionne en mode ionisation chimique et les suivants en mode impact électronique. Cazaussus et coll., [54] ont appliqué cette méthode à l'étude des fragmentations de la khusimone constituant de l'huile essentielle de vétiver bourbon.

Decouzon et coll., [55] ont montré que ce couplage permettait de différencier les quatre isomères du dihydrocarvéol à partir des fragments caractéristiques induits par la stéréochimie de la molécule (position axiale ou équatoriale des groupements hydroxyle et méthyle) alors que cela n'est pas possible en ICN simple.

Le couplage de la CPG avec un spectromètre infrarouge par transformée de Fourier (CPG/IRFT) est une technique particulièrement intéressante lorsqu'il s'agit d'analyser des composés fonctionnalisés en permettant d'identifier des molécules dont les spectres de masse ne sont pas suffisamment différenciés. A titre d'exemple, les quatre isomères du farnésol, ceux du menthol [56], les acétates de bornyle et d'isobornyle [57], les esters linéaires portant les groupements méthacrylate/crotonate et angélate/tiglate [58] ou encore le nérol et le géranol [59] sont distingués sur la base de leur spectre infrarouge. L'IRFT a aussi montré son efficacité dans l'identification de composés susceptibles de subir des transpositions sous l'effet de l'impact électronique.

C'est le cas du germacrène B et du bicyclgermacrène qui subissent une réaction sigmatropique [3,3] (réarrangement de Cope) conduisant au γ -élémane et au bicycloélémane [59-60]. Le développement d'appareils permettant d'atteindre des seuils de sensibilité comparables à ceux de la CPG/SM [61-62] font du couplage CPG/IRFT une technique de plus en plus intéressante dans l'analyse des arômes.

CHAPITRE II. LES COMPOSES PHENOLIQUES : GENERALITES - LES PROCEDES D'OBTENTION ET LES METHODES D'ANALYSES.

I. Généralités

Les polyphénols forment un groupe de composés très divers. Ils se différencient entre eux par le nombre et la position des fonctions hydroxyles ainsi que par la présence de substituants non phénoliques de natures diverses [63]. Ils sont considérés comme des métabolites secondaires. Les composés phénoliques sont des molécules hydrosolubles présentes dans tous les végétaux. Ils ont divers effets sur la physiologie végétale de part leurs actions anti-bactériennes et anti-fongiques. Ils participent à la pigmentation des fleurs, des légumes et de quelques fruits (raisins, agrumes, etc...). Certains d'entre eux sont responsables d'amertume et d'astringence [64-67]. Ils absorbent dans l'ultra-violet [68]. Ils se divisent en deux grands groupes : les acides hydroxycinnamiques et les flavonoïdes.

Les acides hydroxycinnamiques constituent une classe très répandue, parmi laquelle on distingue l'acide caféique. Ce dernier se trouve le plus souvent à l'état d'ester dans la nourriture, complexé avec l'acide quinique, auquel cas l'ester se nomme acide chlorogénique. Cet acide est présent en quantité notable dans le café et de ce fait, l'association entre l'ingestion de café et la baisse de cancer du colon pourrait être liée à cette substance [69].

II. Les acides phénoliques

Ils ne possèdent pas de squelette flavane. Ils sont solubles dans l'éther. Ils peuvent être associés à la lignine, présents sous forme d'ester, ou bien localisés dans la partie de la feuille insoluble dans l'alcool. Ils présentent des propriétés biologiques intéressantes, par exemple, l'acide gallique agit comme inhibiteur de la floraison.

Parmi les acides phénoliques (Figure 5), on distingue :

- les dérivés de l'acide benzoïque (constitués d'un squelette à sept carbones)
- les dérivés d'esters hydroxycinnamiques (constitués d'une structure de type C6-C3)

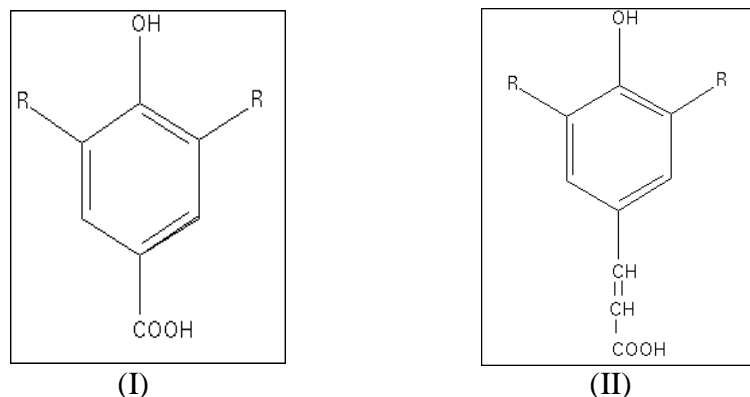


Figure 5 : Acides phénoliques, squelette benzoïque (I) et squelette cinnamique(II).

III. Les flavonoïdes

III.1. Généralités

L'intérêt des flavonoïdes datent de la découverte de la vitamine C, à la suite des travaux de Szent-Gyorgyi en 1938 [70]. Dans les plantes, les flavonoïdes se trouvent le plus souvent à l'état de glycoside (l'autre forme est appelée aglycone), en particulier dans l'alimentation. La forme glycoside, est une molécule de flavonoïde attachée à un sucre comme par exemple la rutine qui est composée d'une molécule de quercétine liée à une molécule de rutinose. La glycosidation augmente la polarité de la molécule ce qui est nécessaire pour leur stockage dans les vacuoles des cellules végétales [71].

Du point de vue chimique, ils constituent un groupe de produits naturels appartenant à la famille des polyphénols. Structuralement, les flavonoïdes ont un squelette commun constitué de 15 atomes de carbone assemblés en trois cycles nommés A, C et B (désignation C6-C3-C6) (Figure 6).

Selon la structure du cycle C, les flavonoïdes se répartissent en plusieurs classes de molécules dont les plus importantes sont les flavones, les flavonols, les flavanones, les flavanols, les flavan-3-ols.

Des études épidémiologiques ont démontré qu'une consommation régulière de ces composés diminue le risque de développement des maladies cardiovasculaires et d'apparition de certains cancers [72-73].

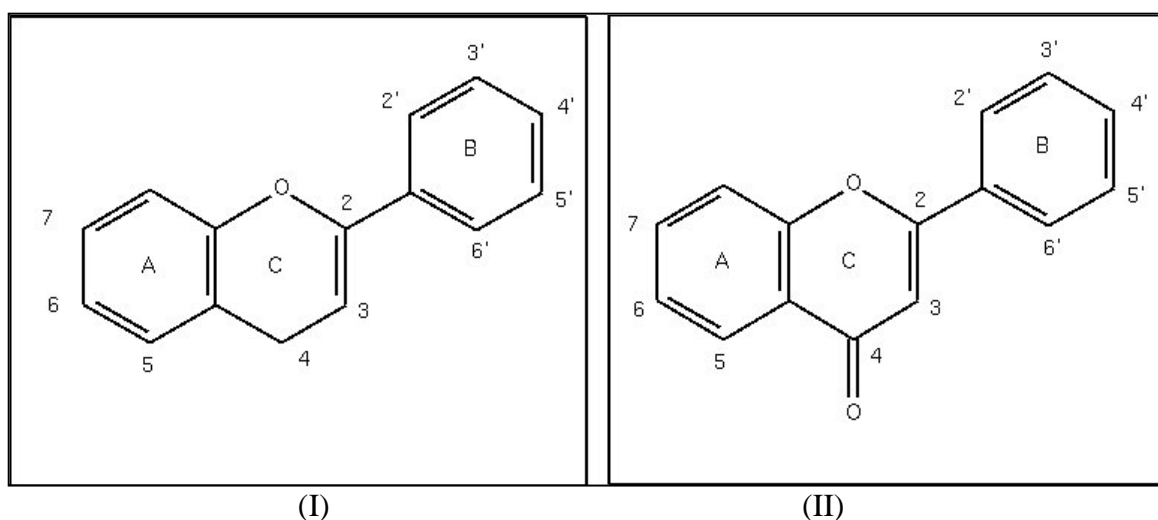


Figure 6 : noyau flavane (I) et noyau 4-oxo-flavonoïde (II).

A est un cycle benzénique condensé avec **C**, hétérocycle pyramique qui peut porter un groupement carbonyle en position 4 auquel cas le noyau est appelé noyau 4-oxo-flavonoïde, **B** est un noyau phénolique substituant de **C** soit en position 2 (flavonoïdes) soit en position 3 (isoflavonoïdes) [69, 71, 74]. Ainsi, le nombre, la position et la nature des substituants déterminent différentes sous-classes de flavonoïdes (selon le degré de substitutions sur le noyau flavonoïde). Parmi celles présentant le plus d'intérêt, on peut citer les flavonols, les flavones, les flavanones, les flavanols, les isoflavones, les dihydroflavonols et les chalcones (groupement carbonyle en position 4) et les anthocyanidines [74].

Leur biosynthèse (figure 7) se fait à partir d'une réaction entre le Malonyl-CoA et le 4-Coumaryl-CoA donnant soit la 4, 2', 4', 6'-tétrahydroxychalcone métabolisée par la chalcone isomérase en naringénine.

Cette réaction est suivie par plusieurs processus enzymatiques ainsi que des méthylations et des glycosidations permettant d'obtenir les différentes classes de flavonoïdes ; soit la 4, 2', 4'-trihydroxychalcone métabolisée par la chalcone isomérase et réductase donnant accès à la branche des isoflavonoïdes uniquement [75].

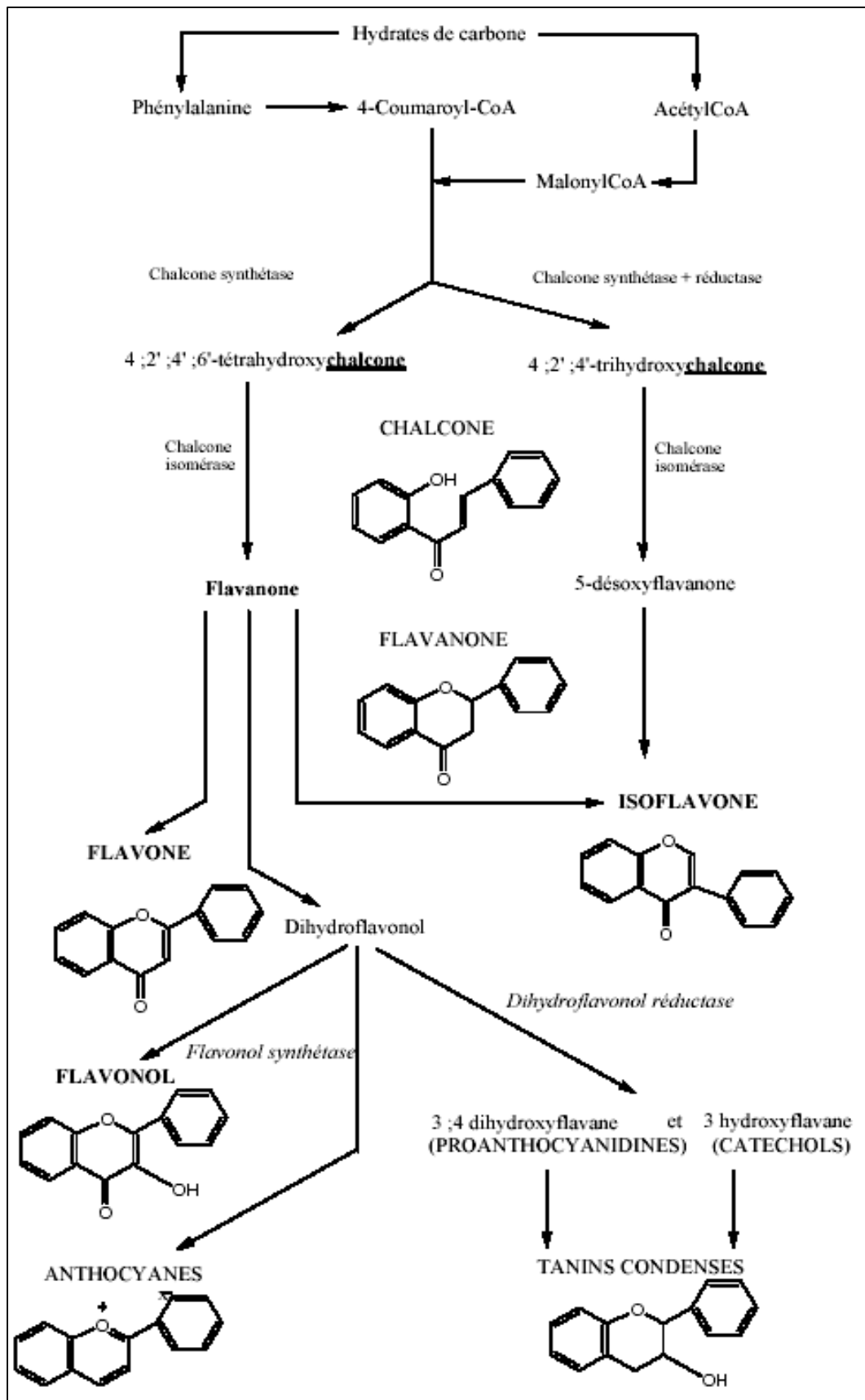


Figure 7 : Voie de biosynthèse des flavonoïdes selon Remesy et coll., [76].

III.2. Importance médicale des flavonoïdes

Les propriétés pharmacologiques de ces substances ont été mises en évidence depuis quelques années, on note des activités anti-virales, anti-inflammatoires, anti-allergiques, anti-tumorales, etc...

On a constaté par exemple que l'augmentation de risques de maladies coronaires CHD (coronary heart disease) est inversement proportionnelle à l'ingestion de fruits. Cependant, la prise journalière de flavonoïdes est difficile à évaluer car elle dépend des habitudes alimentaires. Différents fruits ont été analysés et cette prise a été estimée de 10 à 100 mg/jour, l'absorption s'effectuant le plus vraisemblablement sous forme de glycosides [73]. L'ingestion de quantités de flavonoïdes aurait un lien avec une diminution de ces maladies [72-74]. Ceci a été souvent observé et catalogué comme « french paradox » [73] ; en effet, en ingérant des quantités égales de graisses et en consommant du vin rouge (raisonnablement), des fruits, de l'huile d'olive, les populations issues des régions méditerranéennes ont statistiquement moins de CHD que celles des autres régions.

Les flavonoïdes ont une action anti-oxydante *in-vitro*, ils peuvent limiter la prolifération de radicaux libres en agissant sur les composés oxygénés très réactifs. Ils peuvent également complexer des métaux comme le fer (le thé étant très riche en flavonoïdes, sa consommation trop importante pourrait entraîner des carences en fer [73-74, 77]). Cette capacité anti-oxydante des flavonoïdes semble être plus liée aux arrangements spatiaux des substituants qu'au squelette flavane lui même ; en effet le nombre et le placement des groupements hydroxyles influent sur le caractère anti-oxydant [78].

L'action anti-radicalaire serait aussi liée aux groupements hydroxyles, fortement réactifs : ils donneraient facilement un électron, devenant radical libre à son tour, mais la structure conjuguée rendrait l'électron libre particulièrement stable [72, 78-80].

Les flavonoïdes empêchent également l'agrégation des plaquettes dans les artères (artérioscléroses) ; cette influence serait indirecte, en effet, ils agiraient sur les enzymes responsables et les récepteurs [73].

Les aliments les plus communément étudiés pour leur richesse en flavonoïdes et en acides phénoliques sont la pomme, l'orange, le raisin ainsi que le vin rouge, l'oignon et le thé [73, 52].

Le flavonol quercétine apparaît souvent comme le flavonoïde le plus abondant dans les fruits et dans les légumes, il est le plus cité en littérature avec la myricétine et le kaempférol [71].

Les teneurs en flavonols varient fortement selon le type de fruit, le temps de croissance et l'exposition à la lumière. Ils peuvent être à l'état de traces ou présents à plusieurs centaines de milligrammes [71].

IV. Méthodes d'analyses des acides phénoliques et des flavonoïdes

IV.1. La technique de préconcentration : l'extraction en phase solide EPS

Les cartouches EPS (en anglais SPE, figure 8) permettent de préconditionner les composés [81]. Elles présentent un avantage par rapport à l'extraction classique c'est-à-dire qu'elles nécessitent une quantité limitée de solvant organique.

Les colonnes permettant la séparation des composés phénoliques sont des colonnes C 18 de type ODS (octadécylsilane) à polarité de phase inversée [81, 82].

Les solvants utilisés comme éluants sont des mélanges de type binaire, généralement on utilise un gradient composé d'eau légèrement acidifiée et du méthanol [81, 83-86], ou bien de l'acétonitrile [82, 83].

Les moyens de détections les plus décrits en bibliographie pour l'identification des polyphénols en CLHP sont le détecteur à barrettes de diodes (DAD) [77, 82, 84, 87], le détecteur UV à longueur d'onde fixe [81, 83, 88] et le détecteur électrochimique [89].

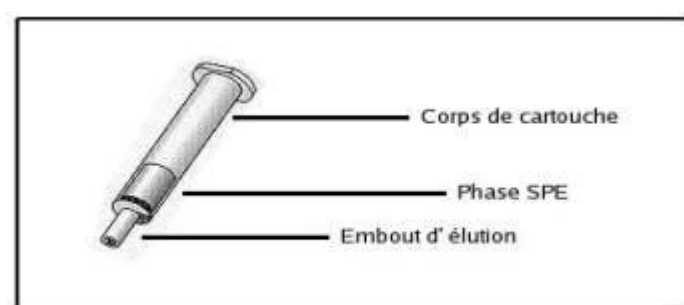


Figure 8 : Représentation d'une cartouche EPS.

Une extraction ESP se décompose en un certain nombre d'étapes plus ou moins nombreuses en fonction de l'adsorbant utilisé et de la complexité de l'échantillon. En général, la procédure est la suivante :

- Conditionnement : (ou solvation) cette étape sert à conditionner la cartouche en mouillant la phase avec un solvant organique (méthanol...) et, dans le cas de greffons longs (C18...).
- Equilibrage : Il faut éliminer l'excédant de solvant de conditionnement en rinçant la cartouche avec le solvant de l'échantillon (de l'eau distillée par exemple dans le cas d'un échantillon aqueux).
- Dépôt de l'échantillon.
- Lavage : Avec un solvant judicieusement choisi, on élimine certains composés indésirables de la cartouche tout en maintenant les composés d'intérêt adsorbés. Cette phase peut être répétée avec divers solvants mais elle est parfois ignorée pour extraire directement les composés d'intérêt en laissant les interférents bloqués sur l'adsorbant.
- Elution : On récupère les composés recherchés avec le solvant approprié.

IV.2. Les techniques qualitatives et quantitatives

Les polyphénols absorbent dans l'ultra-violet, ainsi l'identification se fait principalement par comparaison des spectres UV, mais afin d'améliorer le résultat, la CLHP peut être couplée avec d'autres techniques telle la spectrométrie de masse [83, 90]. Ce couplage permet en effet une meilleure identification des composés élués mais il présente tout de même de nombreuses contraintes de mise en oeuvre. On peut également envisager l'utilisation de la résonance magnétique nucléaire [91-93].

I.2.1. La Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP)

La CLHP est une technique de séparation très puissante, elle est très utilisée dans de nombreux secteurs d'activités tels l'agriculture, l'agroalimentaire, l'industrie chimique et pharmaceutique, les cosmétiques, etc.

C'est une méthode physico-chimique basée sur les différences d'interactions entre les molécules à séparer et les phases mobile et stationnaire. Préalablement, les solutés sont mis en solution dans la phase mobile (solvant). Après son injection, ce mélange passe sous haute pression au travers de la colonne (tube en acier inoxydable) qui renferme la phase stationnaire. Celle-ci est constituée de micro particules de silice, elle est très sensible aux impuretés, il est donc essentiel de purifier et de filtrer l'échantillon avant son injection en tête de colonne (utilisation de pré-colonnes).

La phase stationnaire interagit plus ou moins selon la nature des molécules de solutés, ce qui permet leur séparation. Selon leur affinité, elles se répartissent entre la phase mobile et la phase stationnaire. Les mécanismes d'échange sont basés sur les coefficients de partage.

Les diverses molécules sont éluées à des instants différents en fonction de la polarité de la phase mobile, ces temps sont dits de « rétention », ils dépendent donc de la nature de la phase stationnaire, de la composition de la phase mobile et des conditions analytiques.

Les composés sont identifiés grâce à un détecteur (absorptiométrique, réfractométrique, fluorimétrique, etc...) qui enregistre un signal et le transmet sous forme de pic. Si la séparation est satisfaisante, chaque pic représente un constituant du mélange à séparer. Le chromatogramme représente l'ensemble des pics enregistrés [94].

Il existe plusieurs types de phases stationnaires mettant en jeu des mécanismes de rétention différents, tels la chromatographie d'adsorption, de partage, d'échange d'ions, d'exclusion, etc... Ils dépendent de la nature des forces ou des phénomènes régissant la distribution du soluté entre les deux phases.

La chromatographie de partage est la technique la plus couramment utilisée. La phase stationnaire est composée d'un support (gel de silice) imprégné avec un liquide convenable ou greffée de motifs organiques variés. La séparation est fondée sur le partage des solutés entre la phase greffée et la phase mobile : elle dépend des différences de solubilité des solutés dans les deux phases liquides. Actuellement, les phases greffées sont les plus employées.

On distingue : la chromatographie de partage classique (“normal phase chromatography”) dans laquelle les molécules greffées ont un groupement polaire (NH_2 , $-\text{CN}$), la phase mobile est peu polaire (hexane pur ou en mélange avec un peu de méthanol ou d’acétonitrile) et, la chromatographie de partage à polarité de phase inversée (“ reversed phase chromatography”) où les molécules greffées sont apolaires (principalement des chaînes hydrocarbonées), la phase mobile est polaire, elle est composée de mélanges hydroalcooliques (eau-méthanol ou eau-acétonitrile) [94].

La CLHP présente de nombreux avantages d’application : l’étude de constituants peu ou pas volatils, elle combine vitesse d’analyse, sensibilité et résolution performante. L’analyse se fait généralement à température ambiante ce qui évite les réarrangements thermiques des composés durant la séparation (composés thermosensibles). Les analytes ne sont pas détruits en sortie du détecteur ce qui permet de les récupérer éventuellement pour des analyses ultérieures ou pour purifier des mélanges (chromatographie semi-préparative ou préparative) [94].

La séparation des acides phénoliques et des flavonoïdes par CLHP est conduite de différentes manières selon les auteurs (fruit étudié, extraction, type de colonne, solvant, gradient, etc...). Les extraits peuvent être analysés directement après filtration [85, 77, 95]. Mais cette pratique est utilisable uniquement pour les fruits dont le jus est obtenu facilement. C’est pourquoi, l’analyse des polyphénols par CLHP est souvent précédée d’une extraction liquide-liquide. Les travaux publiés par Justesen et coll., [83], par Escarpa et Gonzalez [84] et par Careri et coll., [88] décrivent l’utilisation du méthanol comme solvant. Ainsi, les extraits sont dissous dans du méthanol puis conservés après filtration. Plus récemment, en 2001, Schieber et coll., [82] ont choisi comme solvant d’extraction l’acétone. Après évaporation, le résidu est dissous dans du méthanol avant son analyse en CLHP.

IV.2.2. Les couplages

La mise en œuvre du couplage de la Chromatographie Liquide à Haute Performance avec la spectrométrie de masse (CLHP/SM) nécessite de contourner certaines difficultés techniques dues à l'écart important entre les conditions opératoires de ces deux techniques. Récemment, un certain nombre d'interfaces ont été conçues et l'identification de certains produits naturels a pu être menée par cette méthode [96]. Les informations apportées par le détecteur à ultra-violet ont pu être conservées dans le couplage CLHP-UV/SM qui a notamment été employé pour l'identification de composés divers (xanthones et flavones) dans des extraits de *gentianaceae* [97, 98]. Carini et coll., [99] ont utilisé le couplage CLHP/SM en mode ionisation chimique positive et négative pour la détermination des polyphénols dans des extraits d'*Helichrysum stoechas*. Baldi et coll., [100] ont utilisé la CLHP (muni d'un détecteur UV) et le couplage CLHP/SM afin d'identifier les composés non volatils (coumarines et flavonoïdes) présents dans quatre extraits de zeste de citron obtenus après extraction par divers solvants. L'association des spectres UV-visible et des spectres de masses apporte suffisamment d'informations structurales. Ruberto et coll., [101] dosent par CLHP-DAD et CLHP/SM les anthocyanes et les flavonols des baies de raisin.

La RMN du proton apporte des informations extrêmement précieuses sur la structure des molécules mais présente l'inconvénient d'être beaucoup moins sensible que les techniques spectroscopiques. Néanmoins, le couplage avec la CLHP (CLHP/RMN ^1H) a pu être mis en œuvre assez récemment, depuis que le développement d'aimants de plus en plus puissants a abaissé le seuil de détection à des valeurs de l'ordre du nanogramme. Par ailleurs, l'apparition de colonnes de CLHP de plus en plus fines combinées à des appareils de RMN de plus en plus sensibles, a permis l'utilisation de techniques d'irradiation sélective [102-103]. Cette analyse a été appliquée à l'analyse des impuretés dans les drogues [102-104], les métabolites de médicaments et de vitamines [105-106].

CHAPITRE III. GENERALITES – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE DES COMPOSES VOLATILS ET POLYPHENOLIQUES DU GENRE *CITRUS* ET DE *MYRTUS COMMUNIS*.

I. Les agrumes

I.1. Généralités

Les principaux agrumes cultivés pour la production fruitière sont les orangers, les mandariniers, les clémentiniers, les citronniers et les pomelos. D'autres espèces de moindre importance peuvent faire l'objet de culture dans certaines régions tel le cédratier en Corse et en Italie.

I.1.1. Taxonomie chez les agrumes

Le groupe des agrumes appartient à la famille des Rutaceae, sous famille des Aurantioideae, tribu des Citreae et sous tribu des Citrinae [107]. Les agrumes se répartissent en plusieurs genres dont *Poncirus*, *Fortunella* et *Citrus* sont les trois genres les plus cultivés à travers le Monde. La figure 9 reprend toute cette répartition en cascade.

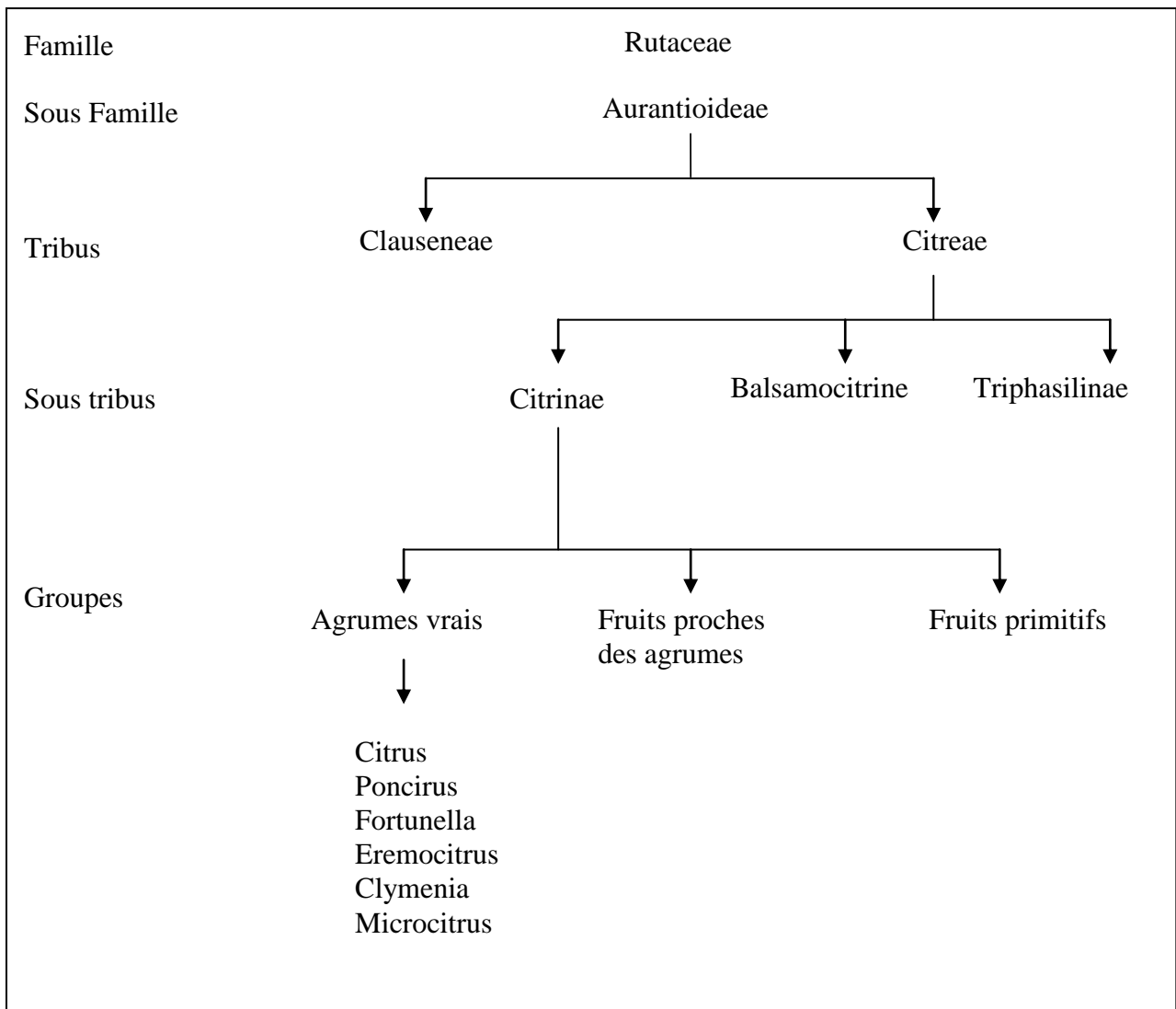


Figure 9 : Taxonomie chez les agrumes d'après Swingle [108].

Le genre *Poncirus* ne renferme qu'une seule espèce à savoir le *Poncirus trifoliata*. Cette espèce est essentiellement utilisée en agrumiculture comme porte greffe car ses fruits ne sont pas comestibles.

Le genre *Fortunella* comprend six espèces dont deux seulement font l'objet d'une culture dans le Monde. Il s'agit de *Fortunella japonica* et *Fortunella margarita*.

Avec ses 145 espèces dénombrées, le genre *Citrus* est le plus important. C'est au sein de ce genre que se rencontrent les principales espèces cultivées :

- Les oranges : *Citrus sinensis* ;
- Les mandarines : *Citrus reticulata* ;
- Les clémentines : *Citrus clementina* ;
- Les citronniers : *Citrus limon* ;
- Les pomelos : *Citrus paradisi*.

La classification des agrumes est un problème que les spécialistes s'accordent à qualifier de complexe. En effet, la complexité taxonomique des agrumes s'explique par de larges possibilités d'hybridations intra ou interspécifiques, par la polyembryonie qui peut fixer ces structures hybrides, par l'étendue de l'aire de culture où les structures génétiques ont pu évoluer indépendamment par le biais de différentes pressions environnementales [109]. Des divergences en la matière se manifestent entre les opinions des taxonomistes, ainsi, deux grandes classifications existent, celle de Tanaka [110] qui comprend 156 espèces tandis que celle de Swingle [108] n'en distingue que seize. Tanaka élève au rang d'espèces de nombreux hybrides intra ou interspécifiques.

I.1.2. Descriptions morphologique et physiologique

Les agrumes possèdent un système racinaire et un système aérien, nous nous limiterons à la description de la partie aérienne, partie la plus importante pour l'étude des composés volatils et des flavonoïdes.

Les plants d'agrumes cultivés sont généralement composés de deux fractions :

- Une partie aérienne, essentiellement constituée par la variété (ou cultivar) de l'espèce cultivée (oranger, mandarinier, etc...). C'est la partie productive de l'arbre, c'est-à-dire celle qui portera le fruit.
- Une partie souterraine, formée par le porte greffe (ou sujet). C'est la partie qui assure à la fois l'ancrage de l'arbre au sol, son alimentation en eau et en sels minéraux.

Les fruits des principales espèces et variétés cultivées du genre *Citrus* diffèrent par leur coloration, leur forme, leur calibre, la composition de leur jus et leur époque de maturité. Cependant, tous les fruits des *Citrus* cultivés présentent la même structure anatomique (figure 10). On distingue différentes parties :

- L'écorce, généralement peu développée, constitue la partie non comestible du fruit. Elle est formée de l'épicarpe et du mésocarpe externe et interne. À maturité du fruit, c'est l'épicarpe qui se colore en orangé.
- La pulpe formée par l'endocarpe est la partie comestible du fruit. Elle est constituée par un ensemble de poils ou vésicules renfermant le jus.
- Les pépins proviennent de la fécondation. Chez le clémentinier, l'absence de pépins est fonction des conditions de la pollinisation, l'autofécondation est impossible.

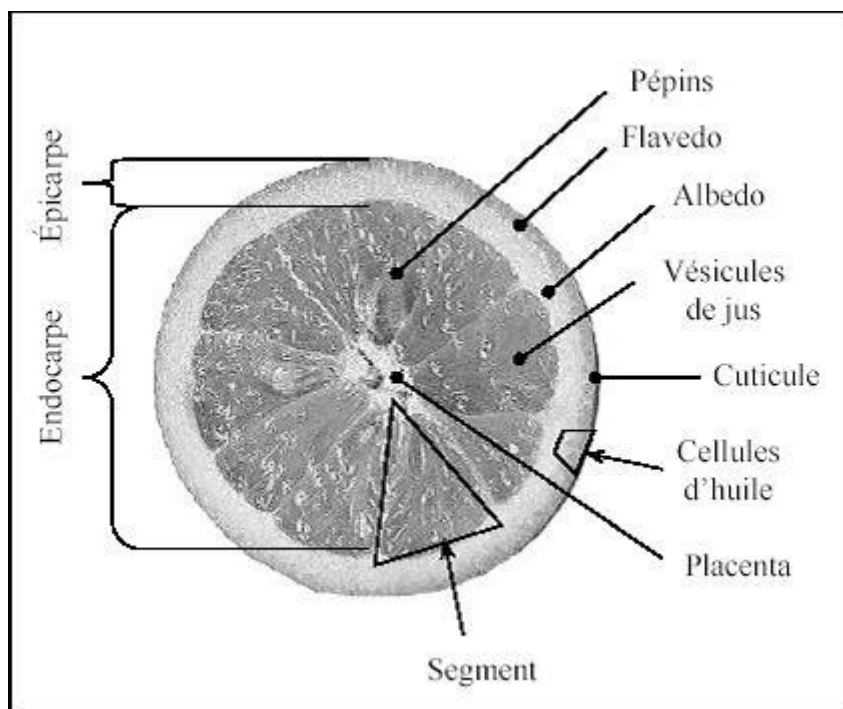


Figure 10 : Caractéristiques morphologiques d'un *Citrus* [108].

I.1.3. Le porte greffe

En plantation commerciale, les agrumes se présentent sous la forme de complexe cultivar / porte-greffe. Le choix de la variété est basé sur des critères relatifs aux fruits et celui du porte-greffe sur ceux de l'adaptabilité aux sols et aux pathogènes qui s'y trouvent et de la résistance au froid.

140 porte-greffes ont été testés pour diverses combinaisons entre cultivar et porte-greffe sur les 30 dernières années à travers le Monde. Les observations faites sur le rendement, le calibre et la qualité des fruits ont démontré la supériorité des porte-greffes de type *Poncirus trifoliata* et citrange Carrizo (hybride : *P. trifoliata* x *C. sinensis*). À la station de Recherches Agronomiques INRA-CIRAD de San-Ghjulianu, le porte-greffe utilisé est le citrange Carrizo (*P. trifoliata* x *C. sinensis*).

I.1.4. La maturation

La maturation du fruit se manifeste par le changement de la coloration de son épiderme et par la qualité de la teneur en jus de sa pulpe. Les teneurs en sucres dissous augmentent alors que les concentrations en acides diminuent. La détermination du rapport [Sucres] / [Acides] (S : teneur du jus en sucres, A : acidité du jus) permet de mesurer l'état de maturité du fruit. Les normes prescrites pour l'exportation des agrumes sont de 7 à 7,5 aussi bien pour les oranges que pour les mandarines et les clémentines.

I.1.5. L'hybridation

Les critères de sélection des cultivars diffèrent selon la destination de la production. La transformation implique des cultivars très productifs avec une bonne teneur en jus et en sucres. Le commerce du fruit frais privilégie les qualités organoleptiques (arômes, saveur, acidité, facilité d'épluchage, aspermie, couleur, etc...). L'appréciation de ces critères varie selon le consommateur, ses habitudes alimentaires et son mode d'utilisation des fruits.

L'objectif de l'hybridation est d'obtenir un fruit en adéquation avec le goût du consommateur mais également des arbres plus résistants aux maladies et aux conditions climatiques.

Le but avoué est une augmentation de la production tout en conservant les caractéristiques intrinsèques du fruit qui en font un produit de qualité.

En Europe, le marché des agrumes a connu ces dernières années une progression constante de la demande en petits fruits, de la clémentine en particulier. Pour faire face à cette demande, les producteurs souhaitent étendre la gamme variétale de façon à allonger la période de production. La stratégie retenue est l'hybridation sexuée entre des géniteurs diploïdes et tétraploïdes. Des hybrides somatiques interspécifiques (*C. reticulata* x *C. sinensis*) ont été obtenus et ils sont utilisés pour polliniser des cultivars de mandarinier diploïdes et monoembryonnés.

I.1.6. Les mandarines

La mandarine est un fruit originaire du nord-est de l'Inde, de la Chine et du Japon. Introduite en Europe au XVII^{ème} siècle, la mandarine est cultivée dans les régions où les hivers sont doux et les étés tempérés, particulièrement dans les pays méditerranéens, au Brésil, en Argentine, aux Etats-Unis [108] et en Australie [111]. Les mandarines et leurs hybrides, dénommés petits agrumes, concurrencent aujourd'hui les oranges sur le marché des fruits frais. En effet, les mandarines correspondent à une attente du consommateur, à savoir un fruit juteux à chair fondante et parfumée, présentant un rapport sucres / acides équilibré. Les différentes variétés de mandarines se caractérisent par la grande diversité de leurs caractères morphologiques et horticoles. Cette grande diversité rend difficile la classification des mandarines. Selon Swingle [108], toutes les variétés de mandarines appartiennent à l'espèce *Citrus reticulata*, tandis que Tanaka les répartit en plus de trente espèces [110] dont *Citrus reticulata* qui est la plus étudiée d'entre elles [112].

I.1.7. Les clémentines

L'origine de la clémentine est mal définie, certains taxinomistes la considèrent comme un hybride de la mandarine méditerranéenne pollinisée par une variété ornementale d'orange amère. Tanaka [110] l'érige au rang d'espèce et lui donne le nom de *Citrus clementina* Hort.ex Tan., tandis que Swingle [108] la considère comme une variété dans le groupe de mandarines ou comme un hybride plus proche des oranges douces.

La clémentine fut « découverte » en 1898 par le père Clément à Oran, la clémentine est un fruit sans pépin et facile à éplucher. *C. clementina* Hort. ex Tan. est devenue le « type de mandarine » le plus apprécié dans les régions méditerranéennes. Elle est surtout cultivée en Espagne, au Maghreb et en Corse [113]. Bien que relativement récente, la clémentine est à

l'origine de quelques mutations, chacune d'elles étant caractérisée par l'époque de maturité, la fertilité, la couleur et la consistance du fruit.

I.1.8. Aspect économique

Avec 81 millions de tonnes produites en 1994, les agrumes occupent le premier rang des productions fruitières dans le Monde [110]. Leur culture s'étend sur plus de trois millions d'hectares et les principaux pays producteurs sont les Etats-Unis, le Brésil, le Japon et l'Espagne [114-116]. Les agrumes produits sont essentiellement les oranges (53,4 millions de tonnes), puis les clémentines et les mandarines (13,2 millions de tonnes), les citrons et les limes (7,6 millions de tonnes) et enfin, les pomelos (5,6 millions de tonnes) [116].

La production du bassin méditerranéen est principalement constitué par des oranges (20% de la production mondiale) et par des clémentines et des mandarines (30% de la production mondiale). La clémentine de Corse bénéficiant d'une Indication Géographique Protégée (IGP), est devenue avec 25 000 tonnes produites par an le premier produit d'exportation de l'île, représentant 6 % de la production dans le bassin méditerranéen.

I.2. Les composés volatils du genre *Citrus*

À notre connaissance, peu d'études [117-119] concernent la composition des arômes de clémentines et de mandarines. Après extraction liquide-liquide, les différents auteurs identifient par CPG/SM des monoterpènes hydrocarbonés comme composés majoritaires, suivi par des esters et des alcools (essentiellement non terpéniques) présents en moindre proportion, et enfin, par des aldéhydes et des cétones.

En 2004, Selli et coll., [120] analysent les volatils contenus dans le vin de mandarine par MEPS ; ils utilisent une fibre de type PDMS (polydiméthylsiloxane) et comparent les résultats obtenus par les deux modes d'extraction, à savoir par espace de tête (HS) et par immersion directe (ID).

Ils identifient 15 constituants en espace de tête et 14 en immersion directe. Parmi les 15 molécules identifiées, on dénombre 12 composés linéaires non terpéniques (8 esters et 3 alcools) et 3 monoterpènes hydrocarbonés. Les esters et les alcools sont les familles les mieux représentées, ils constituent en effet 99% des composés volatils. Les 3 monoterpènes sont le limonène, l' α -terpinène et le terpinolène. Les constituants sont les mêmes quelque soit le mode d'extraction.

En 2005, Pérez et coll., [121] utilisent la MEPS pour l'analyse des composés volatils d'une variété de mandarine (*C. reticula* var. *hermandina*) qui subit un entreposage pendant 9 jours selon différents modes de stockage : à 5°C, à 20°C et par traitement intermittent TI (à 5°C puis 20°C). Les auteurs identifient 32 composés dans le jus de mandarine, les plus abondants étant l'éthanol, le limonène, l'acétaldéhyde et le linalol suivi du β -pinène, du sabinène et du myrcène. Les auteurs montrent qu'après 9 jours de stockage il y a une diminution de 20% de la concentration en limonène lorsque les fruits sont entreposés selon le mode de stockage TI. L'altération des monoterpènes par oxydation est un indicateur important de la mauvaise qualité d'un fruit.

Dans le genre *Citrus*, l'orange est le fruit le plus étudié car c'est le deuxième fruit le plus apprécié des consommateurs (après la pomme et avant la banane). Elle possède une valeur nutritive et des propriétés sensorielles reconnues. De ce fait, les études sur les arômes de l'orange sont nombreuses et les auteurs ont identifié plus de 200 composés volatils dans les diverses variétés d'oranges [122-126]. La technique utilisée pour la caractérisation des composés volatils est l'extraction liquide-liquide suivie d'une analyse par le couplage CPG/SM. Le limonène est toujours le composé majoritaire contribuant à la flaveur de l'orange. Les autres volatils présents dans le jus d'oranges incluent quelques monoterpènes comme le myrcène, le γ -terpinène, le linalol et l' α -terpinéol qui contribuent avec une note plus ou moins élevée à la flaveur de l'orange [127]. Enfin, des esters, des aldéhydes et des cétones sont également présents en quantités appréciables.

Le développement récent de la MEPS permet d'effectuer des analyses rapides et répétitives des arômes présents dans les jus de fruits. La première étude des composés volatils du jus d'orange par cette méthode est réalisée en 1996 par Steffen et Pawliszyn [128].

Les auteurs comparent les performances de deux fibres à savoir celle de type PA (polyacrylate) et celle de type PDMS (polydiméthylsiloxane) ; ils préconisent la PA en mode espace de tête pour l'étude des arômes du jus d'orange. En effet, cette fibre adsorbe en quantité plus importante les composés volatils du jus d'orange, avec un taux de 36% de sel apporté dans le jus. L'identification donne l'éthanol, le méthanol et le limonène comme composés majoritaires dans l'ordre décroissant d'abondance. La présence des deux alcools nous surprend mais nous donnons les résultats tels publiés par les auteurs bien que dans aucunes autres études ainsi que dans la notre ces composés sont présents.

En 1998, Jia et coll., [129] optimisent les paramètres de la MEPS en mode espace de tête pour l'analyse qualitative et quantitative des composés volatils du jus d'orange. Les auteurs utilisent la fibre PDMS et étudient les effets de la température, du temps d'adsorption et de l'agitation et en déduisent les paramètres optima correspondant au maximum d'adsorption de la fibre.

Par chauffage du jus à 60°C avec un temps d'extraction de 20 minutes, ils quantifient les 5 composés majoritaires du jus d'orange : le limonène, l' α -pinène, l'octanal, le décanal et le butyrate d'éthyle.

On peut également citer les travaux de Bazemore et coll., [130] et de Miller et coll., [131] qui utilisent tous la fibre PDMS et qui n'apportent pas de nouvelles informations par rapport aux travaux des auteurs précédents.

En 2001, Jordan et coll., [132] comparent les composés volatils du jus d'orange en fonction du pourcentage de matière insoluble qu'il renferme (respectivement 10 à 15% et 3%). Ils utilisent pour cela la MEPS en mode espace de tête et comparent les deux mêmes fibres que précédemment. En diminuant la proportion de matière insoluble (pulpe), les auteurs observent pour les deux fibres, que la quantité d'aldéhydes, d'alcools, d'esters, de cétones et de composés hydrocarbonés terpéniques diminuent de façon significative. Les résultats montrent également que le coefficient de distribution est différent suivant les fibres. En effet, la PDMS est une fibre retenant davantage les composés apolaires (composé majoritaire le limonène) alors que la PA est considérée comme un adsorbant polaire qui retient préférentiellement les composés polaires (l'acétone).

En 2003, Rega et coll., [133] analysent avec un chromatographe équipé d'un détecteur olfactométrique, les composés volatils du jus d'orange obtenus par MEPS. Les résultats montrent que la fibre PDMS-DVB-CAR (divinylbenzène-carboxen-polydiméthylsiloxane) a une meilleure sensibilité (pour un temps d'exposition de 5 min) que la fibre CAR-PDMS (carboxen-polydiméthylsiloxane). Le limonène est la molécule majoritaire représentant 93% des composés volatils.

I.3. Les flavonoïdes du genre *Citrus*

Il n'existe que très peu d'études sur l'analyse des flavonoïdes de la clémentine et de la mandarine, nous détaillons à la suite ces quelques travaux ainsi que ceux effectués sur l'orange.

En 1998, Mouly et coll., [134] ont travaillé sur les flavanones glycosides et flavones polyméthoxylées présentes dans les diverses variétés d'orange et de mandarine. L'analyse qualitative et quantitative a été faite par CLHP-DAD (détecteur à barrettes de diodes) par comparaison des temps de rétention et des spectres UV réalisés à deux longueurs d'ondes (280 nm et 330 nm).

Celles-ci correspondent aux maxima d'absorption des flavanones glycosides d'une part et des flavones polyméthoxylées d'autre part. L'analyse met en évidence la présence de la narirutine, de l'héspéridine, et de la didymine pour les flavanones glycosides. La sinensétine, l'hexaméthoxyflavone, la nobilétine, la scutélarine, l'heptaméthoxyflavone et la tangéretine pour les flavones polyméthoxylées (figure 11). Les flavanones glycosides (400 mg.l^{-1}) sont les molécules les plus abondantes avec un taux dix fois plus important que les flavones polyméthoxylées (40 mg.l^{-1}).

Pupin et coll., [135] ont étudié la composition des flavanones glycosides dans diverses variétés d'oranges, ils ont conclu que la narirutine et l'héspéridine sont les composés les plus abondants.

Oufedjikh et coll., [136] ont étudié l'effet de l'irradiation γ sur la clémentine, ils montrent que les concentrations en flavonoïdes diminuent de moitié après irradiation. L'analyse par CLHP-UV-VIS des flavonoïdes obtenus par extraction liquide/liquide indiquent que la clémentine est une source importante de composés polyphénoliques telles que les flavanones glycosides et les flavones polyméthoxylées. Ils identifient la scutélarine, l'isoscutélarine, la tangéretine, la sinensétine, la nobilétine, la quercétogétine et l'heptaméthoxyflavone (figure 11).

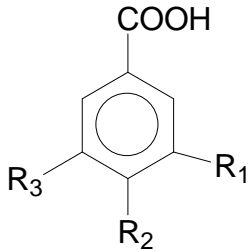
Swatsitang et coll., [137] analysent les composés phénoliques dans le jus d'orange et isolent les flavanones glycosides et les flavones polyméthoxylées. Les acides phénoliques les plus abondants sont l'acide caféique et l'acide gallique (figure 11).

En 2001, Gorinstein et coll., [138] déterminent la composition en acides phénoliques de la peau d'orange par fluorescence. Les composés identifiés par ordre décroissant sont l'acide caféique, l'acide p-coumarique, l'acide sinapique, l'acide férulique et l'acide ascorbique (figure 11).

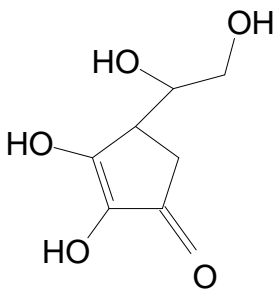
Récemment, Belajová et Suhaj [85] analysent par CLHP-DAD, les polyphénols dans le jus d'orange fraîchement pressé. Ils en déduisent que l'hespéridine est le composé majoritaire avec une teneur de 92 mg.l^{-1} . Les autres composés ont des teneurs plus faibles telles la quercétine (23 mg.l^{-1}), la néohespéridine (7 mg.l^{-1}) et la naringine (2 mg.l^{-1}).

Whitman et coll., [139] mettent en évidence les bienfaits des flavanones glycosides et des flavones polyméthoxylées sur la diminution du taux de cholestérol.

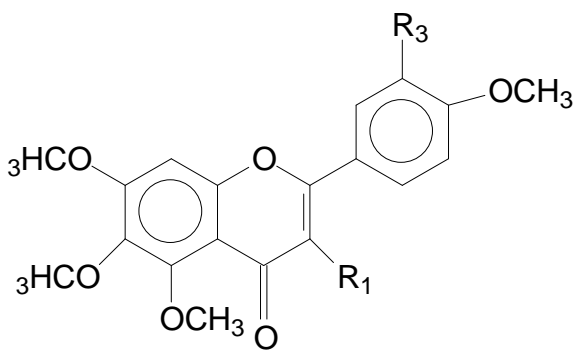
Acide benzoïque



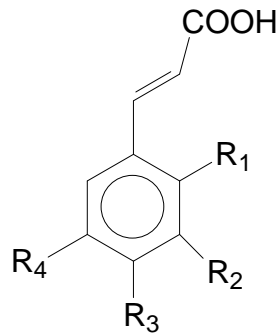
Acide gallique, $R_1=R_2=R_3=OH$



Acide ascorbique



Acide cinnamique

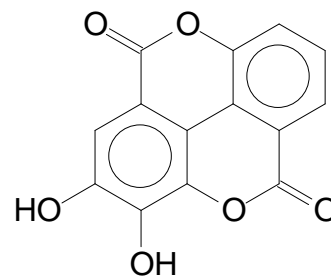


Acide férulique, $R_1=R_2=H$, $R_3=OH$, $R_4=OCH_3$

Acide-p-coumarique, $R_1=R_2=R_4=H$, $R_3=OH$

Acide caféique, $R_1=R_2=H$, $R_3=R_4=OH$

Acide sinapique, $R_1=H$, $R_2=R_4=OCH_3$, $R_3=OH$



Acide ellagique

Flavones polyméthoxylées :

sinensétine, $R_1=R_2=H$, $R_3=OCH_3$

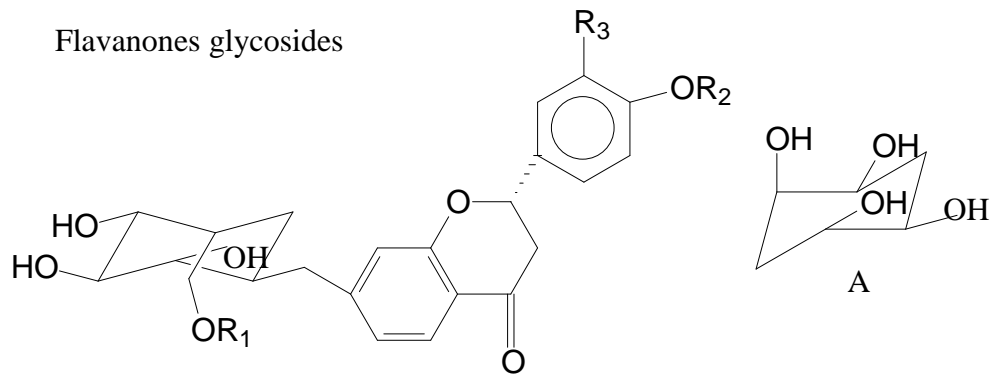
hexaméthoxyflavone, $R_1=R_3=OCH_3$, $R_2=H$

nobilétine, $R_1=H$, $R_2=R_3=OCH_3$

scutélarine, $R_1=R_2=R_3=H$

heptaméthoxyflavone, $R_1=R_2=R_3=OCH_3$

tangéretine, $R_1=R_3=OCH_3$, $R_2=H$



narirutine, R=A, R₁=R₂=R₃=H

naringine, R=R₂=R₃=H, R₁=A

hespéridine, R=A, R₁=H, R₂=CH₃, R₃=OH

didymine, R=A, R₁=H, R₂=CH₃, R₃=H

néohespéridine, R= H, R₁=A, R₂=CH₃, R₃=OH

Figure 11 : Structure des polyphénols présents dans le genre *Citrus*.

II. Le myrte commun

II.1. Taxonomie du myrte commun

Le myrte commun (*Myrtus communis* L.), famille des myrtacées, pousse spontanément et en abondance sur tout le littoral Corse. C'est un arbrisseau de un à deux mètres de hauteur ; en buissons denses d'un vert brillant. Il se remarque par ses fleurs blanches très ouvertes et ses nombreuses étamines en touffe ébouriffée. Son odeur aromatique forte et particulière est l'un de ses traits de caractère. La plante renferme de nombreuses poches sécrétrices surtout au niveau des feuilles. Ces dernières sont persistantes, opposées, à très court pétiole, coriaces et d'un vert brillant. Les fleurs apparaissent au début de l'été ; elles sont solitaires sur un long pédoncule à l'aisselle des feuilles et très odorantes. Les fruits sortent à l'automne, ce sont des baies ovoïdes noires bleuâtres à peau charnue, conservant à leur partie supérieure les restes du calice. Ces fruits sont comestibles mais âpres et astringents.

II.2. Aspect économique

Le myrte commun est doté de vertus médicinales [140] notamment utilisé comme antiseptique et désinfectant mais également pour ses propriétés balsamiques. Ce sont les qualités aromatiques et médicinales du myrte qui favorisent son utilisation dans les industries pharmaceutique, cosmétique et agroalimentaire. Dans les régions méditerranéennes, on fait fermenter et macérer les baies pour obtenir de la liqueur et du vin [140].

II.3. Les composés volatils du myrte commun

Diverses études concernent l'analyse des composés volatils présents dans les feuilles du myrte commun. En revanche, très peu de travaux traitent de la composition en volatils des baies.

En 1983, Mazza [141] identifie les composés volatils des baies du myrte (*myrtus communis*) par extraction au méthanol pendant 48 heures. L'extrait est analysé par CPG/SM et 67 constituants sont identifiés. Les principales molécules sont l' α -pinène, le 1,8-cinéole et le limonène représentant 72% de la fraction volatile. Les molécules hydrocarbonées représentent 51%, 11 terpènes hydrocarbonés sont identifiés (l' α -pinène, le 3-carène, le limonène, le γ -terpinène, le p-cymène et le terpinolène). La fraction oxygénée est dominée par des monoterpènes (57% de celle-ci); le 1,8 cinéole, le linalol, l' α -terpinéol sont les plus abondants.

Nous pouvons également citer les travaux de Flamini et coll., [142] qui ont étudié les composés volatils des fruits par CPG/SM et CPG-FID après préconcentration des analytes par MEPS (fibre PDMS). Ces analyses menées sur des fruits récoltés dans deux stations différentes en Italie permettent d'identifier les composés majoritaires comme étant l' α -pinène (47,2% et 24,7%), le 1,8-cinéole (14,6% et 8,0%), le (E)- β -caryophyllène (7,9% et 14,4%) et le β -élémane (présent dans une seule station à 17,2%).

Différents articles concernent l'étude des huiles essentielles obtenues par hydrodistillation des feuilles du myrte commun. Ils fournissent une description détaillée de la composition chimique de ces huiles [143-146] et peuvent ainsi nous aider davantage dans l'interprétation de nos résultats.

Les premiers travaux datent de 1976 [143], l'auteur montre une composition en monoterpènes élevée dont l' α -pinène et le 1,8-cinéole sont les deux composés les plus abondants.

Les travaux successifs tendent à montrer une variabilité de la composition chimique des huiles essentielles du myrte en fonction de la géographie.

La quasi totalité des huiles essentielles présente une abondance élevée en 1,8-cinéole (19-45%). On distingue 2 groupes selon que l'acétate de myrtényle soit présent en quantité appréciable ou absent. Chaque groupe peut être divisé en 2 sous groupes en fonction du rapport α -pinène / acétate de myrtényle ou du rapport α -pinène / 1,8-cinéole.

Dans le 1^{er} groupe, les huiles essentielles du Maroc, du Portugal, de la France continentale, de l'Albanie, de la Yougoslavie sont caractérisées par d'importantes quantités d'acétate de myrtényle (9-25%) et d' α -pinène (18-25%). En fait, il faudrait être plus nuancé ; se rattachant à ce groupe on a trouvé au Maroc et en France des huiles essentielles riches en terpinène-4-ol. Les huiles essentielles d'Espagne présentent une abondance élevée en acétate de myrtényle (35%) et une proportion plus faible en α -pinène (8%).

Au niveau du 2nd groupe, dans les huiles essentielles d'Iran, du Liban, on note des abondances équivalentes en 1,8-cinéole et en α -pinène tandis que les huiles essentielles de Tunisie, de Sardaigne et de Corse se caractérisent par un taux particulièrement élevé en α -pinène (51-53%).

Enfin, les huiles essentielles de Grèce se singularisent par une quantité appréciable de linalol et de limonène.

S'agissant plus spécialement de la composition de l'huile essentielle de Corse [145], elle est constituée d'une quarantaine de composés dont les majoritaires sont l' α -pinène (51,2%), le 1,8-cinéole (eucalyptol : 23,6%), le limonène (5,9%), l' α -terpinéol (3,8%) et l'acétate de géranyl (1,9%). La composition chimique est relativement stable de juin à novembre.

II.4. Les flavonoïdes du myrte commun

Nous reprenons, ci-dessous, les principaux travaux relatifs à l'étude des composés phénoliques du myrte commun.

Les premières études sur les composés phénoliques ont été réalisées en 1967 par El-Sissi et El-Ansary [147] et concernent l'analyse des flavonoïdes contenus dans les feuilles.

En 1987, Diaz et Abeger [148] analysent les composés phénoliques simples et principalement les flavonoïdes et les acides phénoliques contenus dans les feuilles du myrte. Après extraction au méthanol, l'extrait est passé dans une colonne ouverte pour l'isolement des molécules. Les fractions ainsi récoltées sont soumises à des études chromatographiques, spectrophotométriques et spectrofluométriques. Les constituants identifiés sont les acides ellagique et gallique (figure 11), la quercétine et la patulétine (figure 12).

Plus récemment, les travaux de Martin et coll., [149] sur les composés polyphénoliques du péricarpe du fruit du myrte indiquent une composition riche en myricétine, en hespéridine et en esculine. Les composés sont extraits par un mélange méthanol-eau (60 / 40) à température ambiante et séparés par chromatographie sur colonne ouverte. L'identification se fait par spectrométrie UV et par RMN du carbone-13 et du proton.

Romani et coll., [150] ont étudié la composition des polyphénols extraits au solvant (éthanol à 70 %) à partir des feuilles du myrte. L'extrait est purifié puis l'analyse qualitative et quantitative se fait par CLHP-DAD et CLHP/SM.

Les principaux composés sont l'acide gallique, l'acide caféique, l'acide ellagique, la (-) catéchine, la (-) épicatechine, la (-) épigallocatechine, la myricétine-3-O-galactoside, la myricétine-3-O-rhamnoside, la quercétine-3-O-galactoside et la quercétine-3-O-rhamnoside (Figure 12). L'analyse est réalisée à plusieurs longueurs d'ondes à savoir : 254 nm, 280 nm, 310 nm, 330 nm et 360 nm.

Récemment, en 2006, Montoro et coll., [151] ont travaillé sur la stabilité et l'activité antioxydante des polyphénols extraits des baies du myrte pour la préparation des liqueurs en Sardaigne et en Italie.

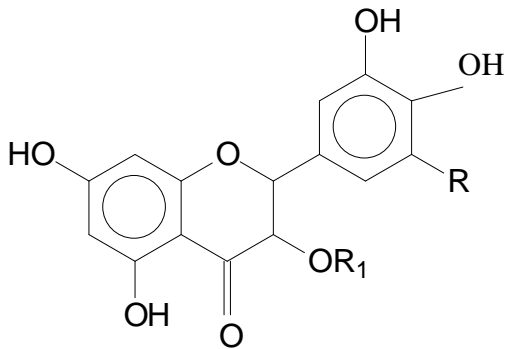
Ils ont dosé les flavonoïdes et les anthocyanes par CLHP-UV-VIS et l'identification par LC/SM-ESI (couplage de la chromatographie en phase liquide à la spectrométrie de masse en mode ionisation : Electrospray), en se plaçant à deux longueurs d'ondes caractéristiques de ces deux classes de composés polyphénoliques à savoir 350 nm et 520 nm. La macération s'est déroulée en laissant les baies au contact de l'éthanol à 70% pendant 40 jours. Ils ont pu identifier 14 composés, parmi lesquels 8 anthocyanes dont les majoritaires sont la delphinidine-3-O-glucoside, la pétunidine-3-O-glucoside et la cyanidine-3-O-glucoside. À des teneurs plus faibles, on trouve la cyanidine-3-O-glucoside, la paéonidine-3-O-glucoside, la delphinidine-3-O-arabinoside, la pétunidine-3-O-arabinoside, la malvidine-3-O-arabinoside, la paéonidine-3-O-arabinoside et la delphinidine-3-O-arabinoside (figure 12). Ils indiquent aussi la présence de 6 flavonoïdes, dont les composés majoritaires sont la myricétine-3-O-galactoside, la myricétine-3-O-rhamnoside et la quercétine-3-O-glucoside. À des concentrations plus faibles, on note la présence de la myricétine-3-O-arabinoside, de la quercétine-3-O-rhamnoside et de la myricétine (figure 12).

Ils ont montré que les concentrations en flavonoïdes restent stables pendant une conservation d'un an contrairement aux anthocyanes dont les quantités diminuent rapidement au bout de trois mois pour s'annuler après six mois de conservation.

Montora et coll., [152] utilisent différentes techniques pour l'identification (RMN et LC-ES/MS) et la quantification (CLHP-UV-VIS en utilisant des standards internes) des anthocyanes présents dans les baies du myrte.

Flavonols simples et glycosides :

myricétine-3-O-galactoside, R=OH, R₁=galactose



myricétine-3-O-arabinoside, R=OH, R₁=arabino

myricétine-3-O-rhamnoside, R=OH, R₁=rhamnose

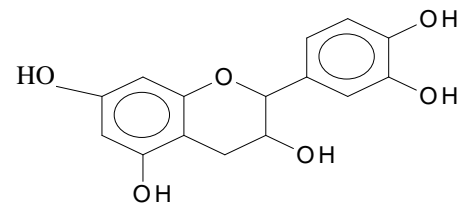
quercétine-3-O-rhamnoside, R=H, R₁=rhamnose

quercétine-3-O-glucoside, R=H, R₁=glucose

myricétine, R=OH, R₁=H

quercétine, R=H, R₁=H

Flavanols :



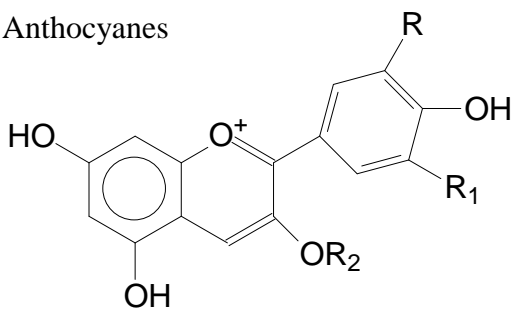
isomères :

catéchine, R=H

épicatechine, R=H

épigallocatechine, R=H

Anthocyanes



delphinidine-3-O-glucoside, R=R₁=OH, R₂=glucose

pétunidine-3-O-glucoside, R=OH, R₁=OCH₃, R₂=glucose

cyanidine-3-O-glucoside, R=OH, R₁=H, R₂=glucose

paéonidine-3-O-glucoside, R=OCH₃, R₁=OH, R₂=glucose

malvidine-3-O-glucoside, R=R₁=OCH₃, R₂=glucose

delphinidine-3-O-arabinoside, R=R₁=OH, R₂=arabino

pétunidine-3-O-arabinoside, R=OH, R₁=OCH₃, R₂=arabino

malvidine-3-O-arabinoside, R=R₁=OCH₃, R₂=arabino

Figure 12 : Structures des anthocyanes, des flavonols simples et glycosides et des flavanols.

CHAPITRE IV. METHODOLOGIE – OPTIMISATION DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX

I. Méthode de travail

L'analyse chimique a bénéficié au cours de ces dernières années de progrès très importants au niveau de l'instrumentation scientifique. Les développements des couplages en lignes tel le couplage CPG/SM en sont un exemple typique parmi d'autres. Cependant, la technique de préparation de l'échantillon, étape primordiale de l'analyse chimique, n'a pas évolué aussi rapidement. Il est communément admis que ce sont les étapes précédant l'analyse proprement dite qui sont, pour une large part, responsables des erreurs les plus importantes.

Nous décrivons tout d'abord la méthode d'échantillonnage entrepris sur les clémentines, les mandarines et les hybrides ainsi que sur les baies du myrte commun. Enfin, nous explicitons les méthodes utilisées pour l'extraction, l'identification et la quantification des composés volatils et des polyphénols contenus dans ces fruits.

I.1. Échantillonnage

I.1.1 Le genre *Citrus*

Les clémentines, les mandarines et les hybrides correspondants, proviennent de vergers de la collection de la Station de Recherches Agronomiques INRA-CIRAD de San-Ghjulianu (latitude 42°17'N, longitude 9°32'E). Le verger bénéficie d'un climat méditerranéen, avec une moyenne de 840 mm de précipitations annuelles et une température moyenne annuelle de 15,2°C. Le sol est acide (pH : 6-6,6) et il est de type alluvionnaire.

Tous les arbres sont âgés d'une douzaine d'années. Il s'agit d'un clémentinier (*C. reticulata* x *C. sinensis*), d'un mandarinier (*C. reticulata blanco*) et de 65 arbres hybrides issus du croisement entre ces deux premiers. Les arbres sont plantés suivant un dispositif expérimental de type carré latin et ont été obtenus par pollinisation. Le carré latin est formé de 12 rangées de 12 arbres (67 échantillons ont été prélevés parmi les 142 arbres, dont les deux échantillons des parents). À l'INRA de San-Ghjulianu, le porte greffe utilisé est le citrange Carrizo (*Poncirus trifoliata* x *Citrus sinensis*). La cueillette des fruits a été faite par temps sec et les prélèvements sont effectués de manière aléatoire sur le pourtour de l'arbre. Le ramassage des fruits a été fait à maturité pour la caractérisation des composés volatils des fruits ainsi que pour la détermination de l'influence du zeste sur cette composition (année 2004) et afin d'étudier la variation de la composition en volatils des jus de fruits en fonction du degré de maturité (année 2005), ainsi nous avons récolté, de manière aléatoire, six fruits sur huit arbres donnés (clémentinier et mandarinier (parents), six hybrides) ; trois fruits ont servi à l'obtention du jus après épluchage et trois fruits à l'obtention du jus sans épluchage. Le suivi a été réalisé durant quatorze semaines consécutives de fin septembre 2005 à début janvier 2006, autrement dit durant neuf semaines avant la date de récolte (27 / 11 / 2005) commerciale et cinq semaines après.

25 ml de jus sont préparés à partir de chaque fruit au moyen d'un presse agrume électrique et placés aussitôt au réfrigérateur en vue de l'analyse des volatils.

La fraction volatile du zeste est l'huile essentielle contenue dans des glandes. Pour sa préparation, nous avons utilisé un extracteur du type «Roze-Schwob » ; le fruit est fixé entre deux mâchoires sur les pôles de l'appareil. Elles entraînent l'agrume dans un mouvement de rotation tandis qu'une pointe acérée se déplace tout autour de lui en traçant un sillon peu profond mais suffisant pour percer les glandes situées sur le péricarpe ce qui provoque la libération de l'huile essentielle. Le mouvement de rotation du fruit autour de son axe facilite l'extraction en ajoutant à la pression naturelle, la force centrifuge [153]. L'huile essentielle ainsi récupérée est analysée aussitôt.

Les arbres présentent un bon état sanitaire, ils sont tous soumis aux mêmes conditions culturales (eau, traitements phytosanitaires), pédologiques et climatiques. Ainsi, aucune variation des facteurs environnementaux ne devrait venir induire des différences dans la composition en composés volatils ainsi qu'en flavonoïdes des différents échantillons.

I.1.2 Les fruits du myrte commun

En Corse, le myrte est localisé dans une zone qui s'étale de 0 à 200 mètres, dans l'étage mésoméditerranéen inférieur. Nous nous sommes intéressés à la composition chimique de la fraction volatile des baies du myrte. Pour cela, nous avons effectué l'échantillonnage sur sept stations réparties sur l'ensemble de l'île (figure 13), en faisant varier les conditions environnementales telles la nature du sol, l'altitude et l'exposition. Dans chaque station, nous avons récolté 400 grammes de baies sur un seul pied de myrte ; quelques grammes suffisent pour l'analyse des arômes, et environ 100 grammes sont nécessaires pour l'analyse des flavonoïdes. L'échantillonnage s'est étalé sur trois ans (2003, 2004 et 2005), toujours le même pied au même stade végétatif, en l'occurrence début novembre correspondant à la maturité des baies et donc à leur récolte lors de la préparation des vins et des liqueurs. Toutes les extractions sont faites en triple.

L'échantillonnage devrait permettre, en principe, de déceler une variabilité intra spécifique pouvant conduire à un éventuel polymorphisme chimique. La figure 13 donne la situation géographique des sites de prélèvements.

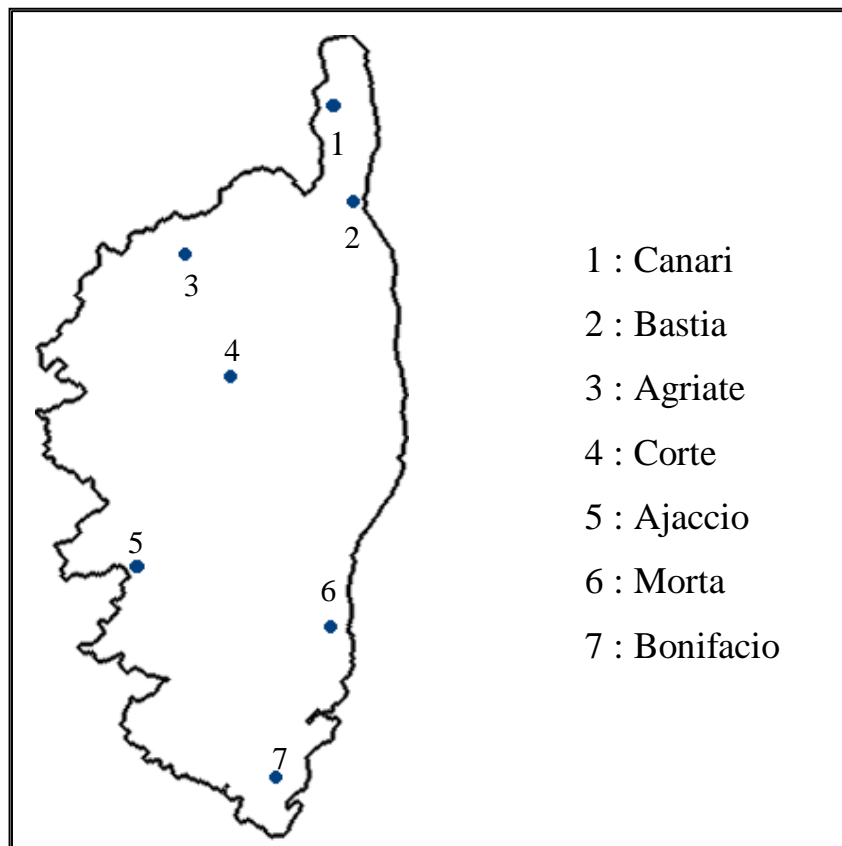


Figure 13 : Cartographie de l'échantillonnage.

I.2. Identification et quantification des constituants volatils

L'identification et la quantification des constituants est une opération délicate nécessitant l'utilisation, l'adaptation et le perfectionnement constant des techniques d'analyse, ainsi que la mise en œuvre d'une méthodologie rigoureuse. L'analyse des composés volatils d'un échantillon préparé par l'espace de tête en MEPS est faite par chromatographie en phase gazeuse (CPG). Chaque analyse est réalisée en triple afin de s'assurer de la répétabilité.

L'analyse par CPG avec un détecteur à ionisation de flamme (CPG-FID) permet la quantification des composés et le calcul de leurs indices de rétention, polaires (IRp) et apolaires (IRa) aidant à leur identification. Celle-ci est principalement réalisée au moyen du couplage CPG/SM.

L'analyse par le couplage CPG/SM permet d'accéder aux spectres de masse des différents constituants qui sont ensuite comparés aux spectres de masse répertoriés dans des bibliothèques, l'une élaborée au laboratoire (dénommée Arômes) et les autres, commerciales, en éditions traditionnelles ou informatisées [38-42]. Dans le cas des bibliothèques informatisées, chaque proposition du logiciel de comparaison des spectres de masse est assortie d'une note de concordance. Si la note du constituant proposé par le logiciel est élevée, on vérifie la concordance des indices de rétention expérimentaux avec ceux donnés par la bibliothèque Arômes ou, à défaut, par les bibliothèques commerciales. Toutefois, nous ne nous limitons pas simplement à la note de concordance, nous procédons systématiquement à l'examen du spectre de masse du composé recherché afin d'en tirer les principales informations : la masse de l'ion moléculaire M^+ , les ions caractéristiques (les pertes caractéristiques, par exemple : M-15, M-18, etc...) ou encore la mise en évidence de coélutions éventuelles. À ce stade, deux approches différentes sont envisagées :

- Les données spectrales du composé et ses indices de rétention sont présents dans les bibliothèques de spectres de masse et d'indices de rétention (Arômes). L'identification du composé est donc réalisée sans ambiguïté.
- Les données spectrales et les indices de rétention du composé sont absents de nos bibliothèques (Arômes) mais sont présents dans les bibliothèques commerciales. Dans ce cas, nous essayons de vérifier, par une étude des fragmentations principales si le spectre de masse du produit proposé est en accord avec la structure de ce dernier. Cette approche mécanistique est complétée, si possible, par une étape d'hémisynthèse.

I.3. Méthodes d'identification et de quantification des flavonoïdes

L'analyse des composés polyphénoliques est d'autant plus complexe que le nombre de molécules est important. L'analyse qualitative et quantitative nécessite un appareillage sophistiqué mettant en œuvre différents couplages tel le couplage chromatographie liquide - spectrométrie de masse ou le couplage avec un appareil de résonance magnétique nucléaire. Au sein du laboratoire, nous disposons d'une Chromatographie Liquide Haute Performance associée à un détecteur à barrettes de diodes (CLHP-DAD) fonctionnant dans l'ultra violet et dans le visible. L'analyse qualitative se fait par comparaison des temps de rétention et des spectres UV des différents standards commerciaux.

Dans un premier temps, nous avons donc créé une bibliothèque spectrale des différents standards commerciaux (Extrasynthèse et Aldrich, France). La bibliothèque créée pendant cette thèse en raison de l'installation récente de ce détecteur (permettant l'acquisition des spectres), compte aujourd'hui plus de 50 spectres UV.

Dans un second temps, nous avons pu identifier les molécules présentes dans le jus du genre *Citrus* et dans les baies du myrte commun par comparaison des temps de rétentions et des spectres UV des constituants du mélange avec ceux contenus dans nos banques. Toutefois, si le produit en est absent, l'identification se fait si possible, par comparaison du spectre du mélange avec celui présent dans la littérature.

L'analyse quantitative se fait par la méthode de l'étalonnage externe qui consiste à relier la mesure de l'aire du pic à la concentration par l'intermédiaire d'une courbe d'étalonnage établie au moyen de solutions étalons. Cette méthode fait appel aux coefficients de réponse absolus. La droite d'étalonnage est tracée à partir de la méthode des régressions linéaires au sens des moindres carrés en reportant les concentrations massiques en fonction de l'aire du pic.

I.4. Analyses statistiques

Nous avons soumis nos résultats à un logiciel de traitement de données statistiques (ANOVA, ACP, technique d'agrégation de Ward, analyse discriminante) à savoir Statgraphics.

II. Mise en place des techniques de travail

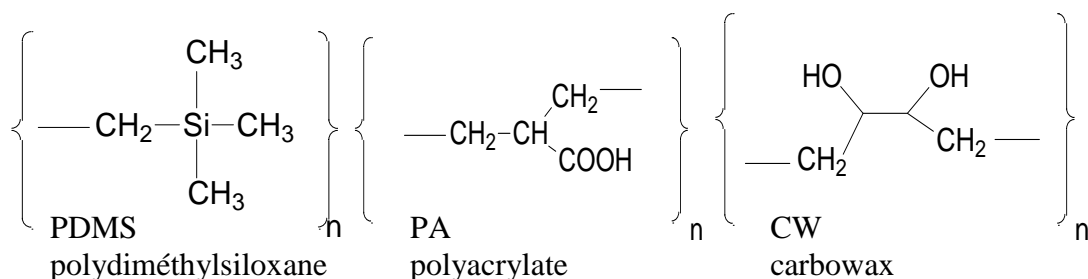
II.1. Optimisation des paramètres de la MEPS

L'optimisation des paramètres de la MEPS se fait sur la base des aires totales des pics obtenus par le signal CPG-FID sur deux échantillons correspondant au jus de mandarine (G5) et au jus de clémentine (H5). 10 ml d'un jus donné sont placés dans un vial de 20 ml hermétiquement fermé par une membrane en téflon.

De nombreux auteurs [128, 154-159] utilisent des standards pour l'optimisation des grandeurs de la méthode. Pour notre part, afin d'optimiser les différents paramètres, nous nous sommes basés sur la somme des aires des pics obtenus à partir du signal du détecteur à ionisation de flamme du chromatographe. En effet, les transferts de masse des composés volatils sont différents entre les standards dans l'eau et lorsqu'ils sont contenus dans la matrice liquide. Afin de faire face aux éventuels pics fantômes, une fibre blanche est introduite au préalable dans la chambre d'injection. Et une analyse est faite en l'absence de la matrice liquide pour vérifier les éventuelles pollutions dues au système. Dans les deux analyses, on note la présence d'un pic qui est dû certainement à l'air.

II.1.1. Choix de la fibre

Le choix du polymère dépend de la nature du composé, de sa polarité et de sa volatilité. La figure 14 présente la nature des polymères.



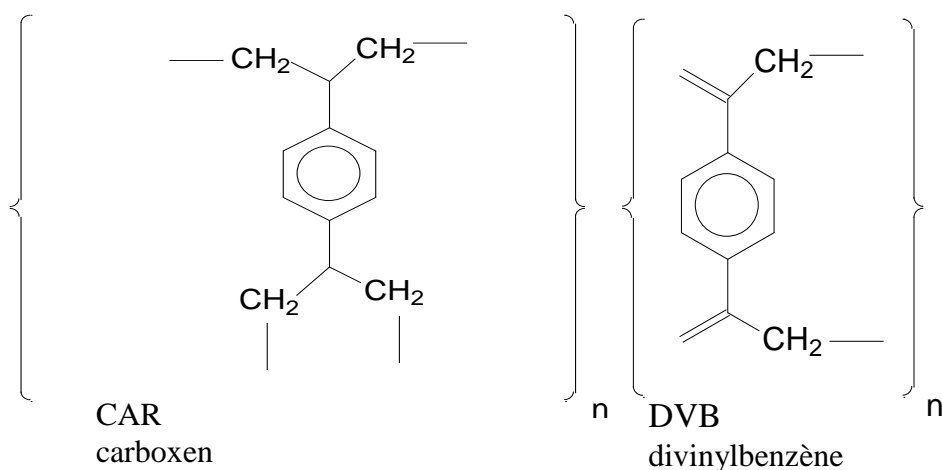


Figure 14 : Revêtements de fibres.

De nombreuses fibres sont disponibles commercialement avec diverses épaisseurs de film et de matériaux enduisant, permettant l'extraction des composés (il existe actuellement 12 fibres). Aucune des fibres ne permet d'adsorber tous les analytes dans la même ampleur [160]. En général, les fibres polaires extraient préférentiellement les composés polaires et les fibres apolaires les composés apolaires. Ainsi, il existe des fibres bipolaires correspondant à un mélange de revêtement. Le choix de la fibre est un paramètre primordial dans l'analyse des arômes. Le tableau I représente quelques caractéristiques de revêtements disponibles.

Tableau I. Caractéristiques de revêtements les plus utilisés

Nature du revêtement	Épaisseur (µm)	Polarité	Température maximale	Nature du composé
PDMS	100/30	apolaire	280	Volatil
PDMS	7	apolaire	340	Semi-volatil à non volatil
PDMS-DVB	65	Bipolaire	270	Polaire volatil
PA	85	Polaire	320	Polaire semi-volatil
CAR-PDMS	75	Bipolaire	320	Gaz et traces de composés volatils
CW-DVB	65	Polaire	260	Polaire, cétone, etc...
DVB-PDMS-CAR	50/30	Bipolaire	270	Volatil et semi-volatil

Le volume de la phase d'adsorption est proportionnel au carré de l'épaisseur de la phase et directement proportionnel au rapport de partition. Plus la phase stationnaire est épaisse et plus la quantité de composés adsorbée est grande.

Chaque fibre a une température critique caractéristique. À une température supérieure à la température critique la phase se décompose ; les produits de décompositions s'accumulent en tête de colonne chromatographique et donnent des pics d'interférence. Nous travaillons à une température de désorption de 250°C, qui est suffisamment élevée pour désorber les composés les moins volatils présents dans notre matrice et suffisamment basse pour ne pas dégrader la fibre.

De nombreux travaux ont été réalisés afin de déterminer le type de fibre extrayant au mieux les analytes présents dans la matrice liquide [128, 154-159, 161]. De ces travaux, il ressort que la fibre PDMS-DVB-CAR [128, 154, 158, 161] est la plus efficace pour l'extraction des composés monoterpéniques. Le choix de la fibre étant primordiale, nous avons testé différentes fibres sur nos jus de clémentine (H5) et de mandarine (G5).

Le tableau II regroupe les résultats de l'analyse des volatils des 2 jus de fruits par CPG selon le type de fibre utilisé en MEPS. Chaque analyse a été faite en triple par CPG-FID et en exemplaire unique par CPG/SM.

Total de molécules identifiées			12	10	10	8	7	15	10	10	8	7
---------------------------------------	--	--	-----------	-----------	-----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	----------	----------

*IRa, Indice de rétention apolaire obtenu en utilisant la série des alcanes (C5-C30) sur la colonne Rtx-1 (60 m x 0,25 mm) ; IRp, Indice de rétention polaire obtenu en utilisant la série des alcanes (C5-C30) sur la colonne Rtx-1 (60 m x 0,25 mm) ; ^aComposés identifiés par comparaison avec la bibliothèque Arômes des IRa et IRp ainsi que des spectres de masse ; ^bComposés identifiés par comparaison avec les bibliothèques commerciales et/ou de la littérature ; *coélution sur colonne apolaire, pourcentage polaire ;+, Composés détectés en CPG-FID dont le pourcentage relatif est supérieur à 1%.*

Parmi les cinq fibres étudiées, celle à triple revêtement (PDMS-DVB-CAR) permet d'identifier le plus de constituants pour l'un et l'autre des jus. La fibre de type PDMS est celle qui présente les moins bonnes performances avec seulement sept constituants identifiés. La fibre étant apolaire, comme prévisible, ce sont en majorité des monoterpènes hydrocarbonés (six composés). Toutefois, un composé oxygéné (l' α -terpinéol) est observé ; c'est par ailleurs le constituant le plus abondant des composés polaires (sur l'ensemble des fibres). Cette fibre est la plus fréquemment utilisée pour l'analyse des composés volatils en agronomie [128, 158]. Le choix de la CW-DVB (huit composés identifiés) ne serait pas plus judicieux au niveau du nombre de composés adsorbés. En outre, bien que sa polarité soit forte, elle n'adsorbe que deux molécules oxygénées qui ne le sont pas par les autres fibres à savoir le dodécanal et la butyrolactone. La PDMS-DVB et la CAR-PDMS sont des fibres bipolaires ; elles permettent l'identification de dix composés dont la plupart sont des monoterpènes hydrocarbonés et oxygénés. La PDMS-DVB adsorbe le seul composé azoté identifié dans nos jus à savoir l'anthranilate de méthyle-N-méthyle. La fibre à triple revêtement PDMS-CAR-DVB est la plus performante quant au nombre de composés volatils identifiés. En plus des molécules déjà citées, elle adsorbe un ester monoterpénique (l'acétate de citronellyle) et deux sesquiterpènes (le (E)- β -caryophyllène et le (E,E)- α -farnésène). Ainsi, pour la suite de notre étude, nous travaillerons avec cette fibre.

L'utilisation des différentes fibres permet d'identifier 18 constituants dans le jus de mandarine (G5) et 20 dans celui de clémentine (H5). Il s'agit principalement de monoterpènes hydrocarbonés et oxygénés. La figure 15 donne les structures chimiques des composés volatils identifiés par les différentes fibres.

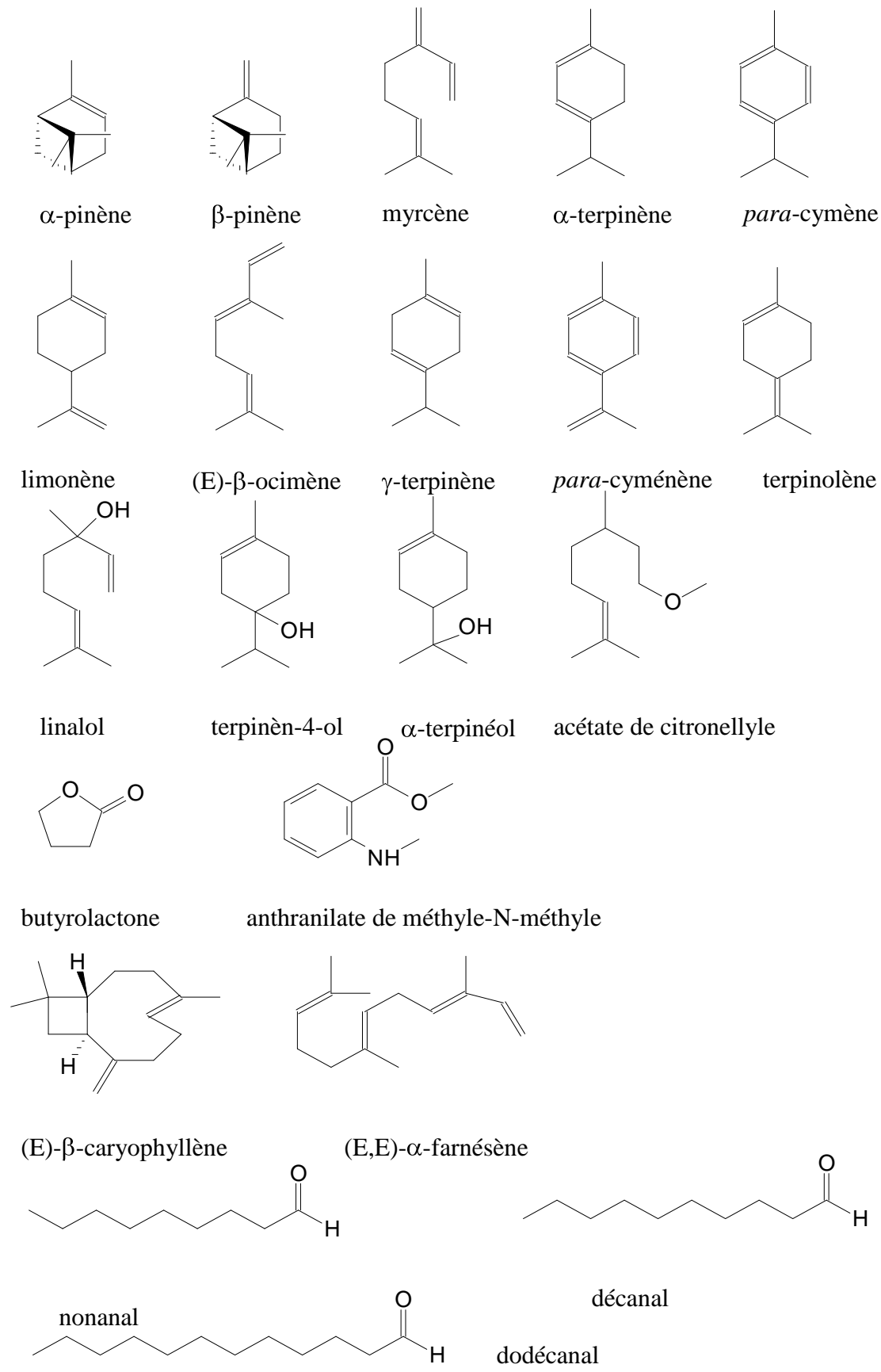


Figure 15. Molécules identifiées dans les jus de clémentine et de mandarine.

II.1.2. Fibre en immersion directe (ID) ou en espace de tête (HS)

Il existe peu de différences de sensibilité entre les deux modes d'extraction du moins lorsque les volumes de l'espace de tête et de la matrice sont équivalents. Par contre, le choix du mode d'extraction influe sur la cinétique des échanges.

En mode espace de tête, les composés présents dans cette phase, c'est-à-dire les plus volatils, sont extraits les premiers, ils sont suivis par une extraction indirecte des composés semi-volatils (Lois de Le Chatelier sur les déplacements de l'équilibre). La technique ID est relativement agressive vis-à-vis de la fibre en raison des interférences dues aux molécules de masses moléculaires élevées ou non volatiles. De nombreux auteurs travaillent en mode espace de tête pour protéger, autant que faire se peut, le revêtement de la fibre et ainsi prolonger la durée de vie de celle-ci [128, 154-161]. L'efficacité de chacune des techniques dépend des caractéristiques physico-chimiques des composés à extraire et de la nature de la matrice.

II.1.3. Extraction sous agitation – Volume de l'échantillon – Concentration initiale de l'échantillon – Rôle de l'ajout de sel

La présence d'un système d'agitation dans la matrice liquide accélère l'obtention de l'équilibre. Si le composé est très volatil, l'agitation de la matrice aura peu d'effet. Le volume optimal de l'échantillon dépend de la constante de distribution K_{fl} entre le polymère et la matrice liquide. Nous avons effectué des analyses sur des jus de mandarine (et seulement lui, car le jus de clémentine contient les mêmes composés et donc l'effet du salage est le même) de volume 5 ml, 7,5 ml, 10 ml, 12 ml et 15 ml contenus dans des vials de 20 ml. Le rapport entre le volume occupé par la phase liquide et le volume de la phase vapeur (espace de tête) est respectivement de 1/3, 3/5, 1, 3/2 et 3.

Le tableau III montre l'aire totale des pics du signal FID en fonction de ce rapport. Les différents paramètres de la MEPS sont des valeurs par défaut, les plus cités dans la littérature sur les jus de fruits [154-159] sont un temps d'équilibre nul, un temps d'adsorption de 30 minutes à température ambiante et sous agitation.

Tableau III. Influence du rapport phase des volumes des phases liquide et vapeur

Rapport (R)	1/3	3/5	1	3/2	3
Aire totale du signal FID (10^5 mV.s ⁻¹) mandarinier	536	542	558	522	538

L'analyse montre que l'aire maximale du signal est obtenue pour un rapport de 1 ; c'est-à-dire pour des volumes égaux des deux phases. Ces résultats sont conformes à ceux trouvés dans la littérature [128, 162]. De plus Zhang et coll., [163] montrent que la réduction du volume de l'espace de tête diminue le temps d'équilibre des composés les moins volatils.

Si la quantité adsorbée dépend directement de la concentration initiale du composé dans la matrice, le profil d'extraction en fonction du temps d'adsorption et le temps d'équilibre sont quant à eux identiques quelles que soient les concentrations initiales. Lorsque les paramètres de la MEPS sont optimisés pour une concentration donnée, les conditions expérimentales, en particulier la durée de la phase d'adsorption, seront identiques quelles que soient les concentrations initiales dans la matrice.

L'effet du salage peut permettre d'augmenter la quantité des composés volatils extraite [162]. En utilisant les paramètres par défaut, nous avons étudié l'effet d'ajouts de diverses quantités de sulfate de sodium (Tableau IV). L'ajout de sel a été testé sur le jus issu de mandarine et sur celui de clémentine.

Tableau IV. Aire totale en fonction de l'ajout de sel

Ajout de sel (% de la masse de jus)	0%	10%	20%	30%	40%
Aire totale du signal FID (10^5 mV.s ⁻¹) mandarine	586	576	553	534	506
Aire totale du signal FID (10^5 mV.s ⁻¹) clémentine	562	555	541	531	500

Le maximum d'adsorption de la fibre correspond à l'aire maximale du signal FID qui est obtenue sans ajout de sel. Ceci s'explique par le fait que le limonène est le composé largement majoritaire dans les deux jus suivi du γ -terpinène dans le jus de mandarine et que l'addition de sel entraîne surtout l'augmentation de la proportion de composés polaires extraits et adsorbés [164- 166]. On remarque qu'il existe 3 types de comportements dus à l'effet de salage sur les molécules (figures 16 et 17).

- L'extraction augmente au début et se stabilise pour une concentration plus élevée en sel (exemple : acétate de citronellyle pour lequel la valeur asymptotique est de 20% ; figure 16).
- L'extraction augmente d'abord et diminue ensuite avec l'élévation de la concentration en sel (exemple : le linalol dont le maximum d'extraction se situe à 20% de la masse en sel ; figure 16).

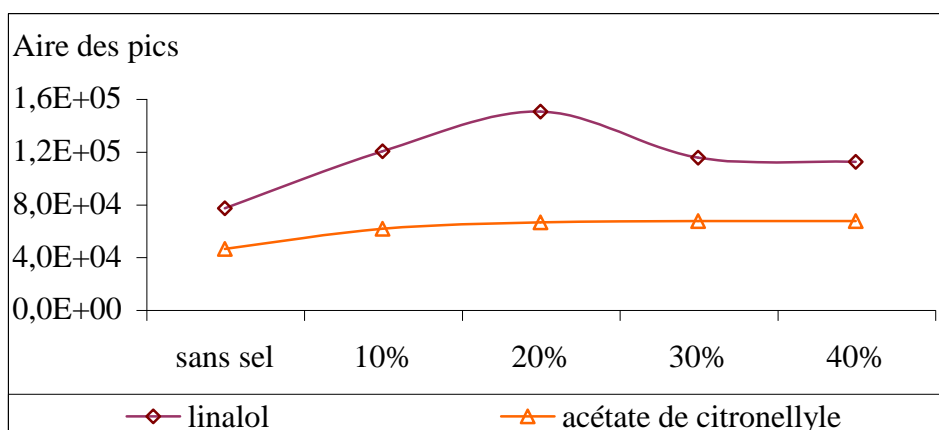


Figure 16 : Influence de l'ajout de sel sur deux composés polaires.

- L'extraction diminue avec l'augmentation de la concentration en sel (exemples : le limonène et le γ -terpinène (figure 17)).

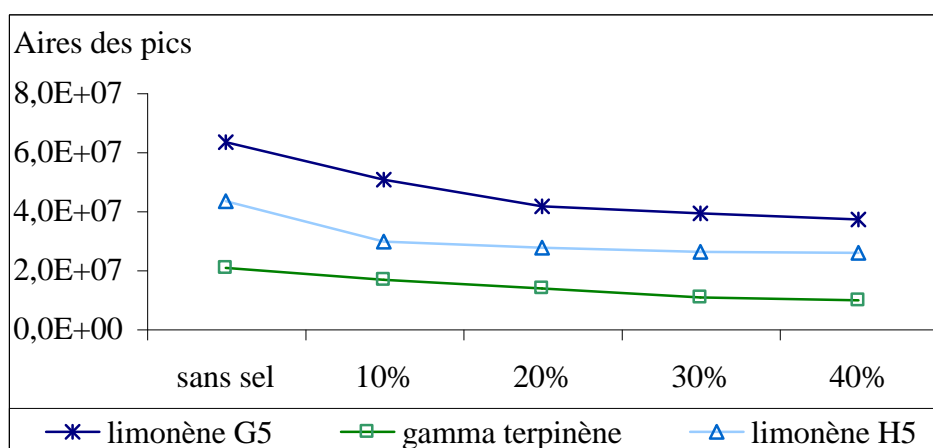


Figure 17 : Influence de l'ajout de sel sur deux composés apolaires.

Nous constatons que l'influence de l'ajout de sel sur l'extraction dépend de la polarité des composés. En effet, l'augmentation de la concentration en sel favorise fortement l'extraction du composé le plus polaire (linalol) et plus faiblement celle du composé de moindre polarité (l'acétate de citronellyle). Inversement, pour les composés apolaires (limonène, γ -terpinène), l'ajout de sel entraîne une diminution de l'extraction. Yang et coll., [162] ont décrit quatre types de comportements vis à vis de l'ajout de sel ; outre les trois cités précédemment, ils ont observé des composés dont la proportion augmente avec l'accroissement de la concentration en sel.

I.1.4. Temps d'équilibre

Il faut déterminer le temps utile à l'établissement de l'équilibre entre la phase liquide des jus de clémentine (H5) et de mandarine (G5) et leur phase vapeur correspondante. On mesure l'aire totale des pics sur le chromatogramme pour des temps d'équilibre allant de dix minutes à 24 heures à température ambiante.

Les résultats sont représentés à la figure 18. Les paramètres par défaut de la MEPS sont un temps d'adsorption de 30 minutes à température ambiante, sans ajout de sel, un rapport de volume (matrice et espace de tête) égale à 1 et sous agitation magnétique.

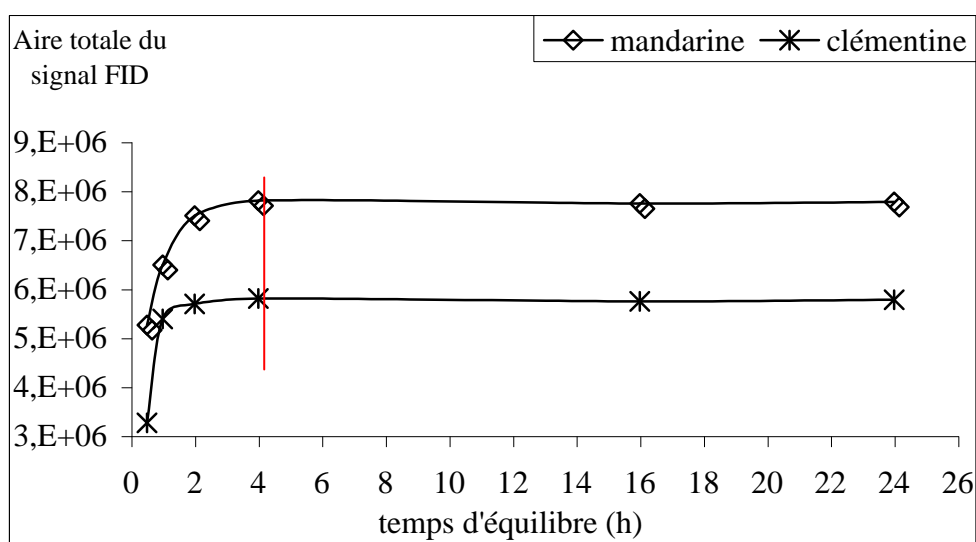


Figure 18 : Aire totale du signal en CPG-FID en fonction du temps d'équilibre.

Tout d'abord, on remarque que l'aire totale du signal est plus importante pour le jus de mandarine. Le passage des composés volatils dans la phase gazeuse est rapide, la courbe croît exponentiellement et prend rapidement une allure asymptotique. On a 96% de l'extraction maximale qui est atteinte en deux heures. On peut donc raisonnablement considérer que, pour ce temps, l'équilibre liquide - vapeur est atteint.

II.1.5. Détermination du temps d'extraction et de la température

Le temps d'extraction est défini comme le temps d'exposition de la fibre dans la phase gazeuse de l'échantillon, il dépend du coefficient de distribution du composé entre le revêtement et l'échantillon et de l'épaisseur de la phase polymérique.

Le temps d'extraction des composés les moins volatils peut être réduit significativement par agitation de la phase et par l'augmentation de la température. Cette dernière induit une variation de la constante d'équilibre liquide – vapeur et déplace l'équilibre vers la phase vapeur.

Cependant l'élévation de la température altère le coefficient de partition des composés entre l'espace de tête et la fibre en faveur de l'espace de tête.

Les paramètres par défaut de la MEPS sont un temps d'équilibre de deux heures, un temps d'adsorption de 30 minutes à température ambiante, sans ajout de sel, un rapport de volume (matrice et espace de tête) égale à 1 et sous agitation magnétique. Le but est de déterminer le temps d'extraction optimum en fonction de la température. On a remarqué que l'allure de la courbe d'extraction est la même pour le jus de mandarine que pour celui de clémentine. De ce fait, le choix des deux matrices étant indifférent nous travaillons avec le jus de mandarine pour la détermination du temps et de la température d'extraction. Vingt huit flacons préparés comme précédemment sont maintenus sous agitation magnétique pendant 2 heures à température ambiante. Par groupe de sept flacons, les jus de fruits sont portés à des températures de 20°C, 30°C, 40°C et 50 °C ; pour un groupe de température donnée, chaque échantillon est soumis respectivement à un temps d'extraction de 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min et 240 min. Les résultats obtenus sont représentés en figure 19.

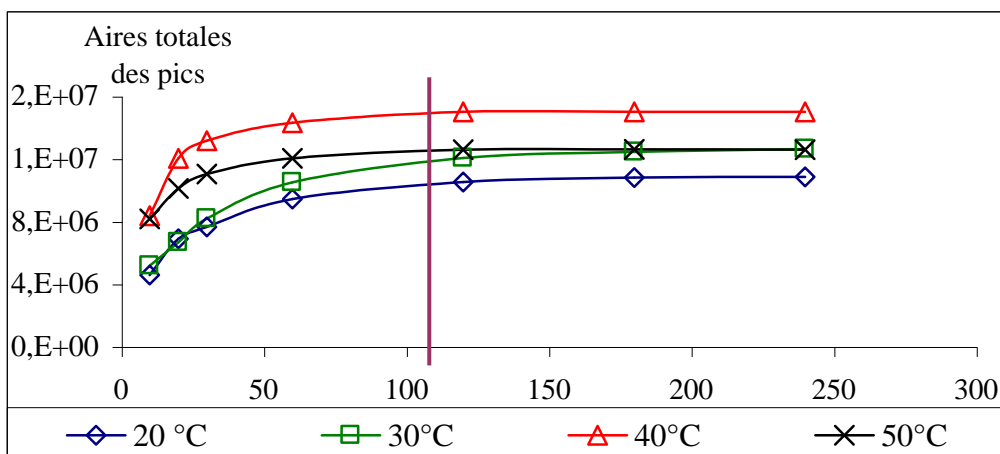


Figure 19 : Aires totales des signaux mesurées en fonction du temps et de la température d'extraction (G5).

L'intensité du signal FID augmente quand on élève la température de 20 à 40°C puis diminue au delà ; ce résultat est conforme avec ceux de Jelen et coll., [167].

L'élévation de la température favorise la vaporisation des composés et leur passage de la matrice liquide vers l'espace de tête. Mais cette augmentation de température influe sur la constante d'équilibre liquide-solide et provoque un déplacement de celui-ci vers la phase liquide au dessus de 40°C.

Quelle que soit la température d'extraction, la courbe donnant l'aire du signal FID en fonction du temps croît puis prend une allure asymptotique au bout de 120 minutes. Au bout de 60 minutes 65% de l'aire totale est atteint et à 120 minutes 98% de l'extraction maximale est atteinte.

En conclusion, pour l'extraction, nous adopterons un temps d'exposition de 2 heures à une température de 40°C. De plus, le temps d'équilibre se fera à cette température et permettra une fois l'équilibre atteint d'insérer la fibre immédiatement pour l'adsorption des composés volatils.

II.1.6. Température et temps de désorption - Chambre d'injection du chromatographe

Le temps de désorption est le temps nécessaire pour la libération complète de tous les composés volatils adsorbés sur la fibre et pour leur entraînement par le flux du gaz vecteur. La température de désorption doit être suffisamment élevée pour permettre la libération complète de tous les composés volatils adsorbés sur la fibre, tout en ne dépassant pas la température de dégradation de la fibre. La chaleur entraîne la désorption des molécules adsorbées vers le flux du gaz vecteur, de l'entrée vers la sortie de la colonne chromatographique. Ce temps doit être suffisamment long pour permettre aux composés les moins volatils d'être désorbés. Selon Jelen et coll., [167] la meilleure répétabilité est obtenue pour un temps de désorption de cinq minutes et une température de 250°C.

Lorsque l'échantillon est préparé par SPME, il est exempt de solvant, en conséquence le chromatographe travaille en mode splitless.

De plus, on diminue le diamètre interne du liner (0,75 mm). De ce fait, on obtient un flux linéaire permettant de transférer les composés vers la colonne plus rapidement et par conséquent d'améliorer la résolution des pics chromatographiques [128].

II.1.7. Répétabilité de la méthode

La notion de répétabilité, exprimée par le coefficient de variation (CV), est importante pour la fiabilité des résultats et dans l'optique de la validation de la méthode. Les deux jus ont été analysés trois fois par CPG-FID. Dans un premier temps, on calcule le coefficient de variation sur l'aire totale du signal FID obtenue sur les deux échantillons ; celui-ci varie de 8,2 % à 11,8 %. Puis on calcule ce coefficient sur l'aire des principaux composés. Le tableau V donne les CV pour les composés dont la concentration relative est supérieure à 1% dans les deux échantillons.

Tableau V. Répétabilité de la méthode MEPS.

Composés	G5	H5
	CV (%)	
α -pinène	12,0	11,5
myrcène	8,2	10,9
α -terpinène	3,2	5,2
limonène	3,5	5,0
γ -terpinène	6,2	4,9
linalol	10,2	13,2
terpinèn-4-ol	19,2	15,2
α -terpinéol	20,2	16,0
anthranilate de méthyl-N-méthyle	9,2	15,2
aire totale $mV \cdot s^{-1}$	11,8	8,2

Pour le limonène et le γ -terpinolène, le coefficient de variation est faible (< 6,2%), et il reste inférieur à 20,2% pour les autres constituants. Pour Jia et coll., [129] ce coefficient est de 1,6% pour le limonène et de 3,0% pour l' α -pinène alors qu'il est de 14,0% pour les arômes d'abricot [168].

La répétabilité de la méthode est inférieure à 12% et elle est donc plus fiable que les autres méthodes pour la préparation des échantillons lors du dosage des composés volatils.

II.1.8. Description du système

Le système de microextraction en phase solide ressemble à une microseringue s'organisant autour de deux éléments : une fibre en silice fondue revêtue d'une phase stationnaire polymérique et un piston en acier inoxydable sur lequel est fixée la fibre. Celle-ci est montée dans un tube cylindrique à l'intérieur d'une seringue, elle est retenue dans une gaine protectrice en forme d'aiguille (figure 20).

L'aiguille contenant la fibre est poussée au travers du septum, fermant hermétiquement le vial ; le piston est alors en position basse (figure 21). Au bout du temps d'extraction précédemment déterminé, la fibre est rétractée dans l'aiguille et retirée du vial.

L'aiguille est alors introduite directement dans la chambre de vaporisation du chromatographe.



a : Cylindre, b : aiguille contenant la fibre

Figure 20. Système de la MEPS.

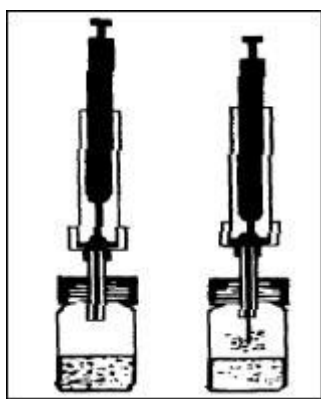


Figure 21. Adsorption des molécules dans l'espace de tête.

II.1.9. Avantages et inconvénients

Pour ce qui est des avantages, la MEPS permet :

- un temps de préparation des échantillons relativement réduit ;
- peu d'interférences avec les substances non volatiles ;
- l'absence d'utilisation de solvant qui, outre l'aspect environnemental, permet d'utiliser des colonnes courtes permettant de diminuer le temps d'analyse ;
- un coût d'utilisation minimale et une réutilisation de la fibre une cinquantaine de fois ;
- un domaine d'application très vaste ;
- une sélectivité liée au choix de la fibre ;
- la possibilité d'évaluer des composés de concentration très faible de l'ordre de quelques ppt (parties par trillions).

Pour ce qui est des inconvénients, on note :

une mauvaise reproductibilité bien qu'elle reste « meilleure » que celle des extractions liquide-liquide et solide liquide ;

la fragilité des fibres ;

la quantification doit être conduite avec un étalonnage réalisé de façon rigoureuse car en mode espace de tête, elle est influencée par les conditions opératoires.

II.1.10. Récapitulatif des paramètres optima de la MEPS

La procédure analytique mise en œuvre pour une extraction par MEPS sur des jus de fruits est donc la suivante :

Introduction de 10 ml d'échantillon dans un pilulier de 20 ml hermétiquement clos par un septum en téflon-silicone - Agitation magnétique à 1250 tours par minute, temps d'équilibre de deux heures à 40°C et sans ajout de sel.

Utilisation d'une fibre DVB-CAR-PDMS 50/30 µm de 2 cm - Adsorption des analytes pendant 2 heures à 40°C dans l'espace de tête.

Désorption dans l'injecteur de la CPG-FID ou du couplage CPG/SM durant 5 minutes à la température de 250°C.

II.2. Préparation des échantillons pour l'analyse des composés polyphénoliques

Dans ce paragraphe, nous détaillons la préparation des échantillons ainsi que les conditions analytiques pour l'identification des acides phénoliques, des flavonoïdes, et des anthocyanes présents dans les différents fruits étudiés.

II.2.1. Les échantillons de clémentines, de mandarines et des hybrides

Les différents échantillons (10 ml) sont obtenus par extraction liquide-liquide à l'acétate d'éthyle. Les extraits combinés sont évaporés au moyen d'un évaporateur rotatif et les résidus sont dissous dans 10 ml d'eau ultrapure. La solution est ensuite passée à travers une cartouche d'extraction à phase solide C18 (EPS).

L'élution se fait avec 2 ml de méthanol, puis la solution est filtrée sur une membrane de 0,45 µm avant l'injection en tête de colonne chromatographique. L'extraction est faite en triple.

Nous travaillons sur le jus de clémentine, de mandarine ainsi que sur six hydrides (D5, G4, G2, J9, D7 et N8) choisis pour leur taux en limonène et en γ -terpinène proche des deux parents, afin de considérer la quantité de flavanones glycosides et de flavones polyméthoxylées présents dans ces jus. Nous travaillons aussi sur la variation de la composition en volatils des jus de fruits en fonction du degré de maturité et de déterminer l'influence du zeste sur cette composition.

Pour cela, nous réalisons l'analyse par CLHP-DAD à 4 longueurs d'ondes différentes : 260 nm, 280 nm, 330nm et 350 nm.

II.2.2. Les échantillons du myrte commun

Après pesage, on place dans un cristalliseur 100 g de baies de myrte. L'extraction des polyphénols se fait avec une solution aqueuse d'acétone à 70% pendant une heure à température ambiante. Après filtration sur papier, l'acétone est évaporée à l'aide d'un évaporateur rotatif à 30°C. On reprend la solution aqueuse avec 10 ml d'eau ultrapure. La solution est ensuite extraite 3 fois avec de l'acétate d'éthyle par fractions de 50 ml. Les extraits combinés sont évaporés ; les résidus obtenus sont dissous dans 10 ml de méthanol (Aldrich > 99,9%), puis filtrés sur une membrane de 0,45 μ m avant injection en CLHP-DAD à 4 longueurs d'ondes : 280 nm, 315 nm, 350 nm pour l'analyse des acides phénoliques et des flavonoïdes et 520 nm pour celle des anthocyanes.

CHAPITRE V. COMPOSITION DES FRUITS EN AROMES ET EN FLAVONOÏDES - RESULTATS ET DISCUSSION.

I. Études des arômes du genre *Citrus* et de *Myrtus communis*

I.1. Les composés volatils des agrumes

Le genre citrus est le principal type d'agrumes cultivé ; les composés aromatiques émis ont été largement étudiés du moins en ce qui concerne l'orange. Le but de notre travail est de déterminer la composition chimique de la partie volatile de jus de clémentine, de mandarine et de leurs hybrides. Nous avons étudié la variation de cette composition en fonction du degré de maturité du fruit puis nous nous sommes également intéressés au procédé d'obtention du jus afin d'apprécier l'influence du zeste sur les arômes.

Il est intéressant de connaître la concentration des arômes du jus de fruit car chaque composé est responsable d'une fragrance caractéristique constituante de l'odeur d'ensemble du fruit.

I.1.1. Analyse des composés volatils du jus de mandarine, de clémentine et des hybrides

Les conditions techniques des analyses par CPG-FID et CPG/SM sont regroupées dans le tableau VI. L'identification se fait à l'aide des indices de rétention ainsi que des spectres de masse des constituants par comparaison avec ceux de composés présents dans les bibliothèques de références propres au laboratoire (banques : Arômes) ou dans des bibliothèques commerciales [38-42].

Le tableau VII fournit les compositions chimiques de la fraction volatile de la clémentine (H5), de la mandarine (G5) et des 65 hybrides qui eux sont classés par abondance décroissante en limonène. Les résultats présentés sont des moyennes calculées à partir d'analyses réalisées en triple sur l'espace de tête des jus de fruits pressés avec l'écorce (chapitre IV). Ils correspondent à des mesures de l'aire du signal relatif à chaque composé (%); celle-ci dépend, notamment, des facteurs de réponses. La quantité réelle de chacun des composés peut être sensiblement différente; cependant, de nombreux auteurs [169-170] soulignent la validité de ce type de données dans un but quantitatif.

Tableau VI. Conditions analytiques

Appareil	Étape	Conditions
CPG	Colonnes capillaires en silice fondue	Type : Rtx-1, diméthylsiloxane Type : Rtx-Wax Dimension : 60 m x 0,22 mm x 1 µm
	Programmation de Température	60°C (2 min) 2°C.min ⁻¹ 260°C (30 min)
SM	Faisceau électronique Analyseur quadripolaire Gamme de masse	70 eV 33 à 350 Da

Nous avons identifié 44 constituants, représentant 89,6 % à 99,5 % en masse de la composition chimique des fractions volatiles. La majorité des constituants sont des monoterpènes oléfiniques. Les annexes 1 et 2 regroupent les chromatogrammes reconstitués des différents jus de fruit.

Tableau VII. Composition chimique des volatiles des jus de clémentine, de mandarine et d'hybrides

Composés	IRa	IRp	H5	G5	G3	J7	E6	G1	J8	N2	B8	G2	G8	M5	B5
α -pinène	931 ^a	1022	0,4 ^c	2,2	1,2	0,7	0,4	0,6	1,2	0,6	0,9	0,3	0,7	0,2	0,8
camphène	943 ^a	1066	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
β -pinène	970 ^a	1110	tr	tr	0,5	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr
myrcène	979 ^a	1159	3,4	1,7	0,5	0,4	3,7	4,0	0,7	3,5	3,8	2,8	3,9	4,1	3,7
α -phellandrène	997 ^a	1004	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr
3-carène	1004 ^a	1147	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,2	0,5	tr	tr
α -terpinène	1008 ^a	1178	0,1	0,2	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,2
p-cymène	1011 ^a	1268	0,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
limonène	1020 ^a	1199	90,0	66,3	93,3	93,0	93,0	92,8	92,7	92,5	91,9	91,3	91,0	90,6	90,5
(E)- β -ocimène	1034 ^a	1247	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,2	0,1	0,1
γ -terpinène	1047 ^a	1243	1,2	21,1	0,7	0,6	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3	0,5	0,4	0,2	0,5
p-cyménène	1075 ^b	1121	tr	1,7	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
α -terpinolène	1079 ^a	1285	0,1	tr	tr	tr	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	1,0
nonanal	1081 ^{a,*}	1389	0,2	tr	- ^e	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-
linalol	1081 ^{a,*}	1544	0,3	tr	0,3	1,5	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	1,8	1,4	0,2	0,2
terpinèn-4-ol	1161 ^a	1600	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
α -terpinéol	1179 ^a	1700	0,2	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
décanal	1185 ^a	1495	0,1	tr	tr	tr	tr	-	tr	-	tr	tr	tr	tr	tr
acétate d'octyle	1194 ^a	1474	tr	tr	tr	-	-	tr	tr	-	tr	-	-	-	-
citronellol	1208 ^a	1764	tr	tr	-	tr	-	-	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
carvone	1222 ^a	1739	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
acétate de linalyle	1240 ^a	1557	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	tr	-	-
perillaldéhyde	1248 ^a	1784	-	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
décanol	1252 ^b	1625	-	tr	-	tr	tr	tr	-	-	tr	0,1	tr	-	-
thymol	1266 ^a	2189	tr	tr	-	-	-	-	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr

acétate de citronellyle	1331 ^a	1657	0,2	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr
acétate d' α -terpinyle	1334 ^a	1695	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
acétate de néryle	1342 ^a	1726	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
acétate de géranyle	1361 ^a	1757	-	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
α -copaène	1379 ^a	1488	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
anthranilate de méthyl-N-méthyle	1385 ^a	2082	0,1	0,6	0,1	0,1	0,3	0,6	0,5	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1
dodécanal	1389 ^a	1708	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr
acétate de décyle	1393 ^b	1602	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(E)- β -caryophyllène	1424 ^a	1591	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
géranyle acétone	1428 ^a	1851	-	tr	-	-	tr	-	tr	tr	tr	tr	-	tr	-
(E)- β -farnésène	1446 ^b	1322	-	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
β -ionone	1466 ^a	1936	-	tr	tr	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(E,E)- α -farnésène	1496 ^b	1822	-	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
(E,E)- β -farnésène	1498 ^a	1744	-	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr
δ -cadinène	1515 ^a	1749	-	tr	-	-	-	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
(E)-nérolidol	1546 ^a	2037	tr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
β -sinensal	1675 ^b	2120	tr	tr	-	-	-	-	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
α -sinensal	1726 ^b	2122	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
monoterpènes hydrocarbonés			95,5	93,4	96,4	94,9	97,7	97,8	95	97,2	97,1	95,3	97	96,2	96,9
monoterpènes oxygénés			0,8	0,6	0,5	1,7	0,3	0,4	0,6	0,5	0,5	2,0	1,6	0,4	0,5
sesquiterpènes hydrocarbonés			0,1	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
sesquiterpènes oxygénés			tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
autres			0,4	0,6	0,1	0,1	0,3	0,6	0,5	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1
Total (%)			96,8	94,7	97,1	96,7	98,3	98,8	96,2	97,8	97,9	97,5	98,7	96,8	97,5

Tableau VII. Suite,

Composés	IRa	IRp	G6	E3	G7	I3	M4	G4	E8	E1	M6	K2	N6	C1	H4
α -thujène	922 ^a	1023	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
α -pinène	931 ^a	1022	0,7	0,8	0,6	0,7	0,4	0,6	0,7	0,5	0,5	0,6	0,4	1,3	0,4
camphène	943 ^a	1066	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
β -pinène	970 ^a	1110	tr	tr	0,6	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	0,6	0,1
myrcène	979 ^a	1159	3,7	3,4	3,4	0,7	2,3	3,4	3,4	3,5	2,6	3,2	2,7	4,0	2,4
α -phellandène	997 ^a	1004	tr	0,2	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr
3-carène	1004 ^a	1147	tr	tr	tr	tr	tr	0,2	tr	tr	tr	tr	0,1	0,1	0,1
α -terpinène	1008 ^a	1178	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,4	tr	0,1	0,1	0,1
p-cymène	1011 ^a	1268	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,4
limonène	1020 ^a	1199	90,3	90,2	90,2	89,6	89,4	89,0	88,7	88,6	88,0	87,6	87,3	85,6	84,7
(E)- β -ocimène	1034 ^a	1247	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr
γ -terpinène	1047 ^a	1243	0,9	1,0	1,4	2,4	0,6	0,9	2,5	3,1	2,6	1,8	0,4	1,3	3,3
p-cyménène	1075 ^b	1121	tr	tr	0,3	tr	tr	tr	tr	0,3	tr	tr	0,1	0,1	0,2
α -terpinolène	1079 ^a	1285	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,7
nonanal	1081 ^{a,*}	1389	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	tr	tr
linalol	1081 ^{a,*}	1544	0,2	0,2	0,4	0,8	1,6	0,2	0,2	0,5	0,7	0,2	0,8	0,6	0,2
terpinèn-4-ol	1161 ^a	1600	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,4	0,3
α -terpinéol	1179 ^a	1700	0,1	0,1	0,1	0,4	0,4	0,1	0,1	0,2	0,2	0,10	0,2	0,1	0,3
décanal	1185 ^a	1495	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	-	-	0,3	0,1	tr
acétate d'octyle	1194 ^a	1474	-	tr	-	tr	-	-	-	-	-	-	tr	tr	tr
citronellol	1208 ^a	1764	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,2	tr
carvone	1222 ^a	1739	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	tr	tr
acétate de linalyle	1240 ^a	1557	-	-	-	-	-	-	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
perillaldéhyde	1248 ^a	1784	tr	tr	tr	0,7	0,3	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,3	tr
décanol	1252 ^b	1625	-	-	-	-	-	tr	-	0,1	tr	tr	0,1	tr	tr
thymol	1266 ^a	2189	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr

acétate de citronellyle	1331 ^a	1657	tr	0,1	tr	tr	tr	0,4	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
acétate d' α -terpinyle	1334 ^a	1695	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
acétate de néryle	1342 ^a	1726	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
acétate de géranyle	1361 ^a	1757	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	-	-	-
α -copaène	1379 ^a	1488	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
anthranilate de méthyl-N-méthyle	1385 ^a	2082	0,9	0,2	0,3	1,0	1,0	0,3	0,9	0,1	0,2	0,5	0,3	2,0	0,1
dodécanal	1389 ^a	1708	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	0,2	0,1	0,1
acétate de décyle	1393 ^b	1602	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	tr	tr
(E)- β -caryophyllène	1424 ^a	1591	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
géranyle acétone	1428 ^a	1851	-	-	-	tr	tr	-	-	tr	-	-	tr	tr	tr
(E)- β -farnésène	1446 ^b	1322	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	-
β -ionone	1466 ^a	1936	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	tr	tr
(E,E)- α -farnésène	1496 ^b	1822	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr
(E,E)- β -farnésène	1498 ^a	1744	tr	tr	tr	-	-	-	-	-	-	-	0,1	tr	tr
δ -cadinène	1515 ^a	1749	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
(E)-nérolidol	1546 ^a	2037	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	tr	tr	tr
β -sinensal	1675 ^b	2120	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
α -sinensal	1726 ^b	2122	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
monoterpènes hydrocarbonés			95,9	96,0	96,2	93,7	93,0	94,4	95,8	96,4	94,6	93,7	91,6	93,4	92,4
monoterpènes oxygénés			0,4	0,6	0,6	1,4	2,2	0,8	0,4	0,9	1,0	0,5	1,1	1,4	0,8
sesquiterpènes hydrocarbonés			tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,2	tr	tr
sesquiterpènes oxygénés			tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
autres			0,9	0,2	0,3	1,7	1,3	0,3	0,9	0,2	0,2	0,5	0,8	2,4	0,1
Total (%)			97,2	96,8	97,2	96,8	96,5	95,6	97,1	97,5	95,8	94,7	93,9	97,3	93,4

Tableau VII. suite,

Composés	IRa	IRp	L4	M2	K3	I1	F1	G9	D5	D7	H9	F2	K5	M7	F8
α -thujène	922 ^a	1023	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
α -pinène	931 ^a	1022	0,4	0,6	0,5	1,0	0,9	0,8	0,3	1,3	1,1	1,1	1,1	1,2	1,3
camphène	943 ^a	1066	tr	tr	tr	tr	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
β -pinène	970 ^a	1110	0,1	0,1	0,1	0,4	0,2	0,1	0,2	0,6	0,6	0,6	0,6	0,3	0,5
myrcène	979 ^a	1159	1,2	3,1	3,2	2,0	1,3	1,1	1,7	3,7	2,9	2,9	2,9	2,8	2,7
α -phellandrière	997 ^a	1004	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,1
3-carène	1004 ^a	1147	0,1	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
α -terpinène	1008 ^a	1178	0,1	0,1	1,0	0,1	0,5	0,1	0,1	0,5	0,4	1,0	1,0	0,6	0,7
p-cymène	1011 ^a	1268	0,34	0,1	0,3	0,1	0,1	0,4	1,0	0,3	0,2	0,6	0,6	0,6	0,5
limonène	1020 ^a	1199	84,2	88,5	82,6	80,4	80,2	79,0	78,5	77,8	75,8	72,6	72,6	72,1	72,0
(E)- β -ocimène	1034 ^a	1247	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
γ -terpinène	1047 ^a	1243	3,2	1,7	4,3	11,4	1,7	1,7	3,0	12,1	13,2	14,1	14,1	14,6	16,7
p-cyménène	1075 ^b	1121	0,9	0,1	0,1	0,1	0,1	0,8	0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
α -terpinolène	1079 ^a	1285	1,4	0,4	0,3	0,8	0,1	0,1	1,1	0,6	1,0	0,8	0,8	0,8	0,2
nonanal	1081 ^{a,*}	1389	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
linalol	1081 ^{a,*}	1544	0,2	0,1	0,3	0,3	0,9	2,7	0,8	0,1	0,6	1,2	1,2	0,9	0,2
terpinèn-4-ol	1161 ^a	1600	0,4	0,2	0,1	0,2	1,2	0,7	0,2	0,1	0,3	0,6	0,6	0,5	0,2
α -terpinéol	1179 ^a	1700	0,5	0,2	0,2	0,2	1,4	1,9	0,4	0,1	0,2	0,7	0,7	0,6	0,2
décanal	1185 ^a	1495	tr	0,1	0,9	0,1	0,5	0,2	0,1	tr	tr	0,1	0,1	0,2	tr
acétate d'octyle	1194 ^a	1474	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
citronellol	1208 ^a	1764	tr	tr	tr	0,2	0,1	0,2	0,2	tr	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
carvone	1222 ^a	1739	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
acétate de linalyle	1240 ^a	1557	tr	tr	tr	tr	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
perillaldéhyde	1248 ^a	1784	tr	tr	tr	tr	0,4	0,1	0,5	tr	0,1	0,1	0,1	tr	tr
décanol	1252 ^b	1625	tr	0,1	0,1	tr	0,6	tr	tr	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	tr
thymol	1266 ^a	2189	tr	tr	tr	tr	0,1	0,4	tr	tr	tr	0,1	0,1	tr	tr
acétate de citronellyle	1331 ^a	1657	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr

acétate d' α -terpinyle	1334 ^a	1695	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
acétate de néryle	1342 ^a	1726	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
acétate de géranyle	1361 ^a	1757	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
α -copaène	1379 ^a	1488	tr	0,2	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
anthranilate de méthyl-N-méthyle	1385 ^a	2082	0,2	0,2	0,3	0,1	0,4	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
dodécanal	1389 ^a	1708	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,4	0,1	tr	tr	tr	tr
acétate de décyle	1393 ^b	1602	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
(E)- β -caryophyllène	1424 ^a	1591	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
géranyle acétone	1428 ^a	1851	0,4	tr	0,5	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
(E)- β -farnésène	1446 ^b	1322	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
β -ionone	1466 ^a	1936	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	-	-	-	-
(E,E)- α -farnésène	1496 ^b	1822	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
(E,E)- β -farnésène	1498 ^a	1744	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
δ -cadinène	1515 ^a	1749	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,3	tr	tr	tr	tr	tr	tr
(E)-nérolidol	1546 ^a	2037	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
β -sinensal	1675 ^b	2120	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
α -sinensal	1726 ^b	2122	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr
monoterpènes hydrocarbonés			91,9	94,8	92,8	96,4	85,3	84,4	86,6	97,3	95,6	94,1	94,1	93,5	95,1
monoterpènes oxygénés			1,1	0,5	0,6	0,9	3,8	6,0	1,6	0,3	1,3	2,8	2,8	2,2	0,8
sesquiterpènes hydrocarbonés			tr	0,2	0,1	tr	tr	tr	0,3	tr	tr	tr	tr	tr	tr
sesquiterpènes oxygénés			0,4	0,1	0,5	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr
autres			0,2	0,4	1,3	0,2	1,9	0,4	0,8	0,2	0,4	0,4	0,4	0,4	0,1
Total (%)			93,7	96,1	95,4	97,6	91,1	90,9	89,6	98,2	97,5	97,3	97,3	96,1	96,0

Tableau VII. Suite,

Composés	IRa	IRp	D1	B3	D6	J9	D2	F4	B4	D3	F10	H6	K8	H2	K4
α -thujène	922 ^a	1023	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,5	0,6	0,2	0,5	0,1	0,2
α -pinène	931 ^a	1022	0,8	1,3	1,1	1,5	1,5	1,0	1,7	1,5	3,1	1,5	1,4	1,2	1,9
camphène	943 ^a	1066	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	0,2	tr	tr	tr	tr	tr	tr
β -pinène	970 ^a	1110	0,4	1,0	0,4	0,8	0,9	0,6	0,8	1,1	0,7	0,7	1,2	0,3	0,9
myrcène	979 ^a	1159	1,8	2,7	2,0	3,4	2,2	2,0	3,5	2,4	0,5	2,0	2,3	3,0	2,6
α -phellandène	997 ^a	1004	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	tr	tr	tr	0,1	0,1	tr	0,1
3-carène	1004 ^a	1147	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1
α -terpinène	1008 ^a	1178	0,3	0,1	0,4	0,4	0,4	0,6	0,1	0,4	0,3	0,3	0,8	0,8	0,2
p-cymène	1011 ^a	1268	1,5	0,5	0,1	0,5	0,8	0,8	0,1	0,5	0,2	0,1	0,7	1,9	0,4
limonène	1020 ^a	1199	72,0	71,9	71,9	70,9	69,9	69,8	68,1	68,1	66,0	66,1	65,5	65,3	65,1
(E)- β -ocimène	1034 ^a	1247	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr
γ -terpinène	1047 ^a	1243	9,8	14,5	15,0	18,1	19,1	12,4	20,9	17,8	23,4	20,3	21,2	23,8	21,3
p-cyménène	1075 ^b	1121	0,1	0,2	0,9	0,2	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	tr	0,1	tr
α -terpinolène	1079 ^a	1285	0,6	1,5	0,4	1,0	1,1	0,6	1,4	0,9	1,9	1,1	1,0	1,3	1,5
nonanal	1081 ^{a,*}	1389	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,2	0,3	0,1	0,5	0,6	2,0	0,4
linalol	1081 ^{a,*}	1544	3,1	1,0	0,6	0,9	0,1	1,5	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
terpinèn-4-ol	1161 ^a	1600	0,8	1,0	0,4	0,2	0,1	0,5	0,2	0,5	0,2	0,5	0,6	1,8	0,4
α -terpinéol	1179 ^a	1700	0,9	0,2	0,3	0,2	0,1	0,7	0,2	0,6	0,2	0,5	0,6	0,3	0,2
décanal	1185 ^a	1495	0,3	tr	tr	tr	tr	tr	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1
acétate d'octyle	1194 ^a	1474	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
citronellol	1208 ^a	1764	0,2	0,3	tr	tr	tr	0,1	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	tr	tr
carvone	1222 ^a	1739	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr
acétate de linalyle	1240 ^a	1557	0,2	tr	tr	tr	tr	tr	-	-	-	-	-	-	-
perillaldéhyde	1248 ^a	1784	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
décanol	1252 ^b	1625	0,2	0,3	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,2	0,1	tr	tr
thymol	1266 ^a	2189	tr	0,3	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr
acétate de citronellyle	1331 ^a	1657	tr	tr	tr	tr	tr	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,4

acétate d' α -terpinyle	1334 ^a	1695	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,3	tr	tr	tr	0,6	tr
acétate de néryle	1342 ^a	1726	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,7	0,1
acétate de géranyle	1361 ^a	1757	-	-	-	-	-	-	tr	tr	tr	tr	tr	tr	1,3	tr
α -copaène	1379 ^a	1488	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
anthranilate de méthyl-N-méthyle	1385 ^a	2082	0,2	0,1	0,1	0,1	0,8	0,9	0,1	0,6	0,1	0,8	0,1	0,2	0,2	0,1
dodécanal	1389 ^a	1708	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
acétate de décyle	1393 ^b	1602	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
(E)- β -caryophyllène	1424 ^a	1591	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	0,2	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr
géranyle acétone	1428 ^a	1851	0,1	tr	tr	tr	tr	0,4	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,5	0,2
(E)- β -farnésène	1446 ^b	1322	-	-	-	-	-	-	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,7	0,5
β -ionone	1466 ^a	1936	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(E,E)- α -farnésène	1496 ^b	1822	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr
(E,E)- β -farnésène	1498 ^a	1744	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
δ -cadinène	1515 ^a	1749	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
(E)-nérolidol	1546 ^a	2037	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
β -sinensal	1675 ^b	2120	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	tr
α -sinensal	1726 ^b	2122	0,2	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,1	tr
monoterpènes hydrocarbonés			87,9	94,8	92,7	97,0	96,7	88,6	97,3	93,5	96,9	92,5	95,0	76,8	94,3	
monoterpènes oxygénés			5,4	2,9	1,3	1,5	0,5	3,7	0,6	2,1	0,8	1,6	2,3	13,1	2,8	
sesquiterpènes hydrocarbonés			0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	5,7	1,6	
sesquiterpènes oxygénés			0,3	tr	tr	tr	tr	0,1	0,1	tr	0,1	tr	0,1	0,1	tr	
autres			1,0	0,5	0,2	0,1	0,9	1,4	0,6	0,8	0,3	1,4	0,5	1,4	0,5	
Total (%)			94,8	99,5	94,3	98,7	98,3	93,9	98,8	97,4	98,2	95,7	98,0	94,1	99,2	

Tableau VII. suite,

Composés	IRa	IRp	F6	M1	L6	B7	J6	J10	N8	I8	C8	C5	C10	F7	D10	H8	D4
α -thujène	922 ^a	1023	0,2	0,5	0,1	0,3	0,5	0,1	0,4	0,2	0,8	0,5	0,7	0,5	0,3	0,4	0,1
α -pinène	931 ^a	1022	2,0	1,5	0,7	0,8	2,0	1,6	1,2	1,2	2,5	1,3	2,2	2,2	1,2	2,0	0,5
camphène	943 ^a	1066	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
β -pinène	970 ^a	1110	0,8	1,5	0,1	0,9	1,3	0,5	1,3	0,6	1,8	1,0	1,8	1,7	1,1	1,4	0,1
myrcène	979 ^a	1159	2,8	2,7	2,1	2,2	3,0	2,8	2,4	2,8	0,6	1,1	2,8	2,6	1,8	2,9	2,3
α -phellandène	997 ^a	1004	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,7	0,1	0,1	0,1	tr	tr
3-carène	1004 ^a	1147	0,1	0,1	1,9	0,3	0,1	0,1	1,5	0,3	0,1	0,3	0,5	0,4	1,2	0,1	0,1
α -terpinène	1008 ^a	1178	0,1	0,1	2,2	0,5	0,2	0,3	0,6	0,3	0,6	0,5	0,1	0,1	1,8	0,1	0,1
p-cymène	1011 ^a	1268	0,1	0,7	3,3	0,8	1,0	0,4	0,9	0,4	0,2	2,9	0,5	0,1	1,5	0,3	0,1
limonène	1020 ^a	1199	64,7	64,4	64,2	64,1	63,8	63,6	62,6	62,3	61,7	61,0	59,3	59,3	58,9	57,8	56,8
(E)- β -ocimène	1034 ^a	1247	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
γ -terpinène	1047 ^a	1243	24,0	22,6	10,6	15,3	21,1	18,6	19,0	14,7	26,6	21,8	27,5	25,4	13,3	27,2	36,4
p-cyménène	1075 ^b	1121	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
α -terpinolène	1079 ^a	1285	1,5	1,4	2,0	0,8	1,4	1,2	1,0	1,2	2,0	0,7	1,5	1,5	1,6	1,9	0,3
nonanal	1081 ^{a,*}	1389	0,4	0,4	1,4	2,1	1,0	0,6	0,2	0,8	0,1	3,0	0,2	0,1	1,5	0,2	0,2
linalol	1081 ^{a,*}	1544	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
terpinèn-4-ol	1161 ^a	1600	0,3	0,3	0,3	3,0	0,3	0,6	0,3	0,8	0,2	0,6	0,3	0,2	0,9	0,2	0,1
α -terpinéol	1179 ^a	1700	0,3	0,3	0,2	3,2	0,3	0,3	0,2	0,4	0,1	0,9	0,2	0,1	0,5	0,5	0,1
décanal	1185 ^a	1495	0,1	0,1	0,3	0,4	0,3	0,2	1,1	0,9	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
acétate d'octyle	1194 ^a	1474	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
citronellol	1208 ^a	1764	tr	0,1	0,3	0,2	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	0,2	tr	tr
carvone	1222 ^a	1739	tr	tr	tr	0,2	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
acétate de linalyle	1240 ^a	1557	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
perillaldéhyde	1248 ^a	1784	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3
décanol	1252 ^b	1625	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
thymol	1266 ^a	2189	tr	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
acétate de citronellyle	1331 ^a	1657	0,1	0,1	1,1	0,1	0,1	0,8	0,1	2,0	0,2	0,1	0,1	0,1	1,7	0,1	0,1

acétate d' α -terpinyle	1334 ^a	1695	tr	tr	0,4	tr	tr	0,5	0,1	1,3	0,2	0,1	0,1	0,1	0,9	0,2	0,1
acétate de néryle	1342 ^a	1726	tr	tr	0,8	tr	tr	0,3	tr	0,7	0,1	tr	tr	tr	0,1	tr	tr
acétate de géranyle	1361 ^a	1757	tr	tr	0,1	tr	tr	0,5	tr	1,2	tr	tr	tr	tr	1,3	0,1	tr
α -copaène	1379 ^a	1488	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,2	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
anthranilate de méthyl-N-méthyle	1385 ^a	2082	0,2	1,5	0,6	0,1	0,1	0,2	0,7	0,1	0,1	0,2	0,3	1,2	0,1	2,1	1,4
dodécanal	1389 ^a	1708	tr	tr	tr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr
acétate de décyle	1393 ^b	1602	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
(E)- β -caryophyllène	1424 ^a	1591	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0,3	0,1	tr	tr
géranyle acétone	1428 ^a	1851	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
(E)- β -farnésène	1446 ^b	1322	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
β -ionone	1466 ^a	1936	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(E,E)- α -farnésène	1496 ^b	1822	0,1	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr	tr	0,1	0,1	0,1	tr	tr	tr
(E,E)- β -farnésène	1498 ^a	1744	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
δ -cadinène	1515 ^a	1749	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
(E)-nérolidol	1546 ^a	2037	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
β -sinensal	1675 ^b	2120	tr	0,1	tr	0,1	tr	tr	0,1	0,1	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr
α -sinensal	1726 ^b	2122	tr	0,1	tr	0,1	0,1	tr	0,1	0,1	tr	tr	tr	0,1	tr	tr	tr
monoterpènes hydrocarbonés			96,6	95,4	83,9	85,7	95,3	89,4	91,0	84,3	97,1	91,9	97,1	93,7	83,1	94,3	96,5
monoterpènes oxygénés			1,1	1,3	7,7	9,7	1,7	3,7	1,0	7,3	0,8	4,5	0,8	0,6	7,3	1,3	0,4
sesquiterpènes hydrocarbonés			0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3	tr	0,1	0,1	0,7	0,2	tr	tr
sesquiterpènes oxygénés			tr	0,2	0,1	0,1	0,1	0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	tr
autres			0,5	1,6	1,2	0,6	0,7	0,4	2,2	2,8	0,3	0,7	0,6	1,5	0,2	2,3	2,0
Total (%)			98,3	98,6	93,0	96,2	98,0	93,6	94,6	94,8	98,3	97,4	98,7	96,6	90,9	98,0	99,1

IRa, Indice de rétention apolaire obtenu en utilisant la série des alcanes (C5-C30) sur la colonne Rtx-1 (60 m x 0,25 mm i,d) ; *IRp*, Indice de rétention polaire obtenu en utilisant la série des alcanes (C5-C30) sur la colonne Rtx-1 (60 m x 0,25 mm i,d) ; ^a Composés identifiés par comparaison avec la bibliothèque Arômes des *IRa* et *IRp* ainsi que des spectres de masse ; ^b Composés identifiés par comparaison avec les bibliothèques commerciales ; %, pourcentage moyen relatif ; ^d tr, trace (concentration < 0,1%), -^e, non détecté ; *coélution sur colonne apolaire, pourcentage polaire.

Le jus de clémentine (H5 : *C. reticulata* x *C. sinensis*) possède un taux de limonène de 90,0 %, il est supérieur à celui contenu dans le jus de mandarine qui est de 66,3 % (G5 : *C. reticulata* blanco). Inversement, le pourcentage en γ -terpinène est bien plus faible dans le premier (1,2 %) que dans le second (21,1 %). Les autres monoterpènes hydrocarbonés présents avec un pourcentage significatif sont le myrcène (3,4 % et 1,7 %) et l' α -pinène (0,4 % et 2,2 %). La famille des monoterpènes hydrocarbonés est importante ; elle représente respectivement, 95,5 % et 93,4 % de la composition en volatils des deux jus.

Les composés oxygénés (1,1 % et 0,6 %), très minoritaires sont des monoterpènes, principalement du linalol dans le jus de clémentine (0,3 %) et de l' α -terpinéol (0,4 %) dans celui de mandarine.

On relève la présence d'un composé azoté à savoir l'antranilate de méthyl-N-méthyle dans le jus de mandarine (0,6 %) et à moindre abondance dans celui issu de la clémentine (0,1 %).

Nous avons effectué nos analyses sur 65 hybrides issus du croisement entre le clémentinier et le mandarinier. L'analyse des composés volatils de ces hybrides a pour but de donner un pourcentage de reproductibilité des volatils présents dans les jus des fruits issus de cette hybridation (Tableau VII).

Le limonène est le composé majoritaire dans tous les échantillons. En considérant la seule corrélation entre le limonène et le γ -terpinène, on constitue deux groupes statistiques (figure 22). Le premier groupe (C) avec un profil analogue à celui du jus de clémentine, comporte 31 individus admettant un pourcentage en limonène allant de 78,5 % à 92,7 % et un pourcentage en γ -terpinène inférieur à 3 %. Le deuxième groupe (M) avec un profil analogue à celui du jus de mandarine, comporte 28 individus admettant un pourcentage en limonène allant de 59,3 % à 75,8 % et un pourcentage en γ -terpinène variant de 13,2 % à 27,5 %. L'échantillon D4 est l'échantillon hors groupe avec un pourcentage en γ -terpinène élevé. Il y a également cinq autres échantillons qui ne font pas partie du groupe de corrélation à 5 % autour de la mandarine, il s'agit des échantillons F10, H8, C8, D10 et I1.

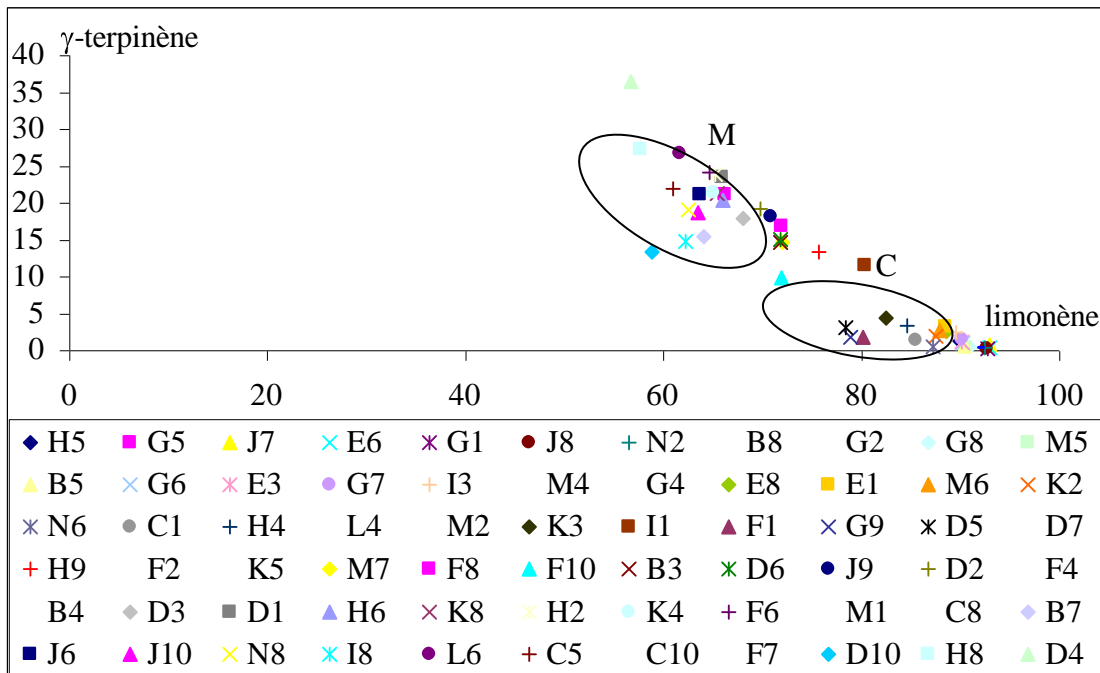


Figure 22 : Corrélation des échantillons sur la base des abondances en limonène et γ -terpinène.

L'analyse discriminante (figure 23) sur l'ensemble des volatils montre une homogénéité des échantillons. On note les compositions originales de quatre échantillons à savoir H2, L6, I8 et D10.

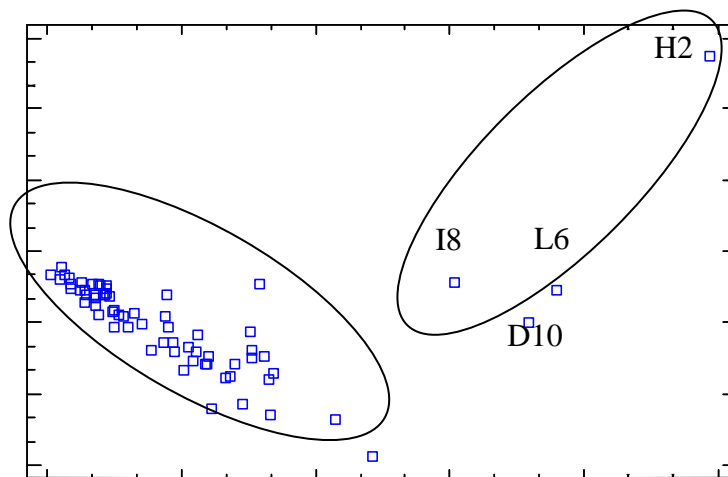


Figure 23 : Analyse discriminante sur les échantillons du genre citrus.

L'analyse en composante principale (ACP, figure 24) conforte l'existence d'une certaine non structuration de la variabilité ; la variabilité de l'axe 1-2 ne représente que 23,3 % de la variance totale. Ils ont une dégrégation indépendante donc on ne peut pas affirmer l'existence de deux groupes d'individus liés aux parents.

En premier lieu, les composés H2, L6, I8 et D10 présentent une différence marquée due à des concentrations en esters monoterpéniques élevées. En effet, ces échantillons possèdent des pourcentages en acétates de néryle, de géranyle, et d' α -terpinyle élevés. L'abondance en composés monoterpéniques oxygénés est la plus élevée de tous les hybrides (7,3 % à 13,1 % de la fraction totale). L'échantillon H2 possède les taux en composés monoterpéniques oxygénés (13,1 %) et en sesquiterpènes hydrocarbonés (5,7 % de la fraction totale) les plus abondants. Les hybrides L6, I8 et H2 sont caractérisés par un pourcentage élevé en aldéhydes acycliques. D10 possède le taux en acétate de géranyle le plus important.

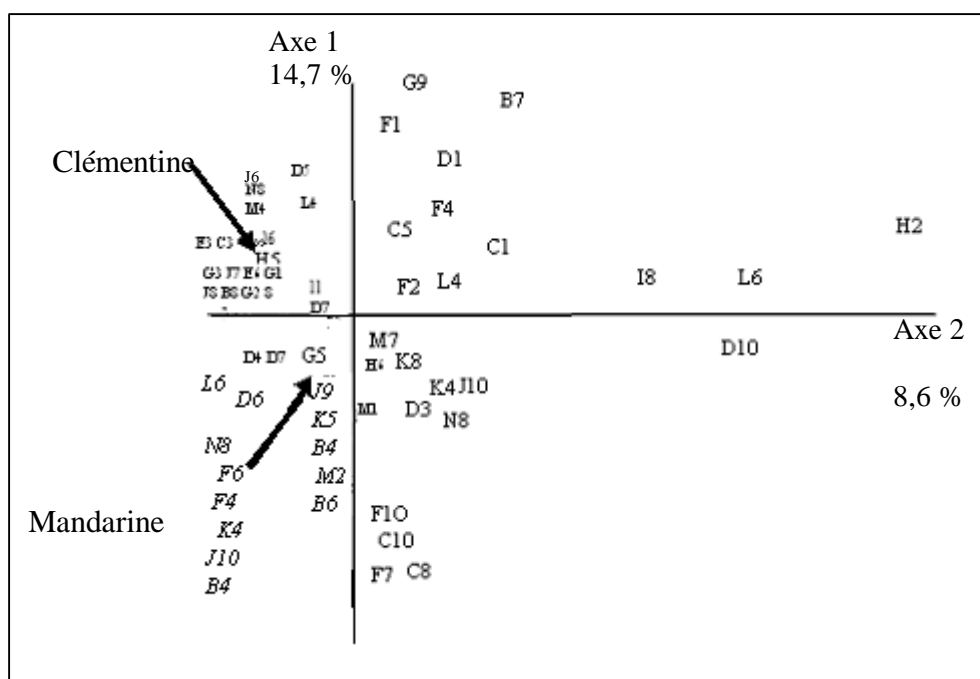


Figure 24 : Analyse en composante principale des échantillons.

Deux autres hybrides présentent un profil original, il s'agit des échantillons C5 et B7 caractérisés par un fort pourcentage en composés monoterpéniques oxygénés (4,5 % et 9,7 %) et un taux en monoterpènes hydrocarbonés de 85,7 % et 91,9 %.

Enfin, huit autres hybrides (C1, D1, F1, F2, F4, G9, L4 et M7) possèdent une caractéristique intrinsèque : ce sont des échantillons riches en composés monoterpéniques oxygénés (1,1 % à 6,0 %). Les 51 autres hybrides possèdent des profils quasi-parentaux. De tous les composés hydrocarbonés identifiés, les monoterpènes sont les plus abondants (86,6 % à 97,8 %), on note principalement le limonène (56,8 % - 93,0 %) et le γ -terpinène (0,1 % - 36,4 %) mais aussi le myrcène (0,4 % à 4,1 %), l' α -pinène (0,4 % à 3,1 %) et l' α -terpinolène (≤ 2 %).

Parmi les sesquiterpènes hydrocarbonés identifiés, nous relevons la présence de l' α -copaène, du (E)- β -caryophyllène, du (E)- β -farnésène, de l'(E,E)- α -farnésène, du (E,E)- β -farnésène et du δ -cadinène présents en de faibles teneurs ($\leq 0,2$ %). La fraction oxygénée, très minoritaire est constituée principalement de monoterpènes (0,3 % à 3,7 %) dont les plus abondants sont le linalol ($\leq 1,8$ %), le terpinèn-4-ol (0,1 % à 1,0 %) et l' α -terpinéol (0,1 % à 0,7 %). Il faut signaler la présence de quatre aldéhydes non terpéniques à de faibles teneurs (nonanal, décanal, perillaldéhyde et dodécane), de quelques esters monoterpéniques dont le plus abondant est l'acétate de citronellyle ($\leq 0,8$ %) et, enfin d'un composé azoté : l'antranilate de méthyle-N-méthyle (0,1 % à 1,5 %). La fraction des composés sesquiterpéniques oxygénés est faible ($\leq 0,3$ % de la fraction globale) et se caractérise par la présence de l' α -sinensal.

Ces résultats sont en accord avec les études réalisées sur les arômes des jus de mandarines [3,4] exceptés pour l'acétaldéhyde et l'éthanol (sûrement dû à un début de fermentation) [121] qui sont absents dans nos échantillons. Cette composition chimique est proche de celle du jus d'orange [129] où le limonène est le composé majoritaire suivi du myrcène, de l' α -pinène et du linalol [128].

I.1.2. Détermination de la concentration des arômes dans l'espace de tête (fibre/molécule)

Nous avons déterminé la concentration des arômes les plus abondants dans l'espace de tête, pour cela, nous avons préparé huit composés individuellement introduit dans 10 ml d'eau ultra pure. La méthode de quantification choisie est l'étalonnage externe (tableau VIII). Cette analyse quantitative a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Nous avons préparé les huit composés à cinq concentrations différentes. Les standards sont des composés commerciaux (Sigma-Aldrich, France).

Tableau VIII. Droite d'étalonnage des 8 composés standards

Composés	Gamme de concentration (mg.l ⁻¹)	Equation des droites d'étalonnage	Coefficient de corrélation
α-pinène	17,16-1716	$y = 8.10^{-6} x + 0,0117$	0,979
myrcène	17,16-1680	$y = 8.10^{-8} x + 0,0457$	0,995
limonène	17,16-8020	$y = 8.10^{-9} x + 0,0719$	0,999
γ-terpinène	16,74-3200	$y = 8.10^{-8} x + 0,0377$	0,994
α-terpinolène	83,70-1674	$y = 8.10^{-8} x + 0,0125$	0,994
linalol	86,20-1724	$y = 8.10^{-7} x + 0,0059$	0,992
terpinèn-4-ol	94,00-1680	$y = 8.10^{-7} x + 0,0041$	0,996
α-terpinéol	94,00-1680	$y = 8.10^{-7} x + 0,0072$	0,969

Le tableau IX reprend les concentrations des huit principaux composés énumérés ci-dessus dans les jus de clémentine, de mandarine et des hybrides.

Puisque ces huit composés représentent plus de 80 % des composés volatils des jus, les résultats du tableau IX montrent que le jus de mandarine (G5 : *C. reticulata blanco*) est plus riche en composés volatils que le jus de clémentine (H5 : *C. reticulata x C. sinensis*). En effet, la concentration en limonène y est 3,2 fois supérieure et celle de γ-terpinène 8,2 fois plus importante. Les autres monoterpènes dosés sont également présents en quantité supérieure dans le jus de mandarine dont 4,6 fois plus en monoterpènes hydrocarbonés (α-pinène, myrcène et α-terpinolène) et 4,1 fois plus en monoterpènes oxygénés (figure 25).

Tableau IX. Concentration des huit principaux composés volatils des jus de clémentine, de mandarine et d'hybrides

Composés (mg.l ⁻¹)	H5	G5	G3	J7	E6	G1	J8	N2	B8	G2	G8
α-pinène	23,4±0,5	316,5±0,7	191,2±1,1	72,3±1,8	35,5±1,4	47,1±0,7	199,3±2,1	49,4±1,5	111,2±3,1	25,6±1,2	56,4±1,1
myrcène	54,9±0,4	68,3±0,3	53,6±0,5	49,3±0,9	66,8±1,1	69,5±0,9	56,3±1,9	66,4±1,1	97,9±1,2	57,7±0,5	69,4±0,9
limonène	314,8±0,7	1004,0±1,2	1680,6±1,9	916,9±2,2	602,2±0,9	620,0±0,8	1527,3±5,7	617,7±3,7	1045,0±3,4	458,2±1,9	629,9±2,2
γ-terpinène	41,0±0,2	334,3±0,9	49,7±0,5	43,2±1,7	39,3±0,2	38,3±0,8	46,9±0,9	38,8±1,2	41,2±2,2	39,8±0,9	40,0±0,5
α-terpinolène	12,8±0,1	35,6±0,3	13,9±0,2	13,3±1,1	13,5±0,3	13,5±0,2	13,1±1,1	12,7±0,5	13,5±1,5	12,9±0,5	13,4±0,9
linalol	13,6±0,1	16,5±0,2	56,4±0,9	139,7±0,2	9,4±0,1	14,9±0,2	43,5±1,5	24,1±0,4	41,4±2,2	81,2±1,6	94,1±0,3
terpinèn-4-ol	6,7±0,1	37,2±0,4	12,3±0,2	10,8±0,3	8,3±0,1	5,8±0,3	20,5±1,5	6,6±0,2	9,7±2,2	7,2±1,1	12,3±0,2
α-terpinéol	8,5±0,2	65,2±0,7	8,2±0,1	17,5±0,5	9,5±0,1	8,8±0,5	43,4±1,2	13,3±0,7	11,3±0,2	13,5±0,6	11,9±0,2

Tableau IX. Suite,

Composés (mg.l ⁻¹)	M5	B5	G6	E3	G7	I3	M4	G4	E8	E1	M6
α-pinène	52,2±1,5	80,8±1,9	52,7±1,4	56,0±1,5	48,4±1,8	66,5±1,4	27,0±0,9	35,1±0,8	61,4±0,5	35,8±1,2	38,3±1,4
myrcène	74,5±0,5	78,7±0,5	68,6±0,9	64,6±0,8	66,0±1,1	50,6±1,1	54,4±1,1	60,0±1,1	69,7±0,8	63,0±1,1	58,9±0,2
limonène	696,4±2,1	868,3±2,6	635,2±2,2	571,9±2,6	613,3±3,9	734,0±5,5	416,0±2,2	449,6±2,2	703,3±4,6	513,1±3,5	510,6±3,7
γ-terpinène	39,2±0,5	41,8±0,8	43,5±1,0	43,0±0,5	46,2±1,1	55,5±0,2	39,9±0,3	41,4±1,1	55,6±0,9	52,9±1,1	50,8±0,2
α-terpinolène	13,3±0,2	21,3±0,3	13,9±0,3	13,3±0,5	13,3±0,5	13,8±0,3	13,1±0,2	13,0±0,6	14,0±0,4	13,6±0,6	14,0±0,1
linalol	16,7±0,3	7,2±0,9	6,8±0,2	20,1±1,0	30,8±1,2	62,6±0,3	67,6±0,4	13,8±0,5	19,7±0,5	28,6±0,5	39,1±0,2
terpinèn-4-ol	5,7±0,2	21,1±0,3	11,7±0,2	12,2±0,3	7,1±0,3	15,5±0,4	10,3±0,5	7,6±0,4	11,5±0,2	11,6±0,4	11,0±0,2
α-terpinéol	12,9±0,3	19,3±0,5	9,5±0,3	12,2±0,2	11,8±0,2	39,2±0,6	25,1±0,2	9,7±0,5	17,1±0,1	12,1±0,1	15,6±0,3

Tableau IX. Suite,

Composés (mg.l ⁻¹)	K2	N6	C1	H4	L4	M2	K3	I1	F1	G9	D5
α-pinène	47,8 ^a ±2,2	34,3±1,1	115,7±1,4	21,6±0,8	18,7±3,1	47,7±3,1	20,5±1,4	46,8±0,8	18,6±1,5	23,7±1,9	16,1±1,5
myrcène	65,5±1,1	62,3±2,2	78,9±2,2	52,6±0,4	47,8±2,2	64,8±1,1	51,6±1,1	53,0±0,2	46,8±2,3	47,3±2,2	48,2±2,2
limonène	622,4±5,5	613,1±7,2	774,5±3,3	312,9±4,2	216,9±5,51	622,8±7,2	227,2±7,7	362,9±7,2	137,2±4,4	185,2±6,7	186,3±4,4
γ-terpinène	49,0±1,1	40,4±1,1	48,2±1,1	47,0±2,2	43,2±1,1	48,5±1,8	45,8±1,5	78,9±1,4	39,1±1,2	40,1±1,5	42,1±1,2
α-terpinolène	13,7±0,9	13,9±0,8	12,8±2,2	14,5±1,1	14,9±0,8	15,0±0,9	13,1±2,2	15,4±3,3	12,6±1,1	12,7±2,2	14,0±0,9
linalol	9,1±0,5	53,7±1,2	58,4±1,7	12,0±1,2	8,4±2,2	35,9±1,1	11,0±1,1	16,7±2,1	13,5±0,5	44,6±0,9	18,0±0,5
terpinèn-4-ol	16,3±0,2	11,0±0,2	38,4±2,2	12,1±1,1	10,7±1,1	14,0±0,5	6,4±0,8	12,9±1,4	14,1±0,2	14,5±0,5	6,6±0,1
α-terpinéol	13,2±1,1	16,6±0,9	9,3±1,4	15,3±2,2	15,0±1,2	18,9±0,6	7,4±0,5	14,1±2,2	18,3±1,1	81,6±2,2	12,7±0,7

Tableau IX. Suite,

Composés (mg.l ⁻¹)	H9	F2	K5	M7	F8	D1	D7	B3	D6	J9	D2
α-pinène	55,8±1,4	87,7±1,9	165,1±2,2	63,9±7,7	81,4±3,2	32,9±2,9	112,0±2,2	95,4±1,4	201,9±5,8	118,0±3,3	58,9±1,4
myrcène	57,7±0,8	66,5±1,2	77,5±2,4	58,4±6,5	60,0±1,5	50,4±2,2	74,2±1,4	62,4±1,1	56,1±2,2	69,7±2,2	52,7±1,2
limonène	389,1±3,3	596,3±4,9	722,3±7,7	399,3±4,4	449,9±3,1	257,9±4,2	671,7±5,5	524,1±3,3	444,2±1,6	576,0±5,5	294,6±2,2
γ-terpinène	92,7±2,2	139,4±2,2	179,5±3,2	104,2±3,5	123,9±2,2	63,1±2,2	131,2±1,2	128,6±2,2	115,3±2,2	166,5±1,1	98,4±3,1
α-terpinolène	16,5±1,1	18,0±1,1	13,0±1,8	13,0±1,1	13,7±0,9	14,1±1,1	17,5±0,9	17,4±1,4	14,6±1,4	14,0±0,9	16,0±1,2
linalol	31,5±0,2	94,8±2,2	26,2±1,4	44,3±0,9	16,4±1,1	85,3±2,2	9,2±0,5	97,3±2,2	36,3±1,4	71,6±2,2	9,6±2,2
terpinèn-4-ol	14,7±0,3	46,1±2,2	22,2±2,2	26,9±1,1	12,3±1,2	24,7±1,2	11,9±0,1	66,5±1,1	23,1±2,3	16,5±1,1	7,9±1,1
α-terpinéol	16,8±0,1	58,5±1,4	22,8±1,9	30, 0±2,2	17,8±0,9	30,3±1,2	13,4±0,2	67,2±2,2	23,9±1,1	21,7±2,2	10,7±0,9

Tableau IX. Suite,

Composés (mg.l ⁻¹)	F4	B4	D3	F10	H6	K8	H2	K4	F6	M1	L6	B7
α-pinène	55,3±1,4	193,9±4,2	79,8±2,2	578,4±1,9	67,4±3,4	86,9±1,8	155,7±3,2	168,7±2,9	126,8±3,1	158,2±3,3	32,9±1,1	38,6±2,2
myrcène	53,8±2,1	83,8±2,2	56,4±1,8	54,3±1,2	53,1±2,2	58,1±1,2	82,3±1,2	67,9±1,1	61,8±2,2	72,8±1,4	51,9±2,2	52,8±1,5
limonène	364,1±3,3	821,9±7,4	382,0±4,1	1289,6±9,5	321,2±4,2	424,4±3,3	890,5±7,5	620,2±3,8	443,2±7,7	711,0±4,9	264,1±4,5	296,9±3,3
γ-terpinène	89,7±2,2	267,2±1,5	118,6±2,2	469,3±3,3	114,5±3,1	151,4±2,0	72,6±2,2	217,5±2,8	175,6±2,2	261,9±2,3	56,5±2,8	90,9±2,2
α-terpinolène	15,2±1,1	27,6±2,8	16,6±3,3	47,4±2,7	16,8±2,8	18,0±1,9	29,2±2,3	25,1±1,4	20,9±1,4	26,1±1,4	18,3±1,1	15,3±1,1
linalol	68,6±2,2	24,3±3,3	20,9±2,7	27,0±1,4	23,3±1,4	40,5±1,8	255,6±1,9	39,0±2,2	26,6±1,1	42,2±2,2	46,2±0,5	76,4±2,4
terpinèn-4-ol	24,1±0,9	20,6±2,5	27,8±1,4	32,9±2,2	23,0±1,6	37,3±2,2	226,5±3,3	37,5±1,8	21,4±2,2	36,2±1,5	12,5±0,6	110,4±3,1
α-terpinéol	37,1±1,4	218,5±1,7	34,9±0,9	35,9±2,9	25,6±0,8	41,0±3,9	44,0±2,2	26,1±2,2	25,9±0,9	34,7±1,8	13,6±1,1	120,3±2,7

Tableau IX. Suite.

Composés (mg.l ⁻¹)	J6	J10	N8	I8	C8	C5	C10	F7	D10	H8	D4
α-pinène	197,6±3,4	182,4±6,8	92,7±2,1	102,9±4,9	391,3±5,4	24,2±1,3	229,0±2,8	160,1±3,9	66,8±1,4	265,3±2,1	64,2±3,2
myrcène	73,2±2,2	75,7±2,1	62,0±1,4	66,7±2,2	55,3±1,2	46,7±1,2	74,2±1,8	62,8±2,4	54,3±1,8	81,4±3,1	71,4±2,8
limonène	665,9±4,1	750,4±4,9	502,4±3,7	543,1±6,1	1002,7±7,4	478,5±4,5	670,7±5,9	468,9±5,1	347,2±3,4	789,7±6,9	713,3±7,7
γ-terpinène	241,7±2,7	235,8±3,3	155,7±2,8	149,2±2,2	439,6±3,3	47,7±1,2	315,0±4,1	207,7±2,8	99,7±2,2	375,9±2,2	451,9±5,6
α-terpinolène	25,3±1,1	25,6±1,8	19,5±1,1	21,6±1,4	41,8±1,8	13,0±1,5	27,9±2,4	22,3±1,4	20,1±1,7	35,8±4,4	15,9±3,2
linalol	96,3±2,5	72,9±2,2	17,4±1,0	62,8±2,2	21,0±2,7	60,7±2,3	21,5±1,5	14,3±2,1	79,7±1,1	29,0±2,2	64,8±1,9
terpinèn-4-ol	28,3±1,7	72,8±1,7	22,0±2,0	65,4±1,9	30,6±1,9	6,0±1,4	29,6±1,7	17,3±1,2	47,8±2,4	26,0±1,4	9,8±1,2
α-terpinéol	35,9±2,8	38,5±2,2	21,3±0,9	33,8±2,7	17,4±1,4	29,0±1,2	25,7±2,2	16,0±1,1	28,7±2,7	67,7±4,4	13,4±3,2

±écart type des triples analyses

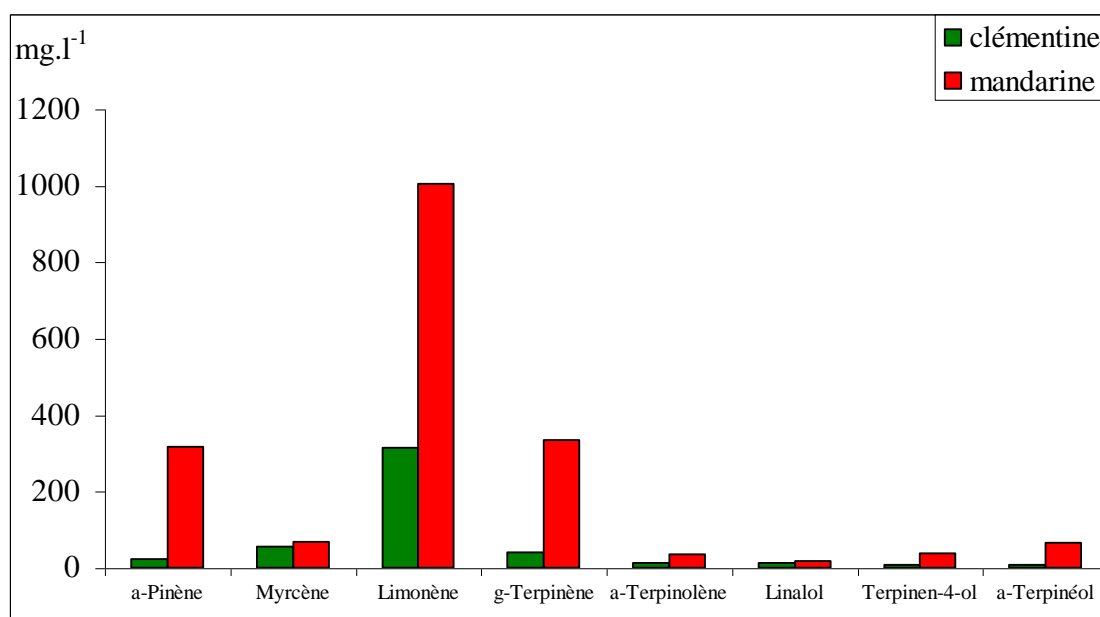


Figure 25 : Concentration des composés monoterpéniques dans les jus de clémentine (H5) et de mandarine (G5).

Pour ce qui concerne les hybrides, on note deux groupes : l'un admettant une concentration faible en γ -terpinène ($\leq 151,4 \text{ mg.l}^{-1}$) et une quantité de limonène comprise entre $137,2 \text{ mg.l}^{-1}$ et $916,9 \text{ mg.l}^{-1}$, l'autre admettant des concentrations en limonène comprise entre $227,2 \text{ mg.l}^{-1}$ et $821,9 \text{ mg.l}^{-1}$ et de γ -terpinène comprise entre $78,9 \text{ mg.l}^{-1}$ et $315,0 \text{ mg.l}^{-1}$ (figure 26). Il existe sept échantillons hors groupes dont J8 et G3 présentant des quantités très élevées en limonène et faible en γ -terpinène et les échantillons C8, F10, D10, D4 et H8 se caractérisant par des concentrations très fortes en limonène et en γ -terpinène. Les douze échantillons originaux mentionnés précédemment (figure 23) ne sont pas représentés ici, car l'analyse porte sur quelques monoterpènes alors que leur originalité est due à des teneurs élevées en acétates, en oxygénés et en sesquiterpènes.

Les cinq échantillons classifiés hors groupes sont les mêmes que ceux trouvés lors de la corrélation entre le limonène et le γ -terpinène en proportion relative (figure 22) validant la méthode des abondances relatives.

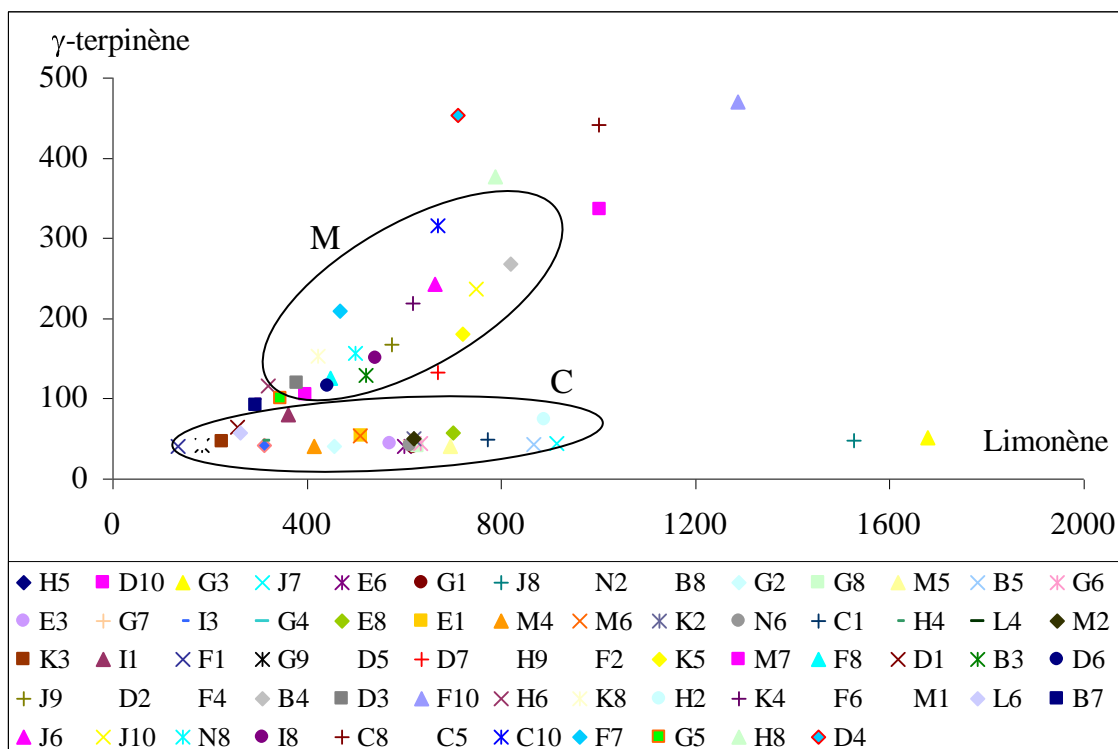


Figure 26 : Composition du jus de clémentine, de mandarine et des différents jus d'hybrides en fonction du limonène et du γ -terpinène.

I.1.3. Influence du zeste sur la composition des volatils des jus

Nous avons cueilli six fruits par arbre sur huit arbres (H5, G5, et six hybrides : D5, G4, G2, J9, D7 et N8) à maturité (2005). Les fruits ont été prélevés aléatoirement sur les arbres, trois fruits ont servi pour l'extraction du jus avec la peau et les trois autres pour l'extraction du jus après épluchage. Le choix des hybrides s'est fait sur la base des groupes de la clémentine (D5, G4 et G2) et celui de la mandarine (J9, D7 et N8). Nous avons ainsi voulu, savoir quelle était la contamination du jus par les huiles essentielles contenues dans l'écorce du fruit. Dans un premier temps, nous avons tout d'abord extrait l'huile essentielle de l'écorce au moyen d'un extracteur (cf.chap.IV). Le tableau X regroupe les résultats de l'analyse des huiles essentielles des zestes après épluchage des trois fruits récoltés sur le lot de huit arbres précédemment définis. Les analyses ont été réalisées par CPG-FID et CPG/SM.

Tableau X. Analyse des huiles essentielles des zestes

N°	Composés	IRa	IRp	H5	G5	G2	G4	D5	J9	D7	N8
1	α -pinène ^a	931 ^a	1022	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4
2	sabinène ^a	964 ^a	1120	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	0,4	0,3
3	β -pinène ^a	970 ^a	1110	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
4	octanal ^a	976 ^a	1290	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1
5	myrcène ^a	979 ^a	1159	1,0	0,8	0,5	0,4	0,4	1,0	0,6	0,6
6	α -phellandrène ^a	997 ^a	1004	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
7	3-carène ^a	1004 ^a	1147	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
8	limonène ^a	1020 ^a	1199	92,9	79,3	92,2	90,1	88,4	81,2	80,1	80,1
9	(E)- β -ocimène ^a	1034 ^a	1247	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
1	γ -terpinène ^a	1047 ^a	1243	0,1	15,0	1,0	1,1	2,8	11,6	10,4	10,2
11	hydrate de trans-sabinène ^a	1051 ^a	1451	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1
12	linalol ^a	1081 ^a	1544	0,6	0,2	0,6	0,5	0,5	0,6	0,1	0,1
13	α -terpinéol ^a	1179 ^a	1700	0,1	0,1	c-	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2
14	citronellol ^a	1208 ^a	1764	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
15	décanal ^a	1185 ^a	1495	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1	0,2
16	néral ^a	1214 ^a	1679	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
17	isopipéritone ^b	1226 ^b	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
18	géraniol ^a	1231 ^a	1721	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
19	peryllaldéhyde ^a	1248 ^a	1784	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
20	acétate de géranyle ^a	1361 ^a	1757	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
21	dodécanal ^a	1389 ^a	1708	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1
22	(E)- β -caryophyllène ^a	1424 ^a	1591	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
23	(E)-2-undécanal ^a	1446 ^b	1322	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
24	(E)- β -farnésène ^a	1448 ^a	1661	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
25	allo-aromadandrène ^a	1462 ^a	1638	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
26	α -curcumène ^a	1489 ^a	1733	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
27	(E,E)- α -farnésène ^a	1501 ^a	1744	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2

28	δ -cadinène ^a	1515 ^a	1749	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
29	oxyde de caryophyllène ^a	1576 ^a	1980	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
30	β -sinensal ^a	1675 ^b	2120	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1
31	α -sinensal ^a	1726 ^b	2122	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,1	0,2
	monoterpènes hydrocarbonés			95,3	96,4	95,1	93,0	93,1	95,2	92,4	95,1
	monoterpènes oxygénés			1,2	1,1	1,1	1,2	1,1	1,4	0,6	1,1
	sesquiterpènes hydrocarbonés			0,9	0,9	0,9	0,7	0,7	0,9	0,7	0,9
	sesquiterpènes oxygénés			0,5	0,5	0,5	0,7	0,5	0,5	0,3	0,5
	autres			0,7	0,7	0,7	0,9	0,9	0,8	0,6	0,7
	Total (%)			98,6	99,6	98,3	96,5	96,3	98,8	94,6	98,3

IRa, Indice de rétention apolaire obtenu en utilisant la série des alcanes (C5-C30) sur la colonne Rtx-1 (60 m x 0,25 mm) ; IRp, Indice de rétention polaire obtenu en utilisant la série des alcanes (C5-C30) sur la colonne Rtx-1 (60 m x 0,25 mm) ;^a Composés identifiés par comparaison avec la bibliothèque Arômes des IRa et IRp ainsi que des spectres de masse ; ^b Composés identifiés par comparaison avec les bibliothèques commerciales ; ^c-, non détecté.

Nous avons identifié dans les huiles essentielles des zestes 31 composés représentant de 94,6 % à 99,6 % de la composition globale. Ce sont principalement des monoterpènes hydrocarbonés (92,4 % à 96,4 %). Le limonène est le composé majoritaire (79,3 % à 92,9 %). Le deuxième composé le plus abondant est le γ -terpinène (0,1 % à 15,0 %), d'autres composés sont présents à des teneurs appréciables, il s'agit du myrcène (0,4 % à 1,0 %), du sabinène (0,3 % à 0,6 %) et de l' α -pinène (0,4 % à 0,5 %). En ce qui concerne les composés oxygénés, la classe des monoterpènes est la plus importante (0,6 % à 1,4 %), le linalol est le composé prédominant (0,1 % à 0,6 %) ; la teneur en sesquiterpènes est faible (0,3 % à 0,7 %), l' α -sinensal étant le constituant majoritaire (0,1 % à 0,4 %).

Le tableau XI regroupe les concentrations des huit principaux constituants présents dans les jus préparés avec la peau (AP) et sans la peau (SP) à partir des fruits récoltés sur les huit arbres sélectionnés.

Certains composés sont présents dans le zeste mais ne sont pas retrouvés dans l'espace de tête du jus de fruit, d'autres sont produits directement par le fruit. C'est le cas du sabinène qui est présent dans le zeste mais absent dans les jus de fruit et inversement les différents esters monoterpéniques sont trouvés dans les jus et absents dans le zeste. D'une manière générale, on retrouve les composés les plus abondants dans les mêmes proportions aussi bien dans l'espace de tête du jus de fruit que dans le zeste.

Au vu du tableau XI, on note que la concentration en produits volatils est plus faible lorsque que le jus est obtenu après épluchage. La teneur des huit principaux composés volatils est abaissée, cette diminution est comprise entre 23,5 % et 54,7 %.

Tableau XI. Teneurs des huit principaux composés volatils présents dans les jus (2005)

Composés	H5 (mg.l ⁻¹)			G2 (mg.l ⁻¹)			G4 (mg.l ⁻¹)			D5 (mg.l ⁻¹)		
	AP	SP	R	AP	SP	R	AP	SP	R	AP	SP	R
	(%)			(%)			(%)			(%)		
α-pinène	34,2	18,2	46,8	76,2	27,9	63,4	476,5	189,2	60,3	47,9	23,9	50,2
myrcène	59,4	51,6	13,1	66,5	57,5	13,5	72,4	62,8	13,3	55,6	48,1	13,4
limonène	667,3	402,2	39,7	786,1	546,9	30,4	804,5	543,8	32,4	319,6	214,1	33,0
γ-terpinène	38,7	38,1	1,6	79,1	43,3	45,3	41,1	40,3	2,0	83,7	60,7	27,4
α-terpinolène	12,9	12,7	1,6	15,1	13,3	11,9	26,1	23,5	9,8	16,4	15,5	5,4
linalol	34,7	23,9	31,1	31,4	19,6	37,6	54,8	35,4	35,3	68,9	46,6	32,4
terpinèn-4-ol	8,1	5,5	32,1	9,9	5,0	49,5	22,8	15,2	33,3	8,7	5,5	37,4
α-terpinéol	9,5	9,9	-4,2	11,5	12,1	-5,2	13,6	14,2	-4,4	10,8	11,3	-4,8
monoterpènes hydrocarbonés	812,5	472,8	41,8	1023,0	688,9	32,7	1394,5	836,1	40,0	506,8	346,9	31,6
monoterpènes oxygénés	52,3	39,3	24,9	52,8	36,7	30,5	91,2	64,9	28,9	88,5	63,4	28,3
total	864,8	512,1	35,0	1075,8	725,6	32,6	1485,7	901,0	39,4	595,2	410,3	31,1

composés	G5 (mg.l ⁻¹)			J9 (mg.l ⁻¹)			D7 (mg.l ⁻¹)			N8 (mg.l ⁻¹)		
	AP	SP	R (%)	AP	SP	R (%)	AP	SP	R (%)	AP	SP	R (%)
Date: 2005												
α-pinène	313,6	208,7	33,5	85,0	60,7	28,6	156,8	108,0	31,1	157,59	111,9	29
myrcène	71,0	57,1	19,5	56,8	54,8	3,5	103,88	91,0	12,4	105,4	92,3	12,4
limonène	1251,9	998,4	20,2	1310,6	512,7	60,9	940,38	616,9	34,4	854,08	471,5	44,8
γ-terpinène	422,9	336,1	20,5	39,5	41,7	-5,6	183,68	140,7	23,4	264,69	235,0	11,2
α-terpinolène	28,1	12,6	55,1	13,3	13,1	1,5	24,5	19,1	22,2	33,15	30,0	9,4
linalol	16,1	15,9	1,2	22,8	7,7	66,2	12,88	11,2	13,4	29,58	21,7	26,8
terpinèn-4-ol	47,3	19,1	59,6	9,6	4,2	56,3	16,66	7,6	54,4	37,4	16,6	55,5
α-terpinéol	26,7	17,2	35,5	11,4	7,3	36,0	18,76	12,1	35,4	36,21	23,1	36,1
monoterpènes hydrocarbonés	2087,5	1613,0	22,7	1505,2	683,0	54,6	1409,2	975,7	30,8	1414,91	940,8	33,5
monoterpènes oxygénés	90,0	52,2	42,0	43,8	19,2	56,2	48,3	30,9	36,1	103,19	61,4	40,5
total	2177,6	1665,2	23,5	1549,0	702,2	54,7	1457,5	1006,6	30,9	1518,1	1002,2	34,0

AP: extraction du jus Avec la Peau, SP : extraction du jus Sans la Peau, R : rapport de la concentration AP sur SP

Le zeste a donc une influence sur la concentration en volatils du jus. Pour un échantillon donné, la quantité de limonène est plus faible dans le jus du fruit épluché que dans le jus du fruit non épluché. La diminution relative varie de 20,2 % (G5) à 60,9 % (J9). C'est également le cas du γ -terpinène (1,6 % (H5) - 45,3 % (G2)). La teneur en monoterpènes hydrocarbonés diminue et fluctue de 22,7 % (G5) à 54,6 % (J9). La quantité de monoterpènes oxygénés est réduite et varie de 24,9 % (H5) à 56,2 % (J9). Nous allons étudier cette contamination sur le jus de clémentine (G5), de mandarine (H5) et de deux hybrides (G2 et J9). Nous avons choisi G2 et J9 pour le suivi des huit principaux volatils en fonction du degré de maturité car G2 a des concentrations en limonène et en γ -terpinène intermédiaires à ceux des deux autres hybrides de la clémentine et J9 a la concentration en limonène la plus forte et la diminution la plus importante après épluchage.

Concentration des principaux composés volatils dans les jus de clémentine (H5) obtenus selon les deux modes de préparation du jus :

La concentration des huit principaux composés volatils diminue lorsque le jus de fruit est obtenu sans l'écorce. La figure 27 montre la concentration des huit constituants en fonction du mode d'obtention du jus.

Avec ou sans épluchage, le jus de clémentine est le deuxième jus le plus pauvre en composés volatils, en outre, de tous les échantillons étudiés, il est le troisième par ordre d'importance, dont la contamination par le zeste est la plus forte.

Les concentrations en monoterpènes hydrocarbonés diminuent de façon significative (41,8 %) telles celle du limonène qui chute de 39,7 %, celle de l' α -pinène (46,8 %) et celle du myrcène (13,1 %). La concentration en monoterpènes oxygénés diminue également de 24,9 % (linalol : 31,1 % ; terpinène-4-ol : 32,1 %). Le γ -terpinène, l' α -terpinolène et l' α -terpinéol ont leurs concentrations qui ne varient pas de façon significative (variation comprise entre 1,6 % et -4,2 %), cela s'explique probablement par leur faible proportion dans l'huile essentielle du zeste. La diminution totale des composés volatils du jus obtenu après épluchage par rapport à celui obtenu sans épluchage est significative, représentant une perte en arôme de 35 %.

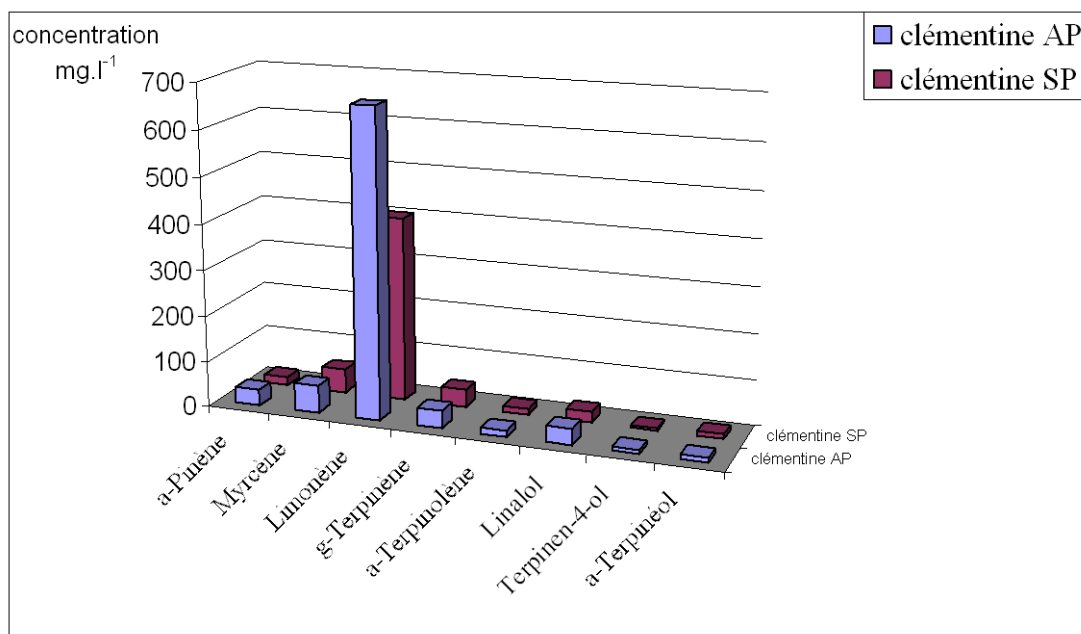


Figure 27 : Concentration des huit principaux composés volatils dans les jus de clémentine obtenus avec et sans épluchage des fruits.

Concentration des principaux composés volatils dans les jus de mandarine (G5) obtenus selon les deux modes de préparation du jus :

De tous les échantillons testés, c'est le jus de mandarine qui accuse, après épluchage, la plus faible chute de concentration des principaux constituants volatils ; elle est de l'ordre de 23,5 %. En outre, il est à noter que c'est le jus de mandarine qui présente la plus grande quantité de volatils, de 1,4 fois plus importante à celle du deuxième jus le plus abondant (J9). La figure 28 donne les concentrations des principaux composés volatils dans le jus de mandarine selon le mode d'obtention du jus.

La proportion en composés monoterpéniques diminue de près de 22,7 %, le limonène et le γ -terpinène sont les composés majoritaires, leurs concentrations sont supérieures à celles des autres jus excepté pour J9 dont la concentration en limonène est légèrement plus importante. Cette perte s'élève à plus de 20 % pour chacun des deux composés. La teneur en monoterpènes oxygénés diminue de façon significative avec une perte de 42 %. La quantité de linalol ne varie pas (1,2 %) car il n'est présent dans le zeste qu'en faible quantité.

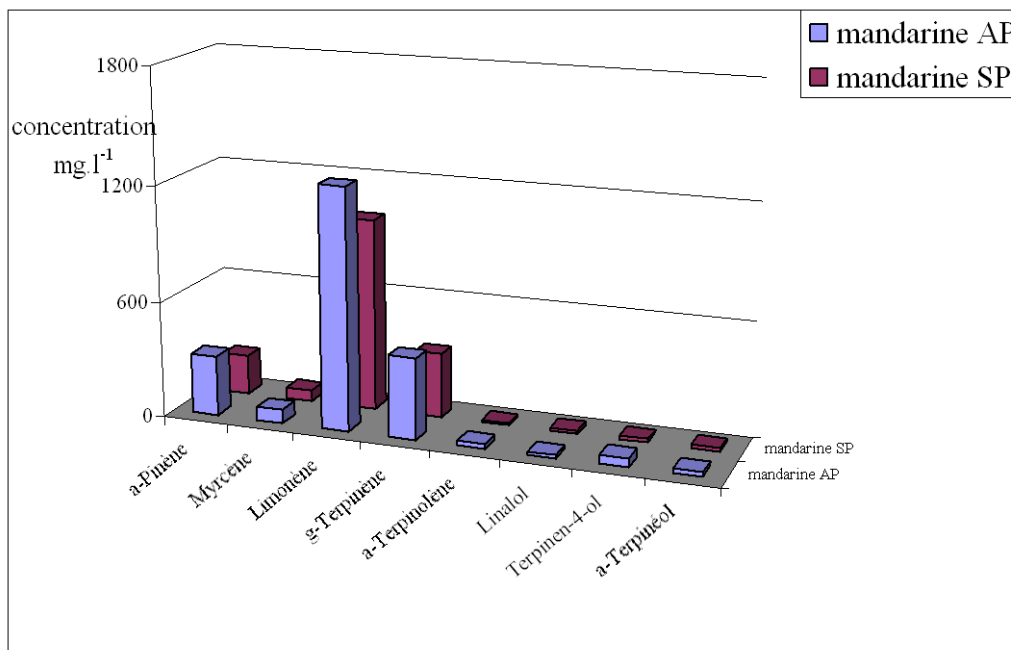


Figure 28 : Concentrations des huit principaux composés dans les jus de mandarine obtenus avec et sans épluchage des fruits.

Concentration des principaux composés volatils dans les jus d'hybride (J9) obtenus selon les deux modes de préparation du jus

La concentration des composés volatils est réduite lorsque le jus de fruit est extrait sans la peau. Le jus de cet hybride présente la deuxième teneur la plus élevée en composés volatils ; par épluchage des fruits, celle-ci subit la plus grande perte en arômes. Le limonène est le composé majoritaire dans les deux modes d'obtention du jus mais sa concentration diminue de 60,9 % après épluchage (figure 29). La diminution de l'ordre de 55 % de la concentration en composés monoterpéniques hydrocarbonés est due essentiellement à celles du limonène et de l' α -pinène (28,6 %). Les teneurs des autres monoterpènes hydrocarbonés varient peu ou pas (myrcène, γ -terpinène et α -terpinolène). La quantité en monoterpènes oxygénés diminue fortement (56,2 %) ce qui représente la plus importante baisse sur les huit échantillons. Ceci est corrélé au fait que dans le zeste, le linalol est en quantité importante (0,6 %) alors que la proportion en composés oxygénés monoterpéniques est forte (1,4 % de la composition totale).

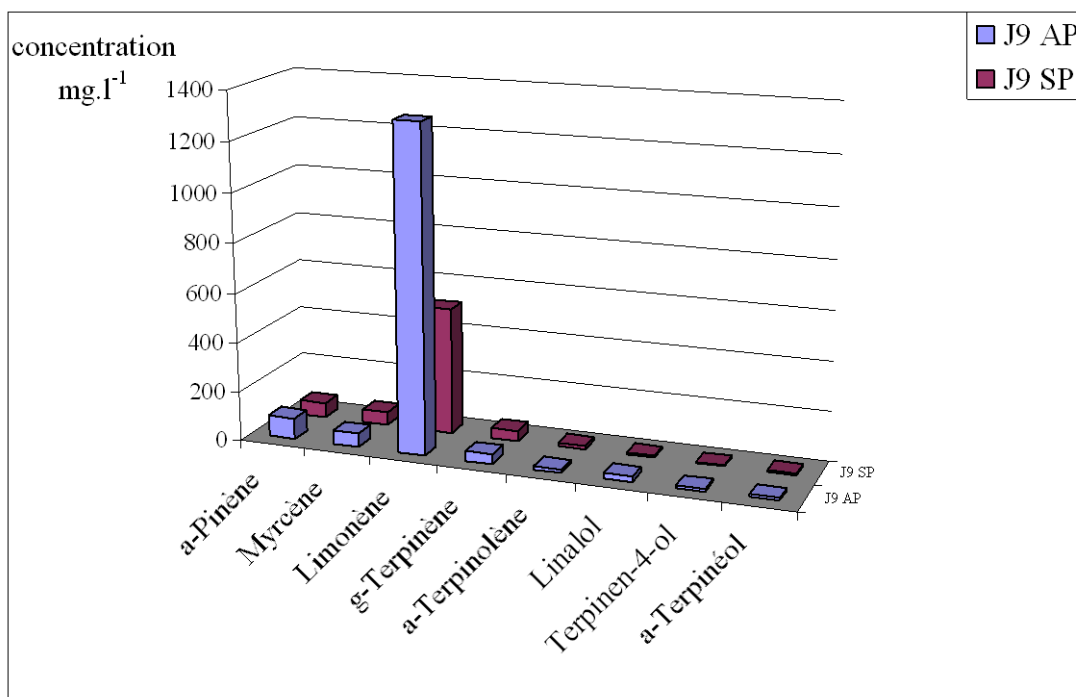


Figure 29 : Concentration des huit principaux composés dans les jus d'hybride (J9) obtenus avec et sans épluchage des fruits.

Concentration des principaux composés volatils dans les jus d'hybride (G2) obtenus selon les deux modes de préparation du jus :

La teneur des molécules volatiles est plus faible lorsque le jus de fruit est obtenu sans la peau. La figure 30 donne la concentration des huit principaux composés volatils en fonction du mode d'obtention du jus de fruit.

Les fractions en composés monoterpéniques hydrocarbonés et oxygénés diminuent de plus de 30 % ; ces composés présentent une concentration appréciable dans le zeste du fruit. L' α -terpinéol est le seul composé dont sa concentration varie peu, ceci peut s'expliquer par le fait que ce composé soit absent dans l'huile essentielle de zeste, ainsi sa concentration augmente légèrement dans le jus obtenu après épluchage.

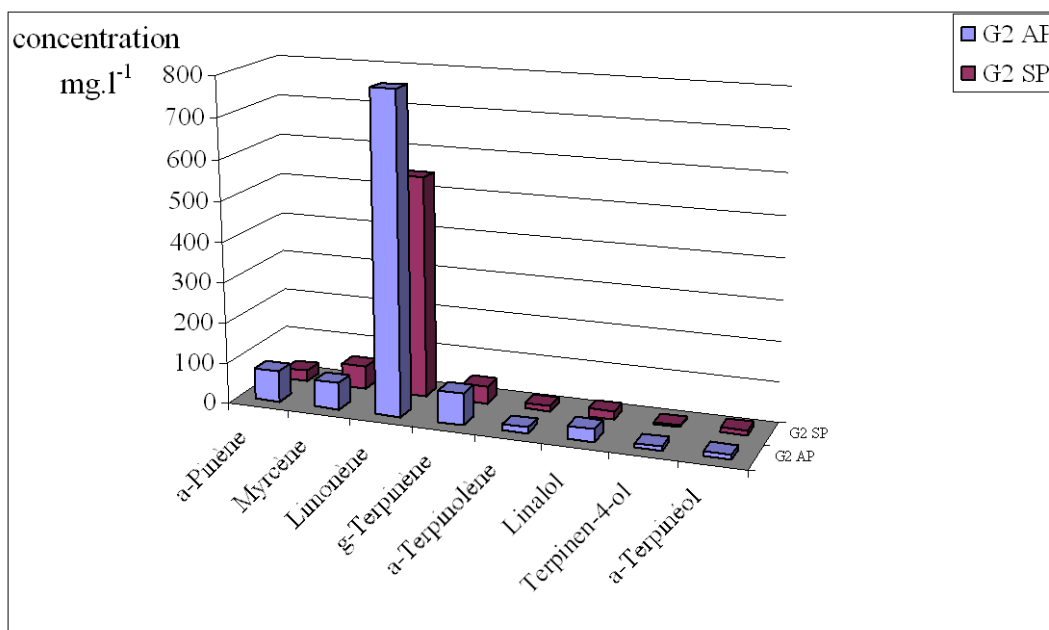


Figure 30 : Concentration des huit principaux composés dans les jus d'hybride (G2) obtenus avec et sans épluchage des fruits.

En conclusion, le mode d'obtention du jus de fruit a une influence sur la quantité de volatils. Le jus de fruit obtenu après épluchage est plus pauvre en composés volatils quelque soit l'échantillon étudié. Il n'existe pas vraiment de règle sur la contamination du jus de fruit par l'huile essentielle de zeste dû essentiellement à la quantité réelle de cette huile dans les jus de fruit obtenus après épluchage. Toutefois, les molécules en faible quantité dans l'huile (< 0,2 %) n'influencent pas la qualité du jus obtenu selon les deux modes. Le limonène reste le constituant majoritaire des jus de fruit et cela quelque soit le mode d'obtention du fruit.

I.1.4. Étude de la composition en volatils des jus d'agrumes en fonction du degré de maturité des fruits

Nous avons réalisé un suivi de la composition en volatils des fruits en fonction du degré de maturité. Pour cela, nous avons cueilli six fruits par arbre sur quatre arbres (H5, G5, J9 et G2) toutes les trois semaines du 25 septembre 2005 au 3 janvier 2006, c'est-à-dire neuf semaines avant la date de récolte commerciale (27/11/2005) correspondant à un rapport sucres / acides compris entre 7 et 7,5 et cinq semaines après cette date. Les fruits ont été prélevés aléatoirement sur les arbres sélectionnés, trois fruits ont servi pour l'extraction du jus avec la peau (noté AP) et les trois autres sont épluchés (noté SP).

Variation de la composition en volatils du jus de clémentine durant 14 semaines de récolte :

Lorsque le jus est préparé sans épluchage préalable, la concentration en limonène augmente en fonction du degré de maturité pendant les quatorze semaines de notre échantillonnage (figure 31). L'augmentation est de l'ordre de 1100 % sur l'ensemble de la période d'étude. À la maturité commerciale (27/11/05) la concentration en limonène est de 667,3 mg.l⁻¹ et correspond à une augmentation de 520 % par rapport à la première semaine de notre échantillonnage. Cette concentration est doublée 5 semaines après la maturité.

Lorsque le jus est préparé après épluchage préalable des fruits, la concentration en limonène croît de plus de 360 % jusqu'à la maturité du fruit puis diminue de 23 % sur les 5 semaines suivantes. Ce phénomène correspond à la dégénérescence du fruit.

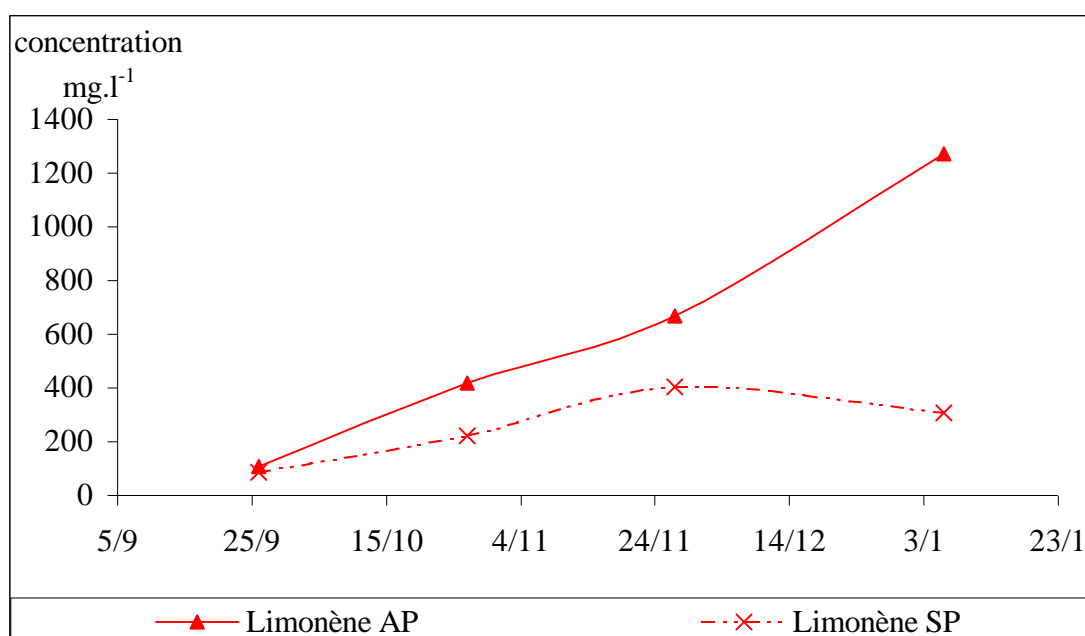


Figure 31 : Variation de la concentration du limonène dans le jus de clémentine en fonction du degré de maturité des fruits.

La figure 32 montre les concentrations des monoterpènes majoritaires en fonction du degré de maturité du fruit. Les concentrations en myrcène avec et sans peau augmentent jusqu'à maturité puis diminuent très légèrement. La concentration en α -pinène s'accroît tout au long de la maturation du fruit de 162 % lorsque le jus est préparé avec la peau et de 50 % sans la peau.

Après la récolte commerciale, l'augmentation est de 196 % ou de 114 % respectivement selon le mode de préparation du jus de fruits. La teneur en γ -terpinène est stable pendant la phase de pré-récolte puis augmente de 94 % lorsque le jus est obtenu avec la peau et de 12 % si non. Lorsque la concentration en composés volatils est faible, la variation correspondante à l'extraction du jus avec la peau par rapport à celle sans peau est faible.

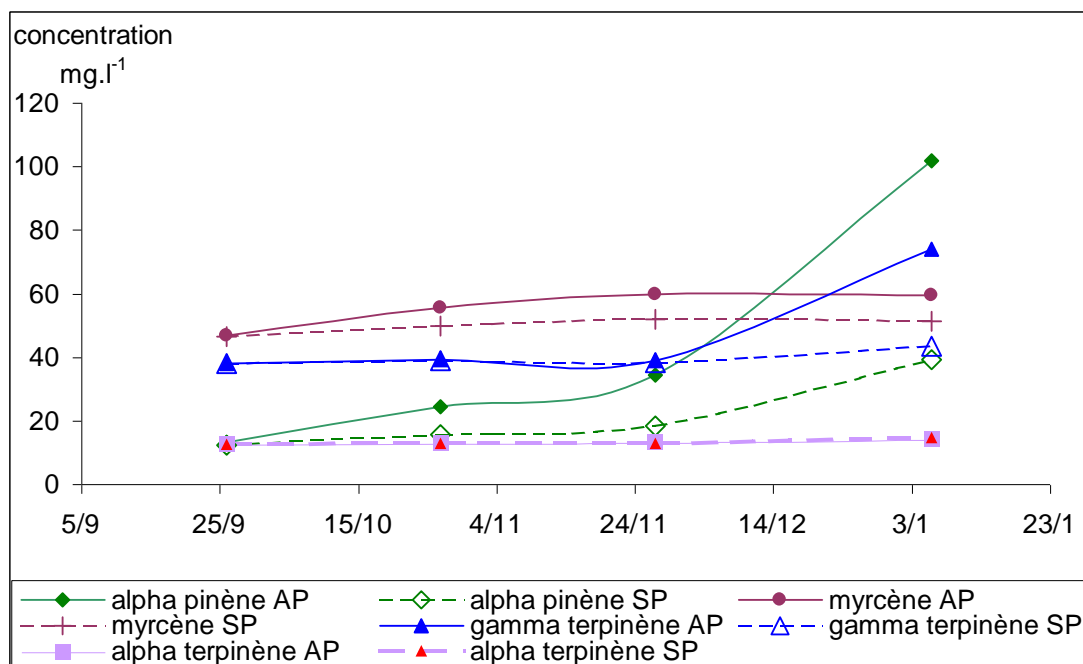


Figure 32 : Analyse de l' α -pinène, du myrcène, de l' α -terpinolène et du γ -terpinène pendant la phase de maturité du jus de clémentine.

Variation de la composition en volatils du jus de mandarine durant 14 semaines de récolte :

La concentration en volatils dans le jus de mandarine augmente pendant la maturation du fruit et même au delà de la date de récolte commerciale lorsque le fruit est obtenu sans épluchage. À cette date, la concentration en limonène est de 1251,9 mg.l⁻¹, celle du γ -terpinène de 422,9 mg.l⁻¹ et celle de l' α -pinène de 313,6 mg.l⁻¹. Cela correspond respectivement à des augmentations de 150 %, 808 % et 210 % durant les neuf semaines précédant la récolte commerciale et de 252 %, 842 % et 342 % sur l'ensemble de la période d'étude (figure 33).

Le profil de la composition en volatils diffère selon le mode d'obtention du jus de fruits. Si le fruit est pressé sans écorce, les concentrations des trois composés monoterpéniques augmentent jusqu'à la date de récolte puis diminuent de façon significative. La quantité d' α -pinène croît de 736 % pendant la période pré-récolte puis diminue de 82 %.

Il en est de même pour le limonène dont la concentration augmente de 161 % puis diminue de 89 %. Le γ -terpinène augmente faiblement, de 20 % en fonction du degré de maturité et pendant les quatorze semaines de notre cueillette.

Après la date de récolte, ce sont les composés contenus dans le zeste qui confèrent la plus grande partie de son arôme au jus lorsque celui-ci est obtenu avec l'écorce. Les autres composés du jus de mandarine sont faibles et leur variation nulle en fonction du degré de maturité du fruit.

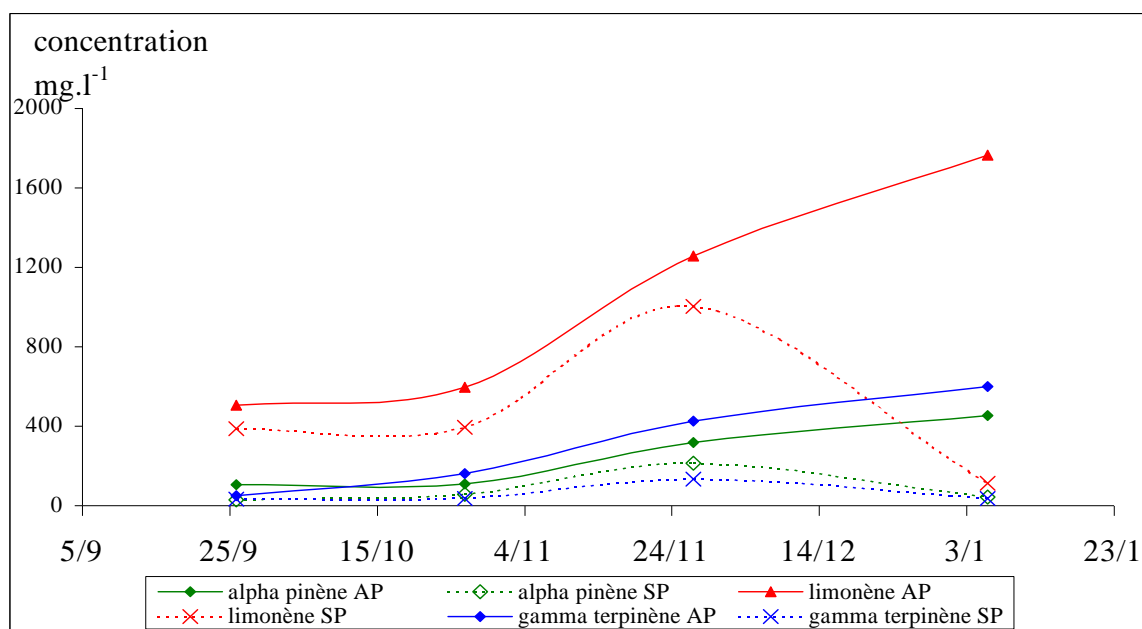


Figure 33 : Variation des concentrations du limonène, du γ -terpinène et de l' α -pinène dans les jus de mandarine en fonction de la maturité des fruits.

Variation de la composition en volatils du jus de l'hybride J9 durant 14 semaines de récolte :

La concentration en limonène est plus forte dans le jus obtenu avec l'écorce (figure 34). Elle passe de 191,0 mg.l⁻¹ à 1310,6 mg.l⁻¹ au moment de la maturité ([sucres] / [acides] = 7,5), soit une élévation de 587 %. L'augmentation est ensuite beaucoup plus modérée puisqu'elle n'est que de 18 % sur les cinq semaines post-récolte commerciale. Sur l'ensemble des quatorze semaines de notre échantillonnage, l'augmentation globale est de 712 %.

Pour le jus d'hybride préparé sans la peau du fruit, la quantité de limonène augmente de 82,0 mg.l⁻¹ à 512,7 mg.l⁻¹, (+ 525 %) au moment de la récolte commerciale puis diminue de 18 %.

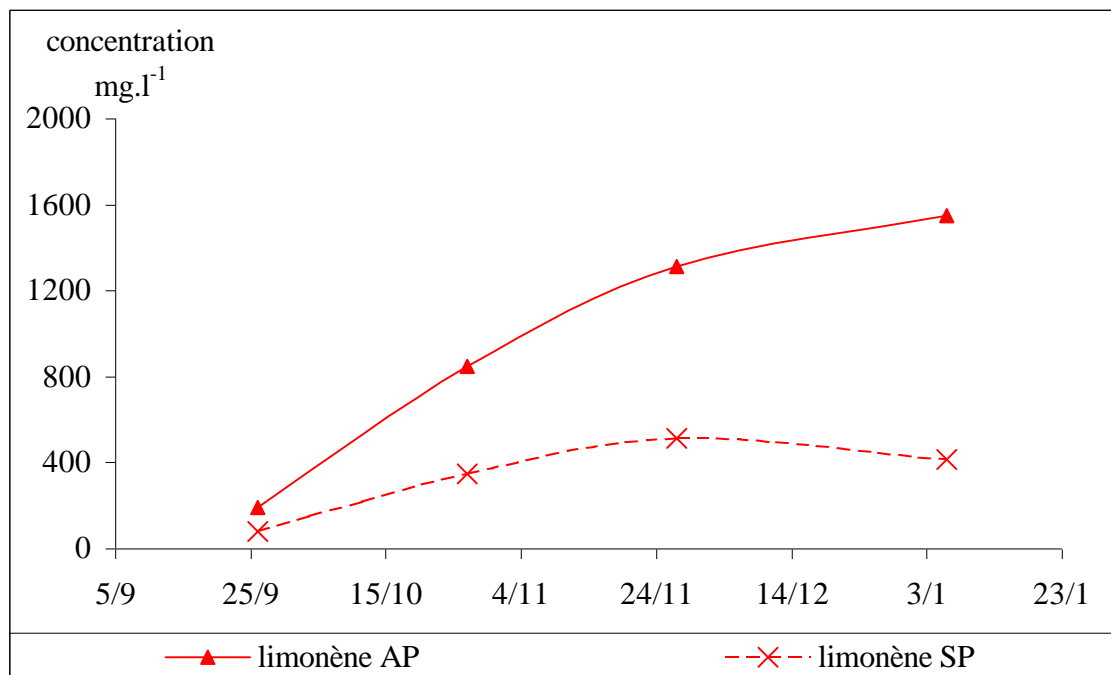


Figure 34 : Variation des concentrations du limonène dans les jus d'hybride J9 en fonction de la maturité des fruits.

Les concentrations en α -pinène, en γ -terpinène et en linalol croissent constamment en fonction du degré de maturité lorsque le jus est obtenu avec la peau (figure 35). Sur les neuf semaines pré-récolte, les augmentations sont respectivement de 302 %, 18 % et de 355 %. Puis, cinq semaines post-récolte les augmentations sont respectivement de 22 %, 7 % et de 2 %. Ce qui correspond, pour l'ensemble des quatorze semaines à des accroissements de 393 % (α -pinène), de 27 % (γ -terpinène) et de 366 % (linalol). Cette augmentation reste faible par rapport à celle observée pour le jus de clémentine.

Lorsque la préparation du jus est faite sans écorce du fruit, les concentrations des trois monoterpènes augmentent jusqu'à la récolte commerciale et diminuent ensuite de façon significative. Ainsi, la teneur en α -pinène augmente de 278 % durant la première phase puis diminue de 50 %, celle en γ -terpinène s'élève de 19 % puis décroît de 21 % enfin, la concentration en linalol croît de 258 % puis diminue de 64 %.

Lorsque le jus est obtenu par pressage du fruit avec la peau, la contamination par les huiles du zeste abonde la diminution des arômes du jus de fruit.

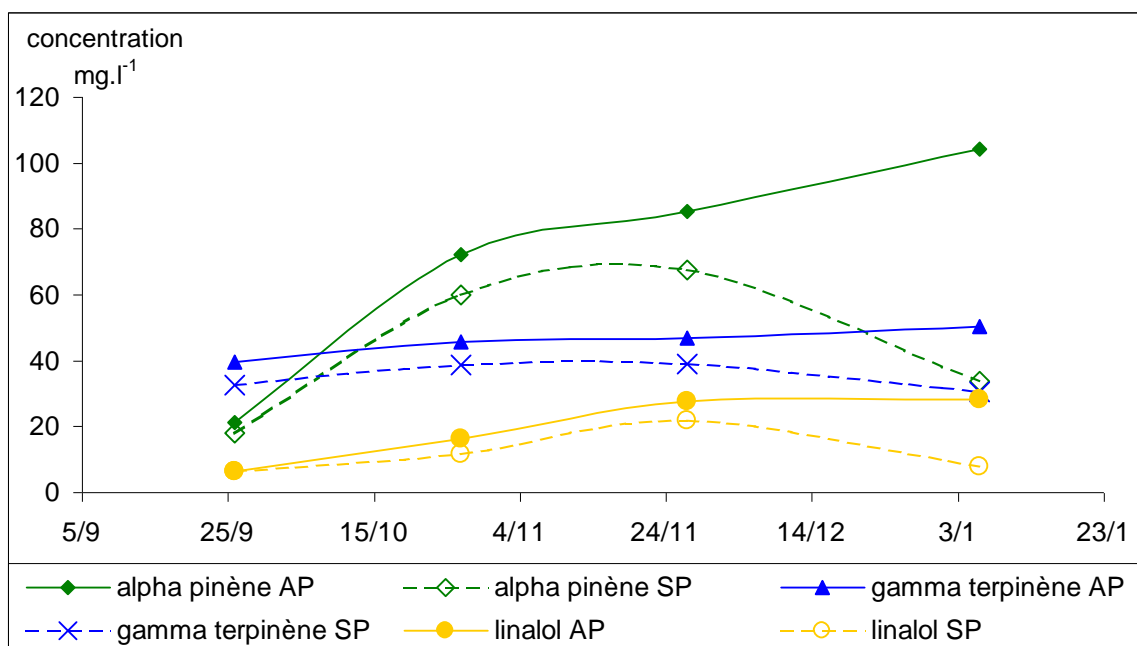


Figure 35 : Variation des concentrations de l' α -pinène, du γ -terpinène et du linalol dans les jus d'hybride J9 en fonction de la maturité des fruits.

Variation de la composition en volatils du jus de l'hybride G2 durant 14 semaines de récolte :

La concentration en limonène augmente quasi linéairement lorsque que le jus est issu du fruit pressé avec la peau. Sa quantité s'accroît de 491 % tout au long des quatorze semaines, cette augmentation est de 341 % sur la période pré-récolte et de 34 % sur celle post-récolte (figure 36).

Pour le jus obtenu par pressage du fruit sans la peau, la concentration en limonène est initialement de 94,0 mg.l⁻¹ et atteint la valeur maximale de 546,9 mg.l⁻¹ (+ 482 %) à la récolte puis diminue de 10 % sur les cinq semaines d'étude post-récolte.

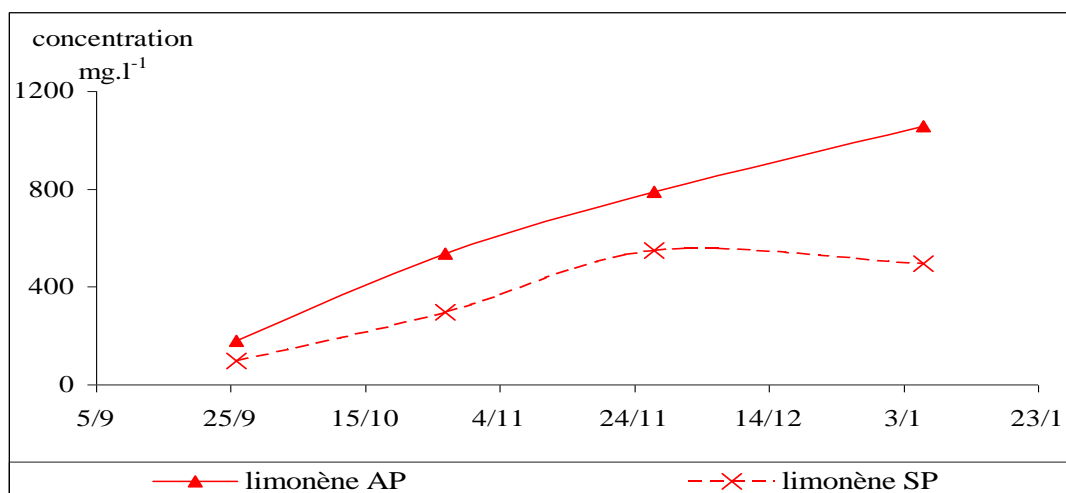


Figure 36 : Variation des concentrations du limonène dans les jus d'hybride G2 en fonction de la maturité des fruits.

Pendant la phase pré-récolte, pour les deux modes d'obtention des jus, les concentrations des autres monoterpènes augmentent plus ou moins fortement. Les élévations les plus importantes sont celles de l' α -pinène (350 %) et du linalol (100 %) dans les jus obtenus par pressage avec la peau (jus AP). Ces hausses sont différentes dans les jus obtenus par pressage sans la peau (jus SP) ; elles sont respectivement de 125 % et de 193 %. La figure 37 montre l'évolution des quatre principaux monoterpènes en fonction du degré de maturité du fruit.

Pendant la phase post-récolte, les concentrations des monoterpènes continuent à augmenter dans les jus AP et diminuent dans les jus SP. Dans le premier cas les plus fortes hausses sont celles du γ -terpinène (60 %) et du linalol (87 %). Les augmentations des concentrations en α -pinène et en myrcène n'excèdent pas 5 %. Dans les jus SP, les diminutions sont faibles ; elles s'échelonnent entre 7 et 25 %.

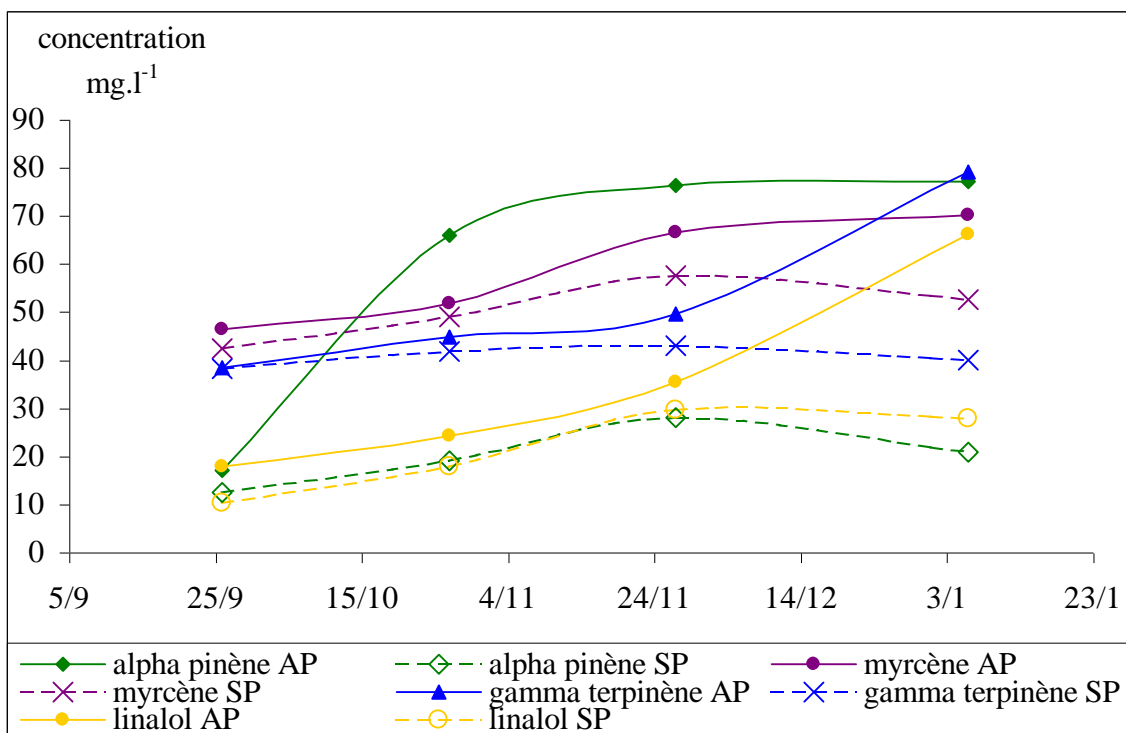


Figure 37 : Variation des concentrations de l' α -pinène, du myrcène, du γ -terpinène et du linalol dans les jus d'hybride G2 en fonction de la maturité des fruits.

En conclusion, quelque soit le mode d'obtention des jus et quelque soit l'échantillon considéré, les concentrations en monoterpènes les plus abondants augmentent tout au long de la phase de maturation. La maturité du fruit est atteinte pour un rapport [sucres] / [acides] compris entre 7 et 7,5. Les variations des concentrations de ces composés diffèrent dans la phase post-récolte, en fonction du mode d'obtention des jus. Pour un jus SP, les concentrations diminuent plus ou moins faiblement mais de façon incontestable. Pour un jus AP, les concentrations continuent à augmenter plus ou moins fortement ; les huiles essentielles contenues dans l'écorce pallient la dégénérescence du fruit au niveau des arômes. Ces derniers étant l'un des facteurs d'attractivité, un producteur aura doublement intérêt à ne pas éplucher les fruits qu'il veut presser.

I.2. Étude des arômes des baies de myrte

Notre but est de déterminer la composition des composés volatils des baies du myrte. L'échantillonnage a été réalisé sur sept stations (différentes d'un point de vue géographique et environnemental (cf. chap III) pendant trois années successives au même stade végétatif. Cette étude va nous permettre de déceler d'éventuelles variations dans la composition chimique des volatils. Dans un premier temps, nous allons décrire la composition des volatils sur les sept sites pour une année (2005) puis sur les trois ans.

I.2.1. Analyse des arômes des baies du myrte commun (paramètres biotiques et abiotiques différents) sur l'année 2005

Les conditions opératoires sont les mêmes que celles décrites pour l'analyse de la fraction volatile des jus d'agrumes.

L'analyse des composés volatils du fruit du myrte par HS-SPME-CPG-IR et HS-SPME-CPG/SM a permis d'identifier 36 constituants représentant de 92,0 % à 94,5 % de la composition chimique de la fraction volatile. Le tableau XII donne la composition chimique des composés volatils des baies du myrte commun des sept stations. Cette analyse met en évidence une composition riche en monoterpènes hydrocarbonés (52,9 % à 57,5 %) dont l' α -pinène (40,2 % à 42,2 %) et le limonène (7,0 % à 9,4 %) sont les composés prédominants représentant 91 % de la teneur en monoterpènes hydrocarbonés.

La fraction oxygénée varie de 32,2 % à 37,9 % (moyenne : 36,3 %) et est plus riche en monoterpènes (21,0 % à 22,8 %, moyenne : 21,8 %) qu'en composés linéaires non terpéniques (10,4 % à 16,2 %, moyenne : 14,4 %) et en méthyle eugénol ($\leq 0,2$ %). Parmi les monoterpènes oxygénés, le 1,8-cinéole (ou eucalyptol) est le composé ultra majoritaire variant de 17,2 % à 19,3 % (de la fraction totale, moyenne : 18,2 %) correspondant à 83 % des monoterpènes oxygénés et à la moitié de la fraction oxygénée totale. On note que le linalol est présent en proportion appréciable fluctuant de 0,7 à 1,4 % (moyenne : 1,0 %).

Tableau XI. Teneurs des huit principaux composés volatils présents dans les jus (2005)

Composés	H5 (mg.l ⁻¹)			G2 (mg.l ⁻¹)			G4 (mg.l ⁻¹)			D5 (mg.l ⁻¹)		
	AP	SP	R (%)	AP	SP	R (%)	AP	SP	R (%)	AP	SP	R (%)
α-pinène	34,2	18,2	46,8	76,2	27,9	63,4	476,5	189,2	60,3	47,9	23,9	50,2
myrcène	59,4	51,6	13,1	66,5	57,5	13,5	72,4	62,8	13,3	55,6	48,1	13,4
limonène	667,3	402,2	39,7	786,1	546,9	30,4	804,5	543,8	32,4	319,6	214,1	33,0
γ-terpinène	38,7	38,1	1,6	79,1	43,3	45,3	41,1	40,3	2,0	83,7	60,7	27,4
α-terpinolène	12,9	12,7	1,6	15,1	13,3	11,9	26,1	23,5	9,8	16,4	15,5	5,4
linalol	34,7	23,9	31,1	31,4	19,6	37,6	54,8	35,4	35,3	68,9	46,6	32,4
terpinèn-4-ol	8,1	5,5	32,1	9,9	5,0	49,5	22,8	15,2	33,3	8,7	5,5	37,4
α-terpinéol	9,5	9,9	-4,2	11,5	12,1	-5,2	13,6	14,2	-4,4	10,8	11,3	-4,8
monoterpènes hydrocarbonés	812,5	472,8	41,8	1023,0	688,9	32,7	1394,5	836,1	40,0	506,8	346,9	31,6
monoterpènes oxygénés	52,3	39,3	24,9	52,8	36,7	30,5	91,2	64,9	28,9	88,5	63,4	28,3
total	864,8	512,1	35,0	1075,8	725,6	32,6	1485,7	901,0	39,4	595,2	410,3	31,1

composés	G5 (mg.l ⁻¹)			J9 (mg.l ⁻¹)			D7 (mg.l ⁻¹)			N8 (mg.l ⁻¹)		
	AP	SP	R (%)	AP	SP	R (%)	AP	SP	R (%)	AP	SP	R (%)
Date : 2005												
α-pinène	313,6	208,7	33,5	85,0	60,7	28,6	156,8	108,0	31,1	157,59	111,9	29
myrcène	71,0	57,1	19,5	56,8	54,8	3,5	103,88	91,0	12,4	105,4	92,3	12,4
limonène	1251,9	998,4	20,2	1310,6	512,7	60,9	940,38	616,9	34,4	854,08	471,5	44,8
γ-terpinène	422,9	336,1	20,5	39,5	41,7	-5,6	183,68	140,7	23,4	264,69	235,0	11,2
α-terpinolène	28,1	12,6	55,1	13,3	13,1	1,5	24,5	19,1	22,2	33,15	30,0	9,4
linalol	16,1	15,9	1,2	22,8	7,7	66,2	12,88	11,2	13,4	29,58	21,7	26,8
terpinèn-4-ol	47,3	19,1	59,6	9,6	4,2	56,3	16,66	7,6	54,4	37,4	16,6	55,5
α-terpinéol	26,7	17,2	35,5	11,4	7,3	36,0	18,76	12,1	35,4	36,21	23,1	36,1
monoterpènes hydrocarbonés	2087,5	1613,0	22,7	1505,2	683,0	54,6	1409,2	975,7	30,8	1414,91	940,8	33,5
monoterpènes oxygénés	90,0	52,2	42,0	43,8	19,2	56,2	48,3	30,9	36,1	103,19	61,4	40,5
total	2177,6	1665,2	23,5	1549,0	702,2	54,7	1457,5	1006,6	30,9	1518,1	1002,2	34,0

AP: extraction du jus Avec la Peau, SP : extraction du jus Sans la Peau, R : rapport de la concentration AP sur SP

La famille des linéaires oxygénés se caractérise par l'abondance du (Z)-hex-3-èn-1-ol, variant de 6,3 % à 13,2 % (moyenne : 9,7 % de la fraction volatile) et représentant 67 % des linéaires oxygénés non terpéniques et 27 % de la quantité totale en composés oxygénés. Un autre composé linéaire oxygéné est présent en proportion appréciable, il s'agit d'un ester à savoir l'isobutyrate d'isobutyle (1,2 % à 3,5 % - moyenne : 2,5 %). Une absence est cependant à remarquer : celle de l'acétate de myrtényle, pourtant identifié dans les baies du myrte selon la littérature [141-142]. Cette absence est probablement due à sa faible quantité et à une faible affinité avec le revêtement de la fibre.

Sur la figure 38 sont reportés les composés dont l'abondance relative est supérieure ou égale à 1%. L' α -pinène est le composé majoritaire dans tous les échantillons ; son abondance varie de 40,2 % (site 6) à 42,2 % (site 5 et 7) le second composé majoritaire est l'eucalyptol, monoterpène oxygéné, (17,2 % - 19,3 %), viennent ensuite , le (Z)-hex-3-èn-1-ol (6,3 % - 13,2 %) et le limonène (7,0 % - 9,4 %).

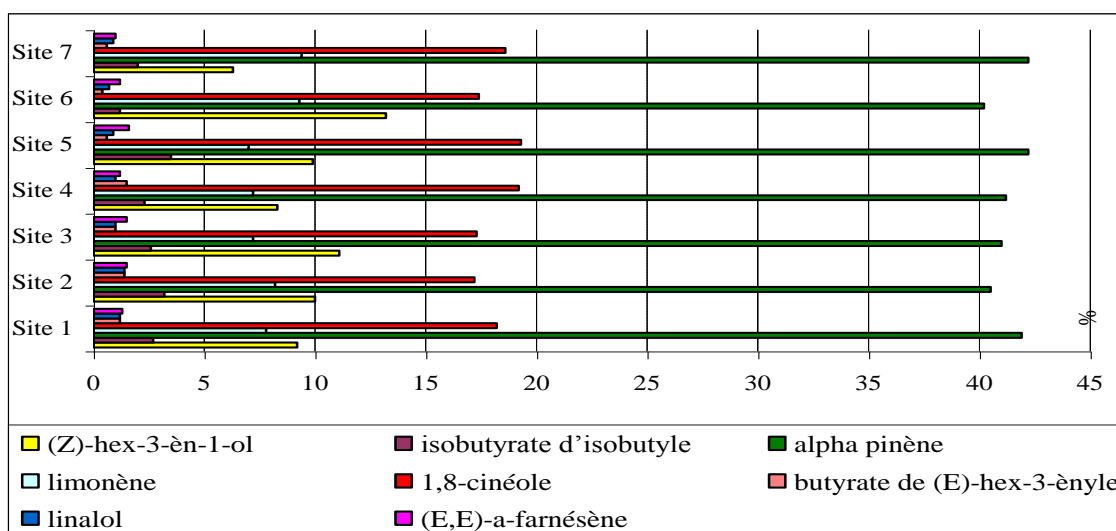


Figure 38 : Représentation des abondances des principaux constituants.

La MEPS permet d'obtenir un profil chromatographique des volatils des baies du myrte commun en accord avec la littérature [141-142] et proche des composés volatils contenus dans les feuilles du myrte commun en Corse d'après les travaux de Bradesi et coll., [145]. Étant donné que nous travaillons en pourcentage relatif, il y a toujours un effet compensatoire entre la diminution d'un composé et donc de l'augmentation d'un autre. Toutefois, si nous traçons les courbes représentant les stations dont l'addition en α -pinène et en 1,8 cinéole sont classées par abondance croissante et nous les comparons à celle de l'addition du (Z)-hex-3-èn-1-ol et du limonène (figure 39), on note une certaine symétrie.

D'une part, la teneur croissante de l' α -pinène et du 1,8-cinéole est compensée par la teneur décroissante du couple (Z)-hex-3-èn-1-ol – limonène d'autre part.

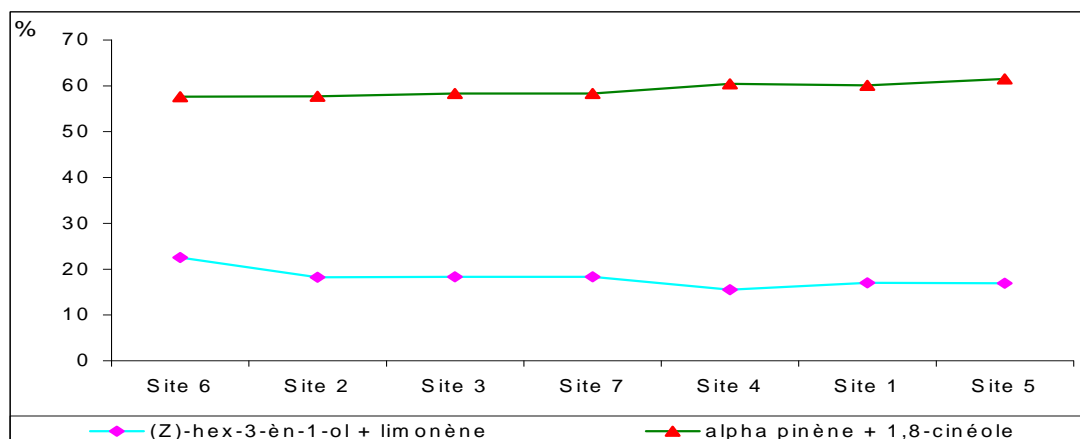


Figure 39 : Stations classées suivant l'augmentation de l' α -pinène et du 1,8-cinéole par rapport à l'addition de l'abondance du limonène et du (Z)-hex-3-èn-1-ol.

II.2.2. Test ANOVA

Nous allons vérifier s'il existe une différence significative entre les teneurs moyennes des principaux composés caractérisant les composés volatils des baies du myrte commun. Pour cela, nous avons utilisé un test de comparaison des moyennes. Étant donné que notre échantillonnage est faible (7 sites), il est nécessaire d'utiliser un test non paramétrique qui s'affranchit de la loi normale. Le test non paramétrique qui équivaut, dans une distribution normale, à un test de comparaison des moyennes de plusieurs séries de variables, est le test ANOVA [171]. Ce test est réalisé avec un risque d'erreur de 5 %. C'est-à-dire que pour une variable donnée, si la valeur de « p » est inférieure à 0,05, la valeur moyenne de cette variable est significativement différente des autres valeurs. Le terme « p » représente la probabilité de se tromper lorsque l'on conclue à une différence. Les résultats sont reportés dans le tableau XIII.

Au vu des résultats du test ANOVA, on en conclue que pour des sites donnés, seul l' α -pinène parmi les principaux composés est statiquement identique d'un site à l'autre.

Il semble donc que tout comme le vin, par exemple, la composition des jus de baies varie d'une année sur l'autre en fonction des paramètres climatiques.

Tableau XIII. Tests ANOVA sur les principaux composés volatils du fruit du myrte appartenant aux sept stations

Composé (%)	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4
(Z)-hex-3-èn-1-ol	9,2±0,1	10,0±0,1 [*]	11,2±0,2	8,3±0,1
isobutyrate d'isobutyle	2,7±0,2 ^{**}	3,2±0,2 [*]	2,7±0,1 ^{**}	2,3±0,1
α-pinène	41,9±1,9 [*]	40,5±0,5 [*]	41,0±1,0 [*]	41,1±1,1 [*]
limonène	7,8±0,3	8,2±0,3	7,2±0,2 [*]	7,2±0,2 [*]
1,8-cinéole	18,3±0,2 ^{**}	17,2±0,3 [*]	17,2±0,3 [*]	19,2±0,3 ^{***}
butyrate de (E)-hex-3-ènyle	1,2±0,2	1,4±0,1 ^{**}	1,0±0,2	1,5±0,1 ^{**}
linalol	1,2±0,1	1,4±0,1	1,0±0,2 ^{**}	1,0±0,1 ^{**}
(E,E)-α-farnésène	1,2±0,1 [*]	1,4±0,1 ^{**}	1,5±0,1 ^{**}	1,2±0,2 [*]

Composé (%)	Site 5	Site 6	Site 7
(Z)-hex-3-èn-1-ol	9,9±0,1 [*]	13,2±0,2	6,3±0,3
isobutyrate d'isobutyle	3,4±0,1 [*]	1,2±0,1	2,0±0,2
α-pinène	42,2±0,1 [*]	40,2±0,2 [*]	41,9±1,7 [*]
limonène	7,0±0,3 [*]	9,3±0,3 ^{**}	9,4±0,2 ^{**}
1,8-cinéole	19,3±0,3 ^{***}	17,4±0,4 [*]	18,5±0,4 ^{**}
butyrate de (E)-hex-3-ènyle	0,6±0,1 [*]	0,4±0,1	0,6±0,1 [*]
linalol	0,9±0,1 [*]	0,7±0,1	0,9±0,1 [*]
(E,E)-α-farnésène	1,8±0,1	1,2±0,1 [*]	0,9±0,1

± écart type ; ^{*} site équivalent ; ^{**} site équivalent ; ^{***} site équivalent

II.2.3. Étude des concentrations des composés volatils des baies du myrte commun sur trois ans

Nous allons suivre l'évolution des concentrations des composés volatils des baies du myrte sur trois ans (2003, 2004 et 2005), l'échantillonnage (*cf. chap. IV*) effectué au même stade végétatif sur les différents sites doit nous indiquer : l'influence environnementale sur la fraction des volatils des baies de myrte et ainsi faire un suivi de qualité sur les produits transformés. Nous présentons dans le tableau XIV, les résultats d'analyse des huit principaux composés volatils des baies du myrte sur les sept sites et sur les trois années. Nous présentons à la figure 40, l'évolution des quatre principaux constituants (le (Z)-hex-3-èn-1-ol, l' α -pinène, le limonène et l'eucalyptol) des volatils des baies du myrte.

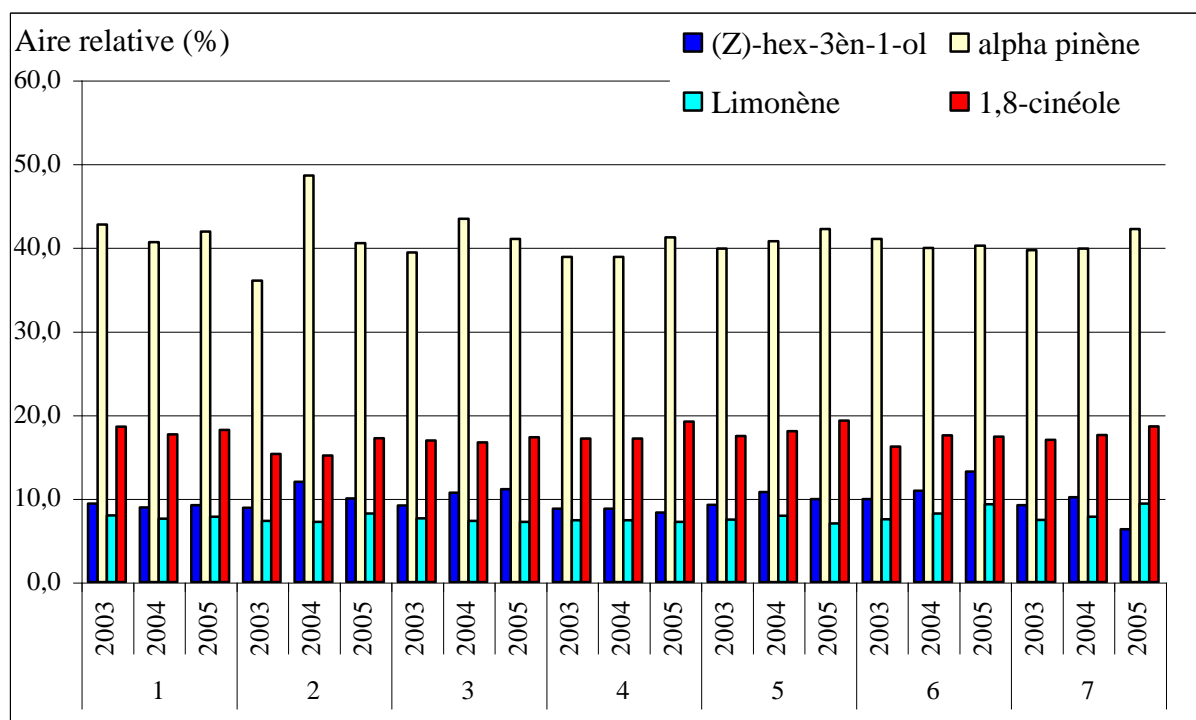


Figure 40 : Pourcentage moyen relatif des quatre principaux volatils contenus dans les baies du myrte commun.

Tableau XIV. Composition moyenne relative des huit principaux composés volatils des baies du myrte sur les sept sites pendant trois ans

N°	Composés	Site 1			Site 2			Site 3			Site 4	
		2003	2004	2005	2003	2004	2005	2003	2004	2005	2003	2004
2	(Z)-hex-3-èn-1-ol	9,4	8,9	9,2	8,9	12,0	10,0	9,1	10,7	11,1	8,8	8,8
5	isobutyrate d'isobutyle	2,8	2,6	2,7	2,8	3,8	3,2	2,8	3,0	2,6	2,6	2,6
7	α -pinène	42,7	40,6	41,9	36,0	48,6	40,5	39,4	43,4	41,0	38,9	38,9
15	limonène	8,0	7,6	7,8	7,3	7,2	8,2	7,6	7,3	7,2	7,4	7,4
16	1,8-cinéole	18,6	17,7	18,2	15,3	15,1	17,2	16,9	16,7	17,3	17,1	17,1
19	butyrate de (E)-hex-3-ènyle	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,4	1,2	1,1	1,0	1,3	1,3
20	linalol	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,4	1,2	1,1	1,0	1,2	1,2
35	(E,E)- α -farnésène	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,5	1,3	1,4	1,5	1,3	1,3

N°	Composés	Site 4		Site 5		Site 6			Site 7		
		2005	2003	2004	2005	2003	2004	2005	2003	2004	2005
2	(Z)-hex-3-èn-1-ol	8,3	9,2	10,8	9,9	9,9	10,9	13,2	9,2	10,2	6,3
5	isobutyrate d'isobutyle	2,3	2,9	2,5	3,5	3,1	2,1	1,2	2,8	2,4	2,0
7	α -pinène	41,2	39,9	40,8	42,2	41,0	39,9	40,2	39,7	39,9	42,2
15	limonène	7,2	7,5	7,9	7,0	7,5	8,2	9,3	7,4	7,8	9,4
16	1,8-cinéole	19,2	17,5	18,1	19,3	16,2	17,5	17,4	17,0	17,6	18,6
19	butyrate de (E)-hex-3-ènyle	1,5	1,1	0,7	0,6	1,3	0,8	0,4	1,3	0,9	0,6
20	linalol	1,0	1,2	0,9	0,9	1,3	0,9	0,7	1,2	1,0	0,9
35	(E,E)- α -farnésène	1,2	1,4	1,4	1,6	1,4	1,3	1,2	1,3	1,3	1,0

Le test ANOVA montre qu'il y a des différences significatives selon les années et les sites de prélèvement. Par contre, si on applique le même test, en faisant la moyenne des trois années sur chaque site et la moyenne des sept sites pour chaque année (figure 41) on trouve qu'il n'y a pas de différence significative (test ANOVA, $p > 0,05$ %). La moyenne sur chaque site sur trois années est une correction des paramètres climatiques qui influence fortement la quantité des volatils.

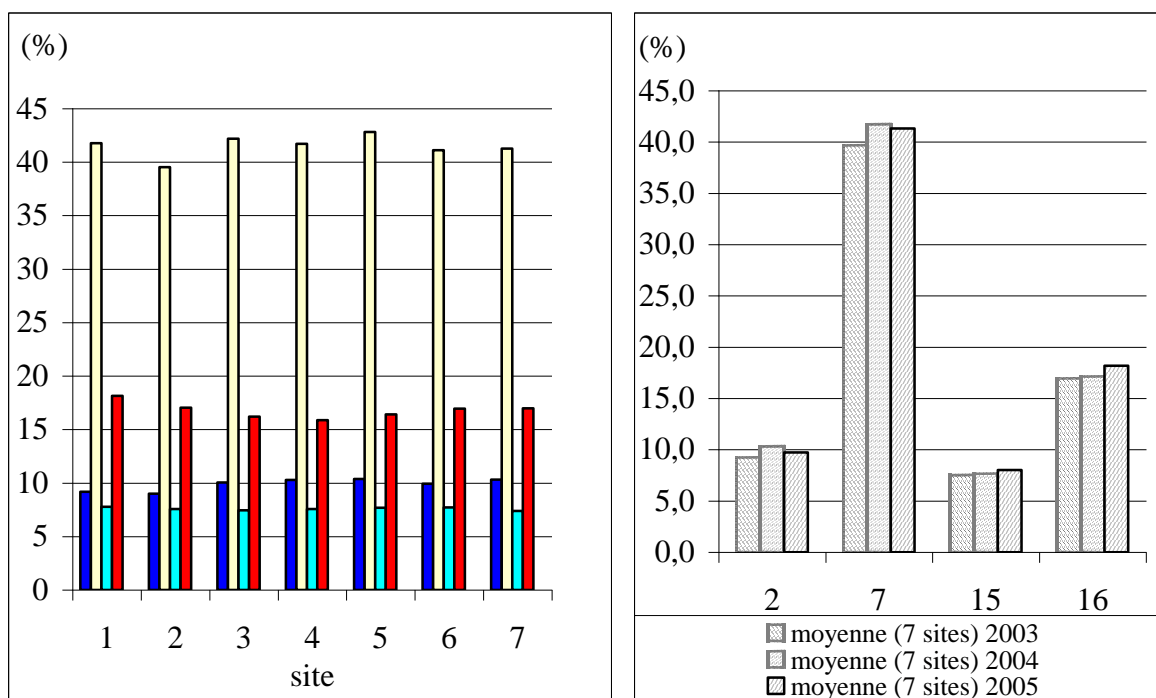


Figure 41 : Représentation des quatre principaux composés volatils des baies du myrte commun sur les différents sites avec les années confondues (A) et représentation de la somme du pourcentage relatif des quatre principaux composés volatils sur les trois années avec les sites confondus (B).

En conclusion, on montre qu'il y a des variations intra spécifique des baies du myrte. Elles sont dues aux conditions climatiques (température et précipitation). Toutefois, la notion sur le suivi de qualité au niveau des volatils est vérifiée, en effet, sur l'ensemble de l'échantillonnage, on note que les quatre principaux composés volatils ne présentent pas de variabilité d'une année à l'autre. On montre qu'il y a des variations des composés volatils des baies du myrte faisant appelle aux notions de millésimes.

II. Composition flavonique des deux fruits

II.1. Les flavonoïdes du genre *Citrus*

Nous avons analysé les flavonoïdes présents dans le jus de mandarine (G5), de clémentine (H5) et des six hybrides (G2, G4 D5, J9, D7 et N8). Nous utilisons une station de CLHP pour la séparation et un détecteur à barrettes de diodes pour l'identification. L'analyse est faite à quatre longueurs d'ondes : 260 nm, 280 nm, 330 nm et 350 nm pour l'identification des flavanones glycosides et celle des flavones polyméthoxylées. Les tableaux XV et XVI résument les conditions analytiques. Nous nous proposons de conduire une étude analogue à celle que nous avons réalisée précédemment sur les volatils. Nous allons identifier les composés flavoniques présents et déterminer leurs quantités respectives dans les jus en fonction du degré de maturité des fruits. Nous allons également évaluer l'influence du zeste sur la concentration de ces composés. L'extraction des flavonoïdes (*cf.* chap.IV) est réalisé en triple.

Tableau XV. Appareillage et conditions analytiques.

Appareillage de marque Perkin *Elmer Série 200* composés de plusieurs éléments :

Un dégazeur automatique Série 200.

Une pompe binaire à programmeur de gradient LC 200.

Un injecteur automatique LC 200 équipé d'une boucle d'injection de 200 µl introduisant l'échantillon dans le flux de solvant.

Un détecteur à barrettes de diodes à double longueur d'onde permettant l'acquisition des spectres UV

Logiciel d'acquisition et de traitements de données *TotalChrom*.

Colonne Aqua : 5µm C18 , PHENOMENEX, 250 x 4,6 mm munie d'une précolonne

Débit de 1ml.min⁻¹

Température ambiante

Volume injecté (20 µl)

Détection UV : 260 nm ; 280 nm ; 330 nm ; 350 nm

Tableau XVI. Gradient utilisé pour la séparation des flavanones glycosides et des flavones polyméthoxylés par CLHP [134]

	<i>Élution</i>					
Temps (min)	0	12	43	48	58	60^a
acétonitrile	0	8	34	70	70	0
acide acétique (4 %)	100	92	66	30	30	100
Effet	Concave			Linéaire		Convexe

^atemps d'équilibre, 10 min

La figure 42 représente un spectre d'isoconversion obtenu avec le jus de mandarine. Le maximum d'absorption est différent selon la longueur d'onde choisie ; lorsque l'on déplace le curseur sur les diverses longueur d'ondes, nous n'obtenons pas la même intensité des pics sur le chromatogramme.

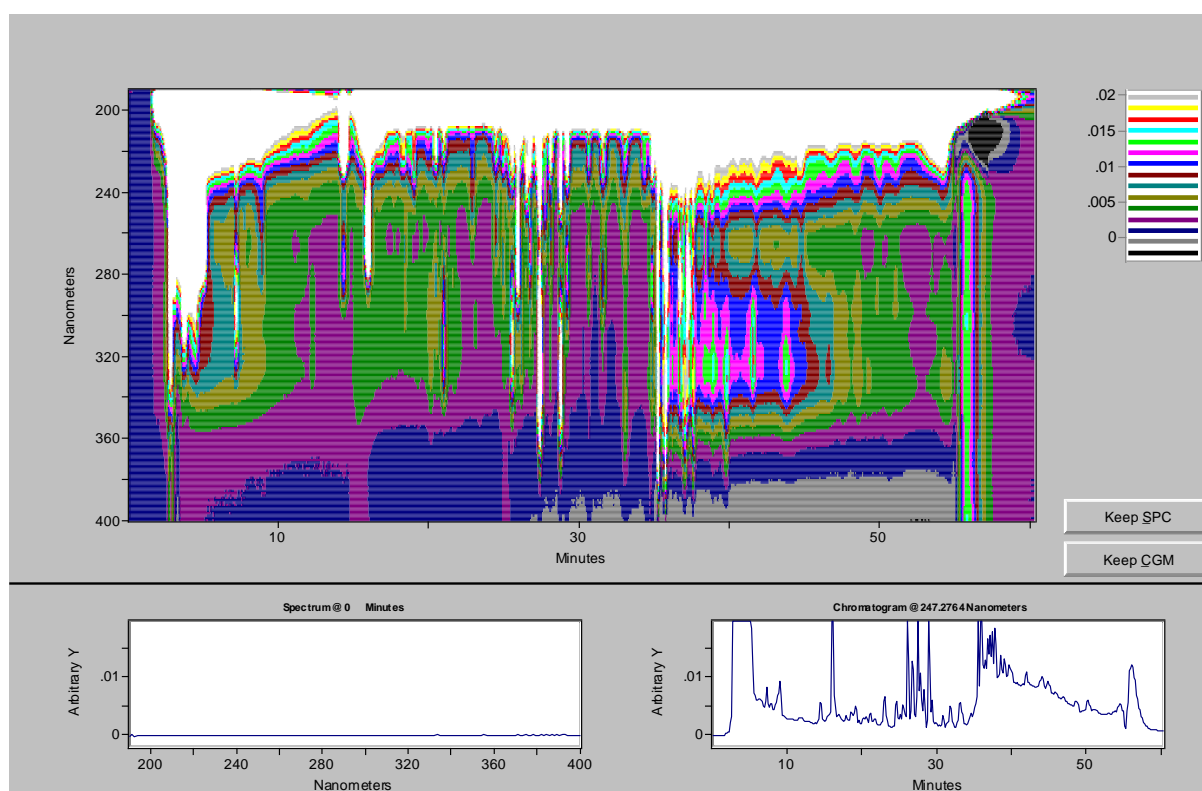


Figure 42 : Absorption des molécules présentes dans le jus de mandarine en fonction de la longueur d'onde.

II.1.2. Détermination des flavanones glycosides et des flavones polyméthoxylées

Nous présentons les résultats obtenus pour les flavanones glycosides (Fg) et flavones polyméthoxylées (Fp) contenues dans les différents jus. La figure 43 donne un exemple de chromatogramme correspondant au jus de mandarine obtenu à 280 nm. L'identification des composés se fait par comparaison des temps de rétention et des spectres UV des constituants du mélange avec ceux contenus dans nos bibliothèques.

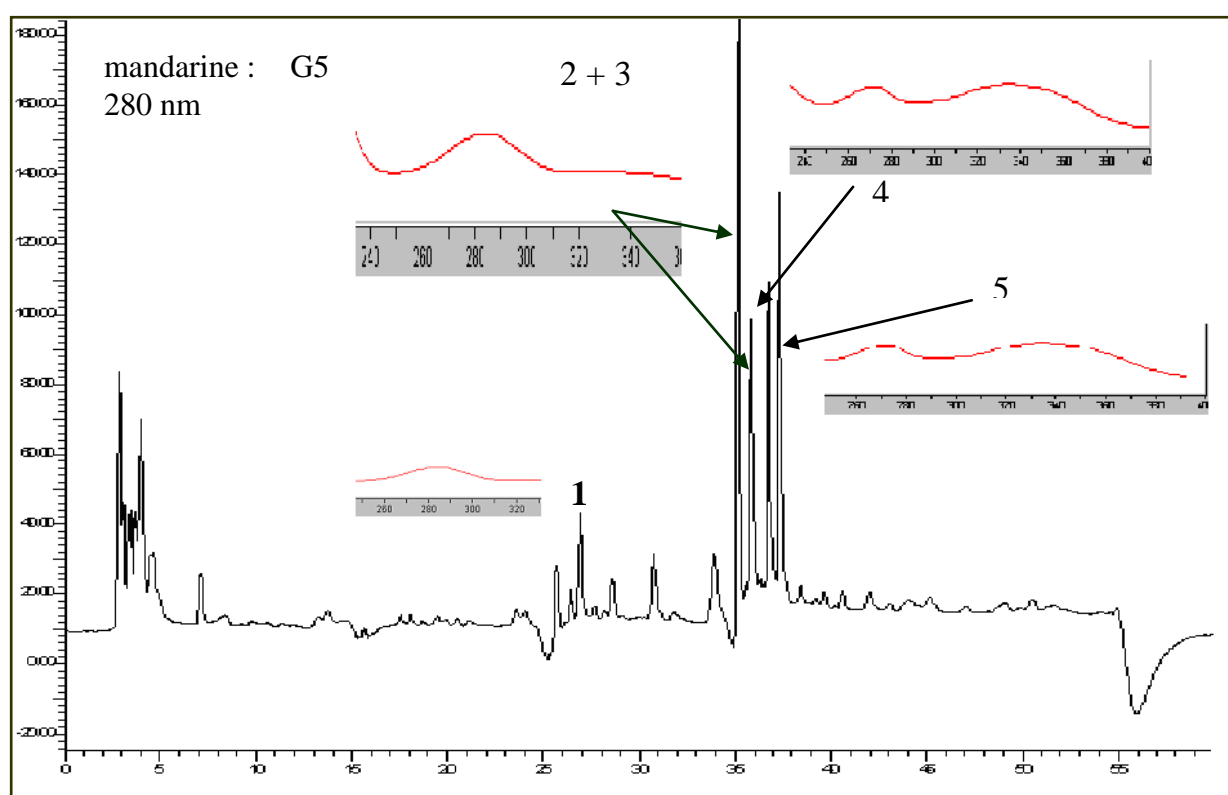


Figure 43 A : Profil chromatographique obtenu à 280 nm des flavonoïdes contenus dans les jus de mandarine ; 1 : narirutine, 2 : hespéridine, 3 : didymine, 4 : sinensétine, 5 : tangérentine.

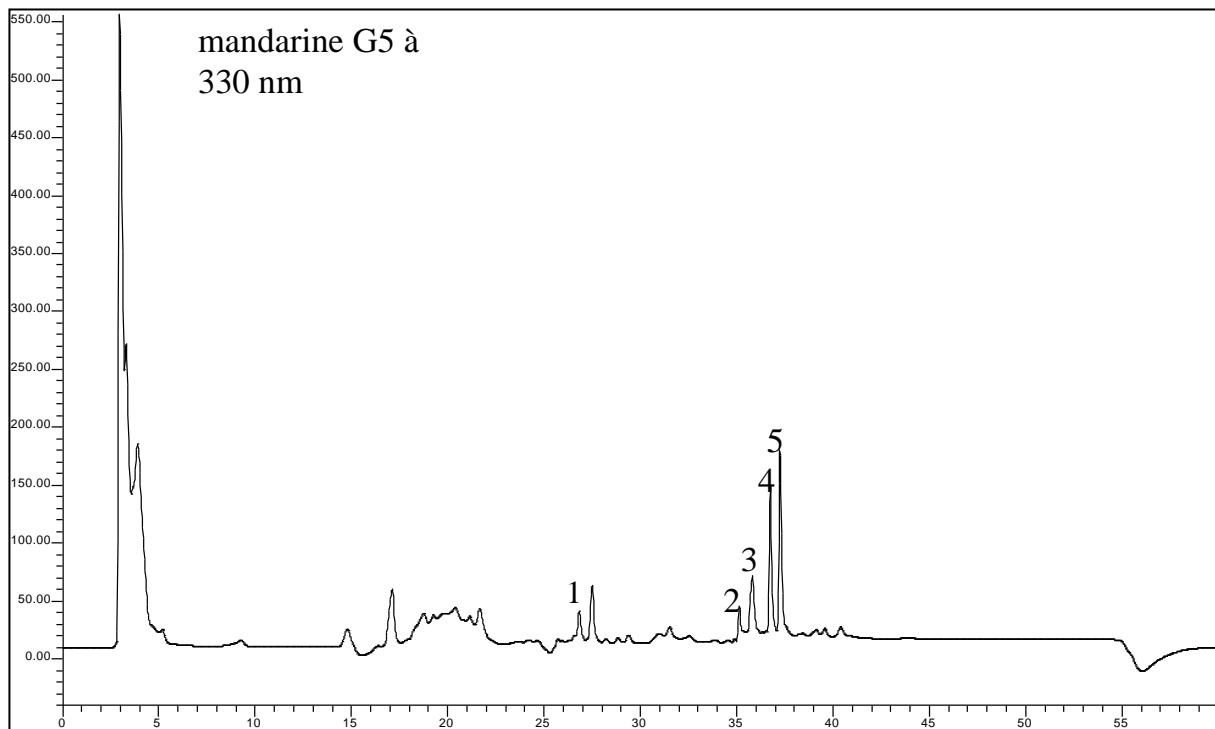


Figure 43 B : Profil chromatographique obtenu à 330 nm des flavonoïdes contenus dans les jus de mandarine ; 1 : narirutine, 2 : hespéridine, 3 : didymine, 4 : sinensétine, 5 : tangérentine.

L'absorption maximale est à 280 nm pour les flavanones glycosides (Fg) et à 330 nm pour les flavones polyméthoxylées (Fp).

Le profil chromatographique est le même pour l'identification de l'un et de l'autre des deux types de composés flavoniques dans les jus de mandarine, de clémentine et des hybrides. Par comparaison des temps de rétention et des spectres UV des constituants du jus avec ceux de composés authentiques de nos bibliothèques, on identifie trois flavanones glycosides : la narirutine, l'hespéridine et la didymine et deux flavones polyméthoxylées : la sinensétine et la tangérentine.

De plus, sur le chromatogramme du jus de mandarine à 280 nm, on note la présence d'une série de pics mal résolus à des temps de rétention compris entre 2 et 5 minutes qui ne sont pas présents à 330 nm, pouvant être des acides benzoïques.

Ces pics présentent sur la gamme UV un maximum d'absorption à 280 nm, il nous est toutefois impossible d'identifier ces molécules car elles ne sont ni présentes dans notre bibliothèque ni décrites en littérature et représente 15% du mélange total à 280 nm.

Il en est de même pour le chromatogramme du jus de clémentine avec trois pics mal résolus représentant près de 40 % de l'aire totale du signal obtenu à 280 nm.

L'analyse quantitative se fait par injection des standards de Fg et Fp présents dans les jus à cinq concentrations différentes (méthode de l'étalonnage externe), la figure 44 donne la représentation graphique de la méthode de la droite d'étalonnage externe avec les coefficients de corrélation.

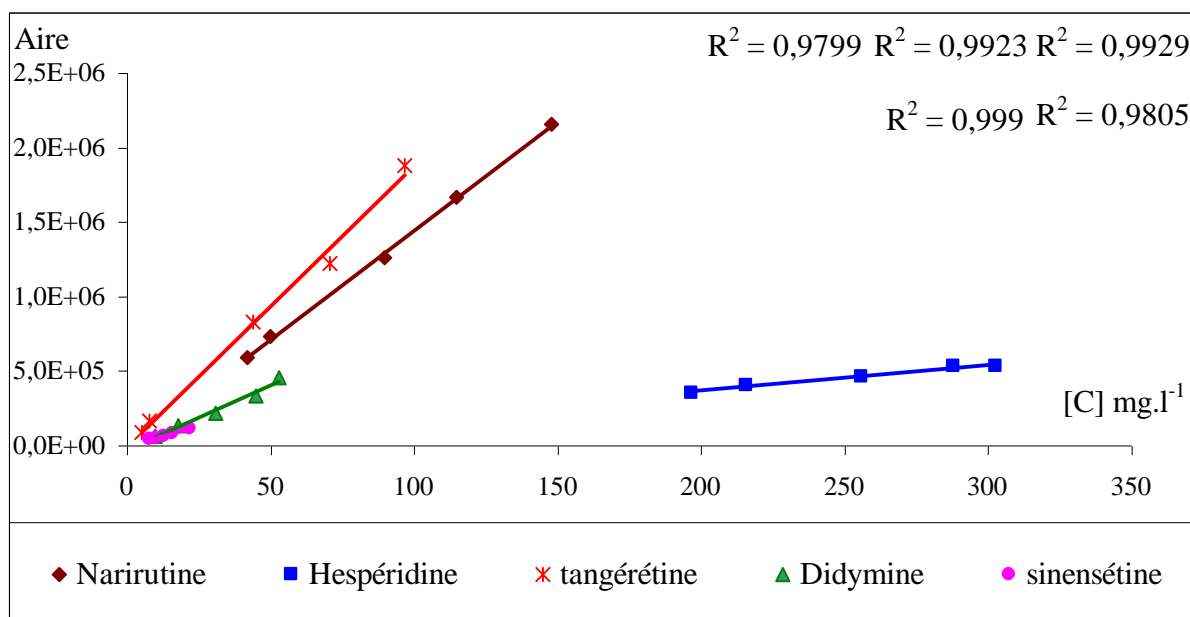


Figure 44 : Droites d'étalonnages des Fg et Fp

En premier lieu, nous présentons dans le tableau XVII, les résultats de l'analyse flavonique des différents jus de fruits (mandarine (G5), clémentine (H5), et des six hybrides (G2, G4 et D5 – J9, D7 et N8) au moment de la récolte.

Les jus ont donc été préparés avec des fruits à maturité, par pressage sans épluchage préalable (AP = Avec la Peau) d'une part, et par pressage après épluchage (SP = Sans la Peau) d'autre part. S'agissant du choix des hybrides, nous n'avons soumis à l'analyse que « les chefs de file » précédemment retenus comme représentatifs des deux pseudo-groupes.

Les analyses ont été faites en triple. Les valeurs reportées dans le tableau XVII sont les moyennes de ces trois dosages.

Tableau XVII. Détermination des flavanones glycosides et des flavones polyméthoxylées

N°	Composés	t _r (min)	H5 (mg.l ⁻¹)		G2 (mg.l ⁻¹)		G4 (mg.l ⁻¹)		D5 (mg.l ⁻¹)	
			AP	SP	AP	SP	AP	SP	AP	SP
1	narirutine (Fg)	26,9	71,5±1,1	71,5±0,8	41,2±0,9	43,5±2,2	43,1±2,1	43,2±2,2	40,5±2,1	40,7±2,1
2	hespéridine (Fg)	35,1	222,2±3,3	222,3±3,3	222,2±1,1	222,3±5,5	223,4±6,2	222,3±7,2	225,6±6,9	224,3±8,8
3	didymine (Fg)	35,8	28,2±0,8	28,2±0,7	27,2±2,2	27,2±0,9	26,5±1,2	26,4±1,1	25,5±0,8	25,1±1,1
4	sinensétine (Fp)	36,7	10,3±0,4	10,2±0,4	10,3±1,1	10,2±0,5	9,4±0,6	9,5±1,0	8,9±0,4	8,5±0,7
5	tangéretine (Fp)	37,3	115,2±1,6	114,2±2,2	70,2±2,2	70,2±2,2	65,3±2,2	64,3±2,1	63,3±3,1	63,8±2,5
	Total Fg identifié		321,9±5,2	322,0±4,8	290,6±4,2	293,0±8,8	293,1±9,5	291,9±10,5	291,6±9,8	290,1±12,0
	Total Fp identifiés		125,5±2,0	124,4±2,6	80,5±3,3	80,4±2,7	74,7±2,8	73,8±3,1	72,2±3,5	72,3±3,2
	Total Fg + Fp identifiés		447,3±7,2	446,4±7,4	371,1±7,5	373,4±11,5	367,7±12,3	365,7±13,6	353,8±13,3	352,4±15,2

N°	Composés	t _r (min)	G5 (mg.l ⁻¹)		J9 (mg.l ⁻¹)		D7 (mg.l ⁻¹)		N8 (mg.l ⁻¹)	
			AP	SP	AP	SP	AP	SP	AP	SP
1	narirutine (Fg)	26,9	90,0±0,8	90,1±1,1	41,2±0,8	43,5±0,5	42,6±2,1	42,8±2,5	42,2±2,2	41,9±1,8
2	hespéridine (Fg)	35,1	280,0±2,4	281,1±2,4	278,8±6,3	279,1±3,7	276,8±6,5	276,9±6,9	275,3±9,5	276,5±11,3
3	didymine (Fg)	35,8	31,0±1,1	32,0±0,9	27,2±0,2	27,2±1,1	28,4±1,1	26,6±0,9	25,3±1,3	26,1±1,1
4	sinensétine (Fp)	36,7	10,5±0,7	10,8±0,5	10,5±1,4	10,8±2,2	11,1±0,5	12,1±0,9	10,1±0,5	9,9±0,6
5	tangéretine (Fp)	37,3	5,2±0,2	5,2±0,2	25,2±1,1	25,5±1,1	24,3±0,8	23,6±0,6	17,4±1,0	17,5±0,8
	Total Fg identifié		401,0±4,3	403,2±4,3	347,2±7,3	349,8±5,3	347,8±9,7	346,3±10,3	342,8±13,0	344,5±13,2
	Total Fp identifiés		15,7±0,9	16,0±,7	35,7±2,5	36,3±3,3	35,4±1,3	35,7±1,5	27,5±1,5	27,4±1,4
	Total Fg + Fp identifiés		416,7±5,2	419,2±5,0	382,9±9,8	387,1±8,6	383,2±11,0	382±11,8	370,3±14,5	371,9±14,6

Fg : Flavanones glycosides ; Fp : Flavones polyméthoxylées ; t_r : temps de rétention moyen

Le mode d'obtention du jus de fruit est sans influence sur les aspects qualitatif et quantitatif (test ANOVA) des Fg et Fp, c'est-à-dire que la proportion de matière insoluble n'a pas d'importance sur la quantité lors de la préparation industrielle des jus. Les variations des teneurs des composés dosés (AP et SP) ne sont pas significatives.

Tous les jus sont caractérisés par une teneur particulièrement forte en hespéridine. La différenciation des profils est faite sur la base des autres composés.

Le jus de clémentine est celui qui contient le plus de flavonoïdes, cette teneur élevée est due à la forte quantité de flavones polyméthoxylés et notamment de tangéretine. Le jus de mandarine est le deuxième jus possédant les plus fortes concentrations en composés flavoniques identifiés. L'histogramme de la figure 45 permet la visualisation des quantités des divers Fg et Fp identifiées dans les différents jus.

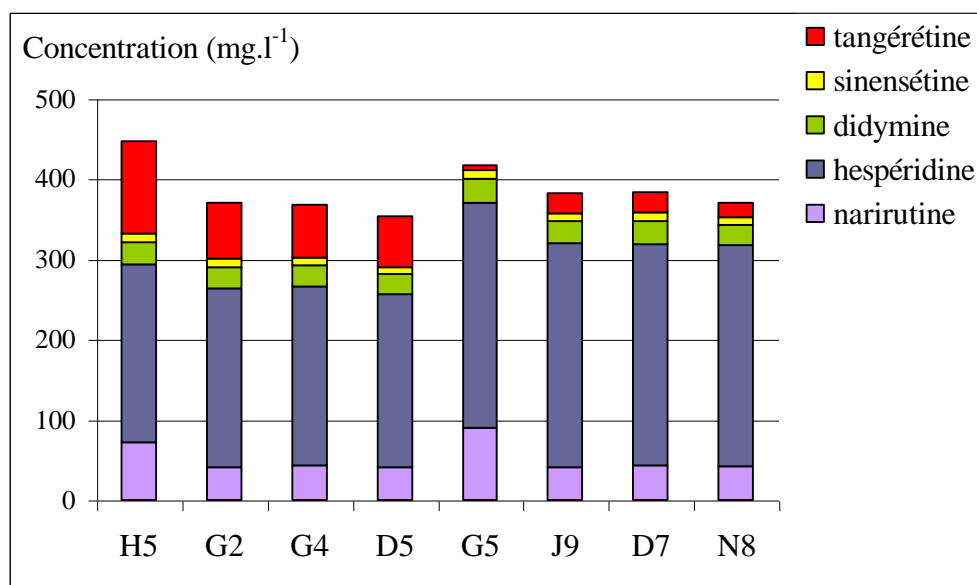


Figure 45 : Teneurs en Fg et Fp des jus de fruits.

Le jus de mandarine (G5) possède les quantités en narirutine et en hespéridine les plus importantes et une quantité en Fp la plus faible. Le jus de clémentine possède une concentration en tangéretine élevée et en hespéridine la plus faible. On note, deux types de comportements dans les jus des hybrides.

En effet, les hybrides G2, G4 et D5 ont des teneurs en tangéretine plus importantes que les hybrides notés J9, D7 et N8 et inversement pour les concentrations en hespéridine, marquant une concentration en composés flavoniques voisine.

En conclusion, les quantités de Fg et Fp sont indépendantes du mode de pressage du fruit (avec ou sans épluchage). Le jus de clémentine est le jus renfermant le plus de flavonoïdes. La présence de la narirutine, l'héspéridine, la didymine, la sinensétine et la tangéretine sont en accord avec les différentes études répertoriées sur le genre *Citrus* [135-139]. Il est à relever que Pupin et coll., [135] n'ont identifié, comme composés majoritaires, que la narirutine et l'héspéridine dans diverses variétés d'oranges.

Nous ne trouvons pas d'acides phénoliques, contrairement aux travaux de Swatsitang et coll., [137] et de Gorinstein et coll., [138] qui en détectent dans le jus d'orange et notamment de l'acide caféique. Nous ne décelons pas, non plus, la présence de scutélarine, d'isoscutélarine, de nobilétine, de quercétogétine et d'heptaméthoxyflavone identifiées par Oufedjikh et coll., [136] dans le jus de clémentine.

II.1.3. Variation des concentrations des Fg et des Fp en fonction du degré de maturité des fruits

Dans cette partie de l'étude notre but est de suivre l'évolution de la teneur en Fg et Fp dans les semaines qui précèdent et qui suivent la récolte commerciale afin de prévoir le pouvoir antioxydant des différents jus. Pour cela, nous avons considéré les fruits récoltés précédemment (*cf.* I.1.4) mais seulement sur quatre semaines (au lieu de neuf, volume de jus des premiers échantillons ne suffisant pas à l'analyse des flavonoïdes) avant la maturité commerciale et cinq semaines après.

La figure 46 montre l'évolution des teneurs de ces composés. Les variations des teneurs des Fg et Fp selon les deux modes d'obtention des jus étant statistiquement non significatives (test ANOVA), nous présentons les résultats obtenus sur le jus pressé avec la peau (AP).

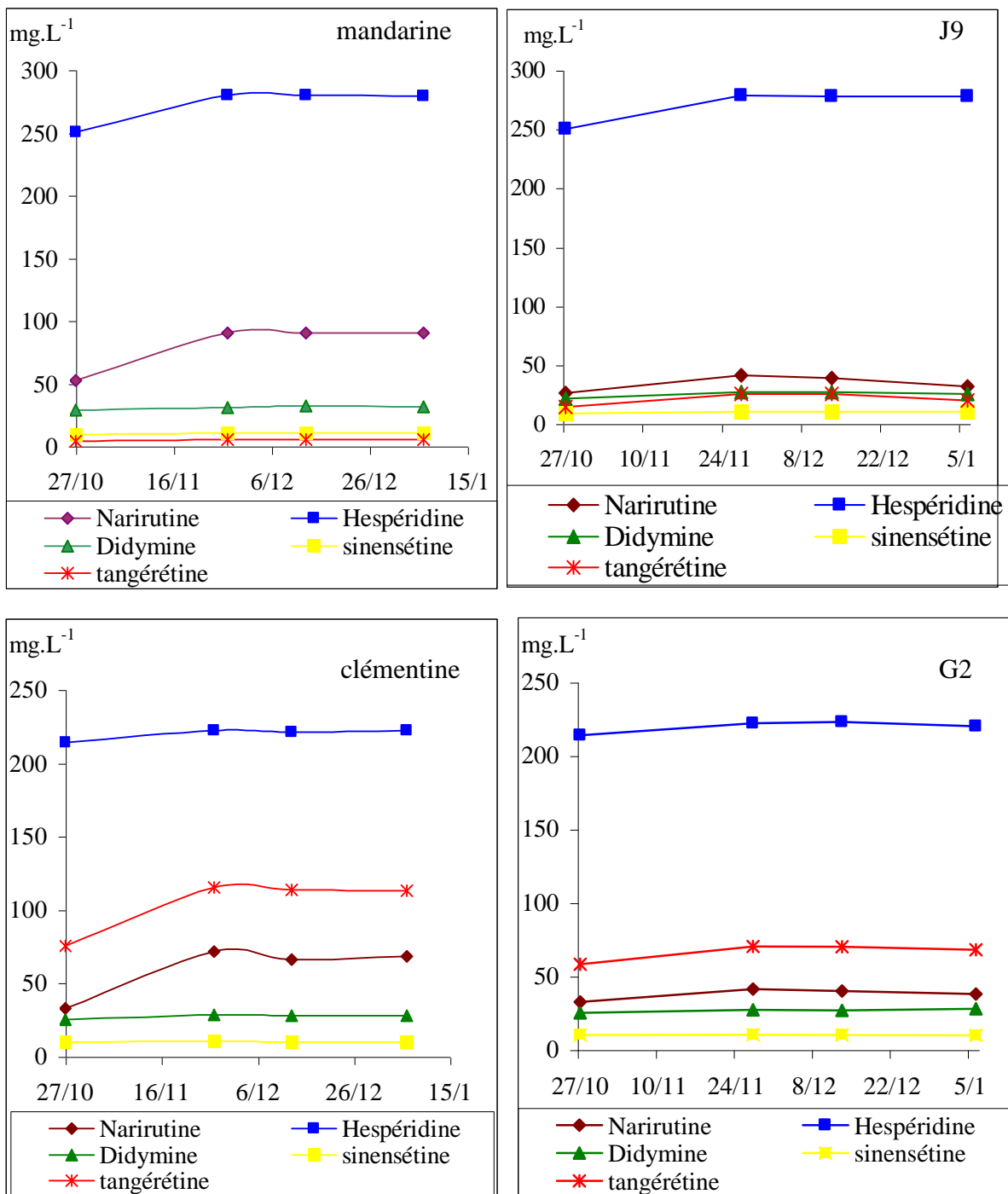


Figure 46 : Évolution des teneurs des Fg et Fp en fonction de la maturité des fruits G5, H5, G2 et J9.

Les teneurs en Fg et Fp augmentent jusqu'à la récolte commerciale puis se stabilisent après cette date. La teneur en hespéridine croît rapidement pour les jus de mandarine et d'hybride J9 de l'ordre de 120 % alors qu'elle est quasiment stable dans le jus de clémentine (H5) et d'hybride G2 sur 4 semaines avant la maturité puis diminue faiblement ($\leq 2\%$).

La narirutine augmente de 72 % et de 120 % pour le jus de mandarine et de clémentine alors qu'elle s'élève de 26 % pour les jus d'hybrides. La didymine et la sinensétine ont des concentrations qui restent quasiment stables tout au long de l'étude.

En conclusion, les concentrations en flavanones glycosides et en flavones polyméthoxylées augmentent jusqu'à la date de récolte commerciale puis diminuent faiblement. Le pouvoir antioxydant des flavonoïdes, correspondant aux maximums de Fg et Fp, ces concentrations étant les plus importantes à la date de récolte commerciale.

II.2. Composition flavonique des baies du myrte (paramètres biotiques et abiotiques différents)

Nous allons analyser les composés polyphénoliques contenus dans les baies du myrte commun, pour cela, nous utilisons la CLHP pour la séparation et un détecteur à barrettes de diodes pour l'identification. Nous nous plaçons à 4 longueurs d'ondes chacune d'elles étant caractéristique d'une classe de composés : 280 nm (acides phénoliques et flavonoïdes), 330 nm et 350 nm (flavonoïdes), et 520 nm (anthocyanes).

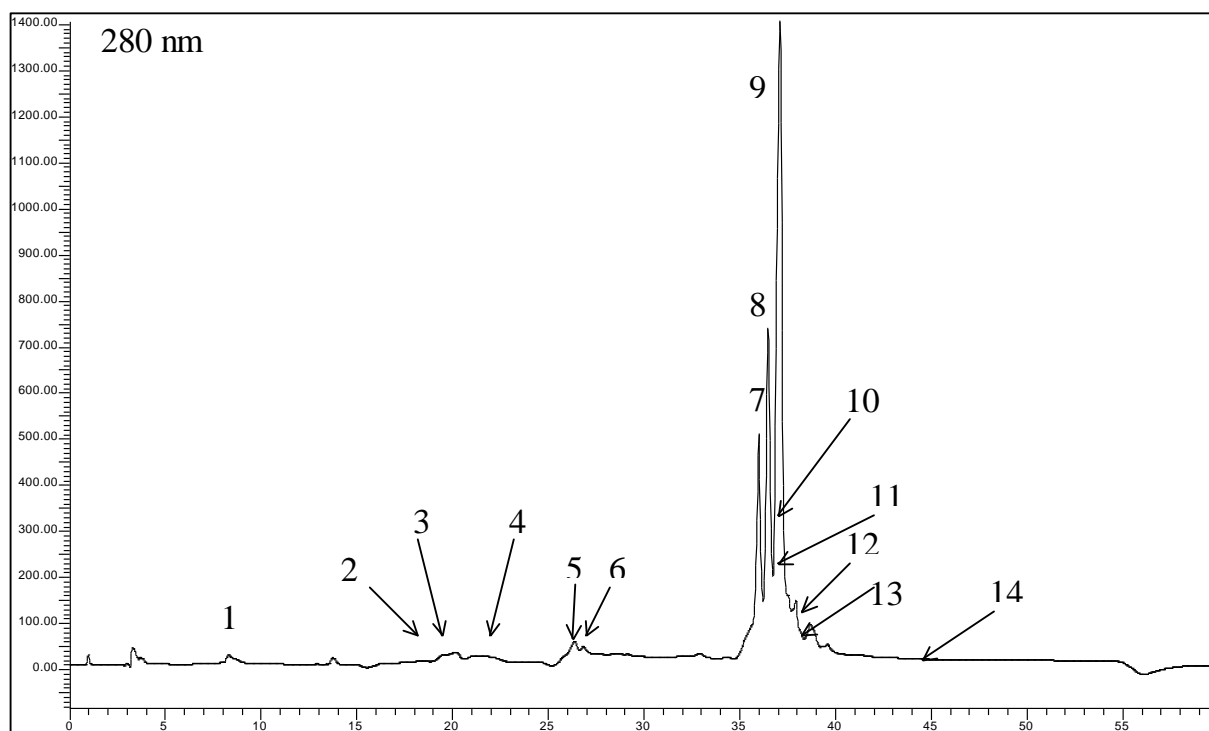
II.2.1. Analyse des composés polyphénoliques des baies du myrte commun (paramètres biotiques et abiotiques différents) sur l'année 2005

Dans un premier temps, nous allons mettre en évidence les flavonoïdes présents dans les baies du myrte commun, l'identification des composés se fait par comparaison des temps de rétentions et des spectres UV des constituants du mélange avec ceux contenus dans nos bibliothèques. Le tableau XVIII donne le gradient binaire utilisé pour la séparation. La figure 47 regroupe les profils chromatographiques obtenus après extraction des composés polyphénoliques des baies du myrte commun.

Tableau XVIII. Gradient binaire utilisé en CLHP pour la séparation des acides phénoliques, des flavonoïdes et des anthocyanes contenus dans les baies du myrte.

	<i>Élution</i>				
<i>Temps (min)</i>	<i>0</i>	<i>10</i>	<i>20</i>	<i>40</i>	<i>60^a</i>
<i>acide acétique (2 %)</i>	<i>90</i>	<i>70</i>	<i>50</i>	<i>0</i>	<i>50</i>
<i>méthanol (50 %)</i>	<i>10</i>	<i>50</i>	<i>50</i>	<i>100</i>	<i>50</i>
<i>Effet</i>	<i>Linéaire (90°)</i>				

^aTemps d'équilibre 10 min.



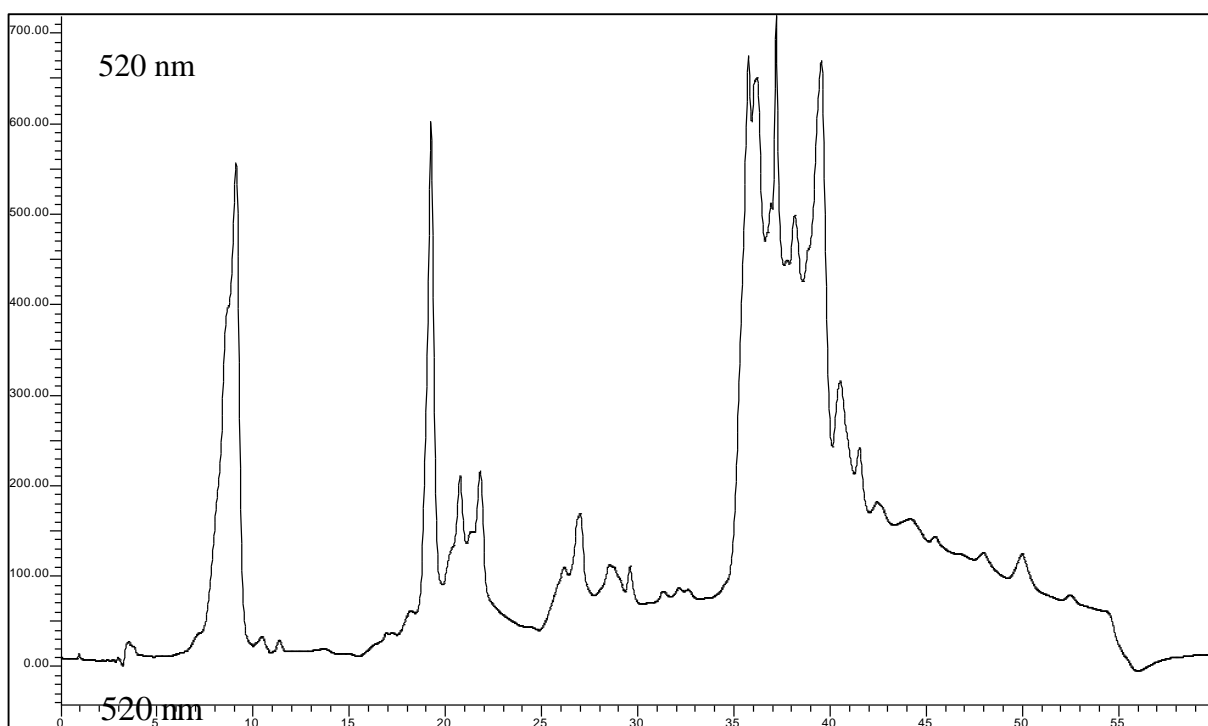
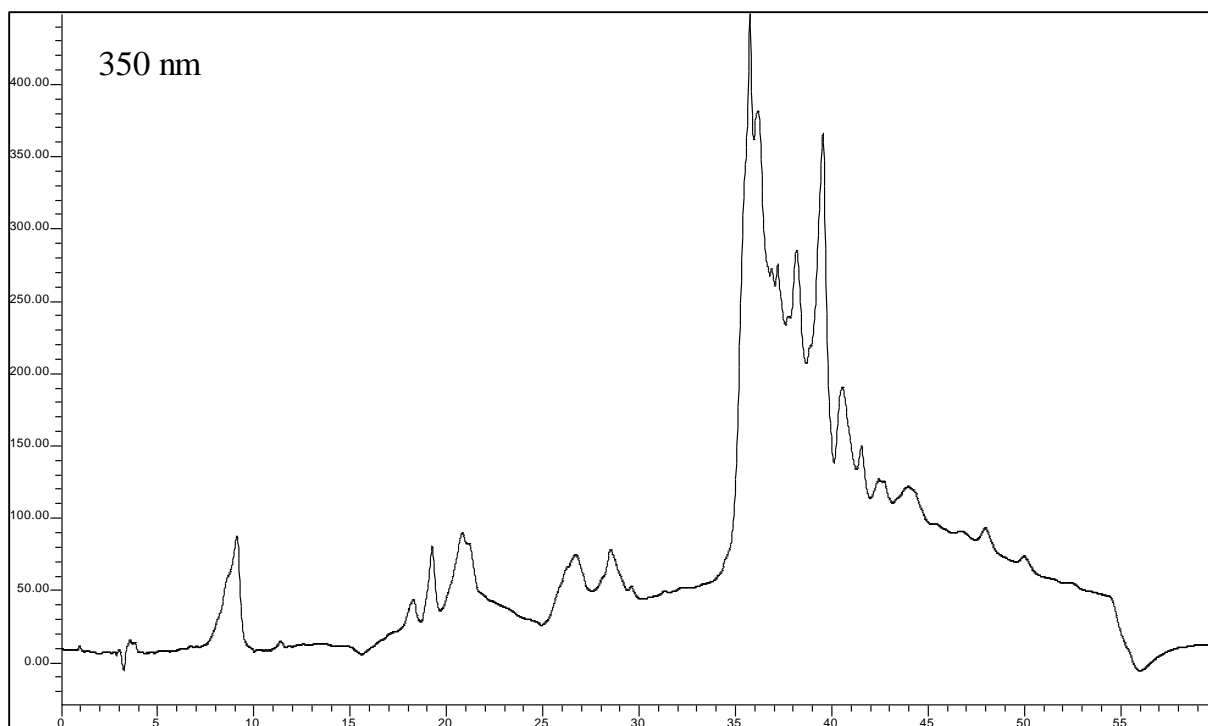


Figure 47 : Profils chromatographiques des composés polyphénoliques obtenus à 280 nm, 350 nm et à 520 nm.

Les acides et les flavonoïdes notés dans le tableau XIX ont pu être identifiés par comparaison avec les données spectrales des échantillons authentiques présents dans notre bibliothèque. On observe que le chromatogramme à 280 nm nous permet d'identifier les acides phénoliques et les flavonoïdes. Les autres longueurs d'ondes ne nous permettent pas d'identifier les composés flavoniques et notamment les anthocyanes dont la longueur d'onde maximale est de 520 nm. En effet, aux autres longueurs d'ondes (330 et 350 nm), les flavonoïdes sont absorbés plus fortement qui implique une mauvaise résolution.

Tous les composés flavoniques ont pu être identifié, il s'agit de 2 acides phénoliques (1, 2), de 4 flavanols (3 à 6), de 5 flavonols glycosides (7 à 11) et de 3 flavonols (12 à 14).

Tableau XIX. Identification et caractéristique spectrale des constituants du mélange

N°	Composés	tr (min)	λ_{\max} (nm)
1	acide gallique	9,2	226,272
2	acide éllagique	19,6	255, 366
3	(+) catéchine	21,2	230, 280
4	(-) épicatechine-3-O-gallate	23,6	220, 280
5	(-) épigallocatechine	28,5	238, 280
6	(-) épigallocatechine-3-O-gallate	29,6	280
7	myricétine-3-O-galactoside	35,8	280, 345
8	myricétine-3-O-rhamnoside	36,6	280, 345
9	myricétine-3-O-rhamnoside	37,3	280, 345
10	quercétine-3-O-glucoside	37,4	280, 370
11	quercétine-3-O-rhamnoside	37,8	280, 370
12	myricétine	38,5	220, 240, 270, 320, 360
13	quercétine	41,5	220, 255, 370
14	kaempférol	46,3	220, 245, 275, 315, 360

On procède maintenant à la quantification de ces composés. Pour cela, nous injectons les différents standards à cinq concentrations différentes. Le tableau XX donne les équations des droites ainsi que le coefficient de corrélation.

Tableau XX. Droite d'étalonnage pour la quantification des polyphénols contenus dans les baies du myrte commun à 280 nm.

N°	Équation de la droite	Gamme d'étalon (mg.ml ⁻¹)	R ²
1	$y = 2.10^{-8} x + 0,0067$	8-318	0,998
2	$y = 2.10^{-8} x + 0,0032$	19-202	0,999
3	$y = 4.10^{-7} x + 0,0008$	39-247	0,997
4	$y = 5.10^{-8} x + 0,0031$	8-69	0,996
5	$y = 7.10^{-7} x + 0,0022$	80-1011	0,999
6	$y = 5.10^{-7} x + 0,0063$	68-561	0,996
7	$y = 2.10^{-9} x + 0,0004$	72-989	0,998
8	$y = 9.10^{-9} x + 0,0015$	84-462	0,997
9	$y = 4.10^{-8} x + 0,0078$	49-1321	0,998
10	$y = 2.10^{-8} x + 0,0021$	49-1012	0,998
11	$y = 5.10^{-8} x + 0,0009$	121-982	0,998
12	$y = 3.10^{-8} x + 0,0022$	58-1092	0,999
13	$y = 1.10^{-8} x + 0,0041$	18-722	0,999
14	$y = 2.10^{-7} x + 0,0081$	42-412	0,999

Sur le tableau XXI sont mentionnées les quantités moyennes des composés polyphénoliques présents dans les baies du myrte en fonction des sites de prélèvements. On note, que la myricétine et ses dérivés glycosides sont les constituants majeurs des baies du myrte. Les flavonols glycosides sont les composés les plus importants représentant 58 % des phénols totaux identifiés dans les baies du myrte commun et dont la myricétine-3-O-arabinoside est le constituant principal. Les autres constituants les plus abondants sont les flavonols avec la myricétine comme composé majoritaire, les flavanols quand à eux représentent 25 % des phénols identifiés dont la (-) épigallocatechine et la (-) épigallocatechine-3-O-gallate sont les constituants majeurs. Enfin, les acides phénoliques ne représentent que 4 %, ce sont les acides gallique et ellagique en quantité équivalente.

En dépit de quelques différences, nos résultats sont globalement en accord avec ceux de la littérature. Romani et coll., [150] identifient l'acide caféique en plus des molécules identifiées dans nos échantillons et Montoro et coll., [151] montrent la présence de six flavonoïdes seulement, ces six flavonoïdes sont identifiés dans nos échantillons, sont absents la quercétine et le kaempférol.

Tableau XXI. Composition chimique des polyphénols des baies du myrte

N°		Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5	Site 6	Site 7
	Composés (mg/100 g de fruit)	2005	2005	2005	2005	2005	2005	2005
1	acide gallique	80,9±3,8	82,7±4,1	76,8±3,4	28,5±0,8	14,6±0,6	45,2±2,5	35,1±2,0
2	acide ellagique	75,1±3,1	119,9±5,9	103,6±5,3	25,6±0,9	40,2±1,8	40,9±2,9	20,8±1,1
3	(+) catéchine	240,5±9,9	197,6±9,8	208,4±9,9	83,4±4,1	113,7±5,9	123,7±4,9	79,7±3,3
4	(-) épigathéchine-3-O-gallate	98,7±3,6	55,8±1,1	74,4±3,2	43,9±3,8	17,5±4,5	15,5±0,8	33,0±1,4
5	(-) épigallocatéchine	952,9±54,4	805,5±40,8	835,8±36,2	237,5±12,8	239,8±12,8	222,3±11,9	195,4±20,9
6	(-) épigallocatéchine-3-O-gallate	555,0±25,8	536,3±14,5	526,3±25,5	104,3±5,4	76,1±5,7	135,7±7,8	80,9±2,5
7	myricétine-3-O-galactoside	1138,3±58,7	1021,9±54,3	1012,4±52,2	198,3±9,5	136,2±6,7	142,9±6,8	175,1±11,5
8	myricétine-3-O-rhamnoside	390,4±22,1	328,1±16,7	362,7±16,4	226,5±12,2	142,5±14,4	130,9±8,9	200,0±9,4
9	myricétine-3-O-arabinoside	1181,6±56,2	1063,7±48,7	1150,6±48,9	538,3±24,8	140,5±7,2	106,6±5,7	413,3±19,4
10	quercétine-3-O-glucoside	678,6±35,4	840,8±44,1	760,7±36,2	159,1±6,1	79,9±5,2	118,8±6,2	1130,0±25,9
11	quercétine-3-O-rhamnoside	792,3±41,2	931,7±46,5	854,7±45,9	214,7±13,6	255,8±11,4	269,7±18,2	179,8±9,4
12	myricétine	1048,5±56,5	1053,6±51,1	1030,8±52,2	265,1±13,5	498,7±26,2	462,0±21,2	207,8±5,6
13	quercétine	629,7±23,4	479,0±25,5	517,8±26,9	173,3±9,8	191,3±10,2	168,9±10,2	133,2±12,2
14	kaempférol	265,4±24,1	240,8±26,4	241,5±12,2	59,6±2,2	42,6±1,5	65,5±1,2	45,7±1,4
A	acides phénoliques	156,1±6,9	202,6±10,0	180,4±8,9	54,1±1,7	58,3±2,4	57,4±5,4	209,0±3,1
Fa	flavanol	1367,2±93,7	1178,8±66,2	1222,3±74,8	390,4±26,1	433,5±28,9	139,0±20,9	900,0±28,1
Fog	flavonols glycosides	4181,1±213,6	4186,2±210,3	4141,1±199,6	1336,8±66,2	1401,2±64,2	560,4±45,8	3512,7±75,6
Fo	flavonols	1943,6±104,0	1773,4±88,9	1790,0±91,3	498,1±25,5	605,4±49,2	160,6±32,6	1373,7±19,2
t	polyphénols totaux identifiés à 280 nm	7648,0±418,2	7341,1±375,4	7333,8±374,6	2279,4±119,5	2498,3±144,7	917,4±104,7	5995,3±126,0

±, écart type.

La figure 48 représente la quantité des acides phénoliques, des flavonols glycosides, des flavonols et des flavanols en fonction des sites de prélèvements.

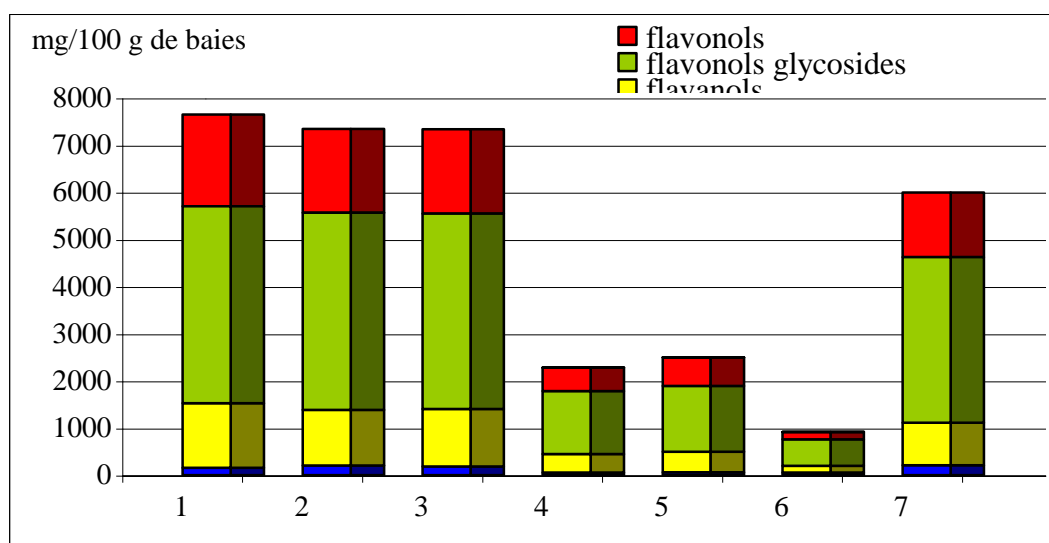


Figure48 : Concentrations des polyphénols totaux identifiés à 280 nm.

On note que les sites 1, 2 et 3 présentent les concentrations les plus élevées en composés polyphénoliques contrairement aux sites 4, 5 et 6 dont les concentrations totales sont inférieures à 2,5 g pour 100 grammes de baies de myrte. Ceci peut être dû aux types de sol et à moindre mesure aux conditions climatiques. En effet, le Nord-Ouest de la Corse est caractérisé par un sol schisteux plus propice au myrte alors que la plaine et l'Est sont caractérisés par des alluvions. En conclusion, les paramètres biotiques et abiotiques ont une influence sur la quantité de composés polyphénoliques.

II.2.2. Étude des concentrations des composés polyphénoliques des baies du myrte commun sur trois ans (2003, 2004, 2005)

La figure 49 présente les différentes classes de composés issus dans les baies du myrte commun en fonction de la situation géographique (les sept sites en Corse) et les trois années de récolte. Le tableau XXII les résultats de la concentration des polyphénols contenus dans les baies du myrte sur les trois années de cueillette.

Tableau XXII. Composition chimique des polyphénols des baies du myrte sur les sept sites de prélèvements et sur trois ans

N°	Composés (mg/100g de fruit)	Site 1			Site 2			Site 3		
		2003	2004	2005	2003	2004	2005	2003	2004	2005
1	acide gallique	61,5±2,1	38,0±1,5	80,9±3,8	167,6±6,2	264,4±8,5	82,7±4,1	42,5±1,4	112,0±5,8	76,8±3,4
2	acide ellagique	56,9±2,8	34,3±1,4	75,1±3,1	138,5±5,2	195,3±9,5	119,9±5,9	62,5±3,2	78,9±4,2	103,6±5,3
3	(+) catéchine	191,3±8,2	130,9±5,2	240,5±9,9	149,6±6,6	115,6±4,1	197,6±9,8	70,1±5,5	58,2±2,2	208,4±9,9
4	(-) épigallocatéchine-3-O-gallate	75,3±1,9	45,5±2,8	98,7±3,6	29,4±1,4	1,3±0,2	55,8±1,1	37,5±2,2	93,8±4,4	74,4±3,2
5	(-) épigallocatéchine	742,1±32,4	483,1±20,8	952,9±54,4	507,0±25,5	290,4±15,2	805,5±40,8	263,6±16,5	124,0±6,2	835,8±36,2
6	(-) épigallocatéchine-3-O-gallate	457,7±25,2	340,2±13,2	555,0±25,8	370,7±16,2	263,0±15,5	536,3±14,5	136,7±5,9	96,5±4,8	526,3±25,5
7	myricétine-3-O-galactoside	969,5±52,1	771,0±36,2	1138,3±58,7	795,4±42,1	604,8±36,7	1021,9±54,3	318,3±16,2	330,1±19,6	1012,4±52,2
8	myricétine-3-O-rhamnoside	451,3±21,2	531,2±36,2	390,4±22,1	354,2±15,6	286,7±12,4	328,1±16,7	205,2±12,1	158,6±9,8	362,7±16,4
9	Myricétine-3-O-arabinoside	1290,3±53,2	1435,9±76,5	1181,6±56,2	1120,4±55,1	980,2±48,9	1063,7±48,7	393,1±22,1	363,4±12,2	1150,6±48,9
10	quercétine-3-O-glucoside	515,9±26,2	316,8±16,5	678,6±35,4	769,6±42,0	905,1±46,5	840,8±44,1	245,9±16,2	322,6±14,2	760,7±36,2
11	quercétine-3-O-rhamnoside	646,8±35,2	471,6±25,4	792,3±41,2	950,8±51,0	1140,6±53,3	931,7±46,5	311,2±15,6	417,5±21,4	854,7±45,9
12	myricétine	762,0±36,6	406,4±22,2	1048,5±56,5	746,4±41,0	671,3±36,6	1053,6±51,1	277,9±15,4	246,2±14,2	1030,8±52,2
13	quercétine	448,7±22,1	223,8±12,2	629,7±23,4	397,0±21,8	376,6±25,9	479,0±25,5	156,5±9,8	135,5±8,3	517,8±26,9
14	kaempférol	182,1±11,4	180,9±14,5	265,4±24,1	262,3±22,9	334,8±26,4	240,8±26,4	77,7±4,5	113,4±5,4	241,5±12,2
A	acides phénoliques	118,4±4,9	72,4±2,9	156,1±6,9	306,1±11,4	459,7±18,0	202,6±10,0	105,0±4,6	191,0±10,0	180,4±8,9
Fa	flavanol	1065,6±67,7	693,8±42,0	1367,2±93,7	824,4±49,7	602,7±35,0	1178,8±66,2	433,8±30,1	354,9±17,6	1222,3±74,8
Fog	flavonols glycosides	3873,8±187,9	3526,5±190,8	4181,1±213,6	3990,4±205,8	3917,3±197,8	4186,2±210,3	1473,7±82,2	1592,2±77,2	4141,1±199,6
Fo	flavonols	1392,8±70,1	811,1±48,9	1943,6±104,0	1405,6±85,7	1382,8±88,9	1773,4±88,9	512,1±29,7	495,1±27,9	1790,0±91,3
t	totaux	6450,7±336,4	5103,7±284,6	7648,0±418,2	6526,5±352,6	6362,5±339,6	7341,1±375,4	2524,6±146,6	2633,1±132,7	7333,8±374,6

N°	Site 4			Site 5			Site 6			Site 7		
	2003	2004	2005	2003	2004	2005	2003	2004	2005	2003	2004	2005
11	80,1±4,1	58,0±3,5	28,5±0,8	14,2±0,4	18,6±0,5	14,6±0,6	23,1±0,8	113,3±5,9	45,2±2,5	15,3±0,8	30,2±1,1	35,1±2,0
2	98,5±4,5	86,3±3,2	25,6±0,9	45,5±1,1	44,9±1,8	40,2±1,8	44,3±2,2	90,4±4,4	40,9±2,9	35,3±1,4	38,1±2,2	20,8±1,1
3	87,2±4,4	109,2±5,8	83,4±4,1	108,1±5,1	147,4±6,8	113,7±5,9	186,8±8,8	95,9±4,1	123,7±4,9	90,9±3,2	107,3±4,4	79,7±3,3
4	17,2±3,3	63,7±4,5	43,9±3,8	18,8±1,5	20,5±2,2	17,5±4,5	22,1±2,1	26,5±1,2	15,5±0,8	65,8±4,4	40,7±3,8	33,0±1,4
5	295,8±15,8	418,7±24,8	237,5±12,8	241,4±9,6	297,4±15,9	239,8±12,8	353,3±18,7	209,9±9,2	222,3±11,9	321,7±15,1	272,0±12,1	195,4±20,9
6	181,3±8,9	311,4±13,9	104,3±5,4	71,6±3,2	99,5±4,2	76,1±5,7	127,3±6,7	165,2±6,4	135,7±7,8	151,0±7,9	143,3±6,9	80,9±2,5
7	372,7±20,2	644,2±32,8	198,3±9,5	133,6±6,4	172,5±9,5	136,2±6,7	211,5±9,9	316,7±13,8	142,9±6,8	244,6±10,5	193,8±14,5	175,1±11,5
8	222,2±11,8	270,4±11,2	226,5±12,2	155,0±13,3	165,2±20,9	142,5±14,4	175,4±16,6	175,5±7,2	130,9±8,9	279,4±14,4	205,2±20,8	200,0±9,4
9	530,8±19,7	758,9±31,2	538,3±24,8	139,7±8,2	176,0±8,1	140,5±7,2	212,4±9,8	411,9±20,1	106,6±5,7	788,3±45,2	447,4±17,8	413,3±19,4
10	420,8±20,5	522,2±23,9	159,1±6,1	83,5±4,8	96,1±6,9	79,9±5,2	108,8±5,6	398,0±16,4	118,8±6,2	217,2±9,9	168,0±8,1	1130,0±25,9
11	525,6±21,5	596,3±28,9	214,7±13,6	247,3±12,8	327,6±18,8	255,8±11,4	407,9±22,9	522,1±26,2	269,7±18,2	284,4±21,8	277,0±20,9	179,8±9,4
12	439,5±6,9	572,0±22,2	265,1±13,5	462,4±22,1	658,3±32,2	498,7±26,2	854,2±42,2	423,9±32,1	462,0±21,2	379,9±16,2	420,9±21,2	207,8±5,6
13	207,8±11,2	205,4±12,2	173,3±9,8	183,5±10,5	246,3±15,2	191,3±10,2	309,2±15,6	182,6±8,1	168,9±10,2	253,5±16,2	211,2±14,2	133,2±12,2
14	131,2±4,5	115,3±4,5	59,6±2,2	41,8±1,8	53,9±1,8	42,6±1,5	66,0±2,1	137,7±8,9	65,5±1,2	87,4±4,9	76,4±3,8	45,7±1,4
A	178,6±8,6	144,3±6,7	54,1±1,7	59,4±1,5	85,9±2,3	58,3±2,4	118,7±3,0	203,6±10,3	57,4±5,4	75,0±2,2	136,9±3,3	209,0±3,1
Fa	498,6±32,4	677,9±49,0	390,4±26,1	445,0±19,6	401,4±29,1	433,5±28,9	398,5±28,9	422,6±36,3	139,0±20,9	264,7±30,6	465,8±27,2	900,0±28,1
Fog	2072,2±93,7	2792,0±128,0	1336,8±66,2	817,1±45,5	767,0±64,2	1401,2±64,2	1376,9±41,9	1824,2±64,8	560,4±45,8	797,2±101,8	1938,4±82,1	3512,7±75,6
Fo	778,5±22,6	892,7±38,9	498,1±25,5	793,0±34,4	694,6±49,2	605,4±49,2	654,1±37,9	744,2±59,9	160,6±32,6	223,0±37,3	760,8±39,2	1373,7±19,2
t	3527,9±157,3	4506,9±222,6	2279,4±119,5	2114,5±101,0	1948,9±134,8	2498,3±144,7	2548,2±156,0	3194,6±171,3	917,4±104,7	1359,8±171,9	3301,9±151,8	5995,3±126,0

±écart type des triples analyses

Les flavonols glycosides sont les constituants majeurs des baies du myrte commun. Cependant, on observe que leur quantité varie d'un site à l'autre et d'une année à l'autre. En effet, les flavonols glycosides sont en forte concentration sur les sites 1 et 2 et sur les trois années. Les sites 3 et 7 ont des concentrations plus importantes en 2005 qu'en 2003 et 2004. Les sites 5 et 6 ont des teneurs en flavonols glycosides les plus faibles quelque soit l'année de récolte. Les mêmes résultats sont constatés pour les flavonols, les flavanols et les acides phénoliques. Le tableau XXIII présente les résultats des tests ANOVA sur les composés phénoliques des différents sites et sur les trois années.

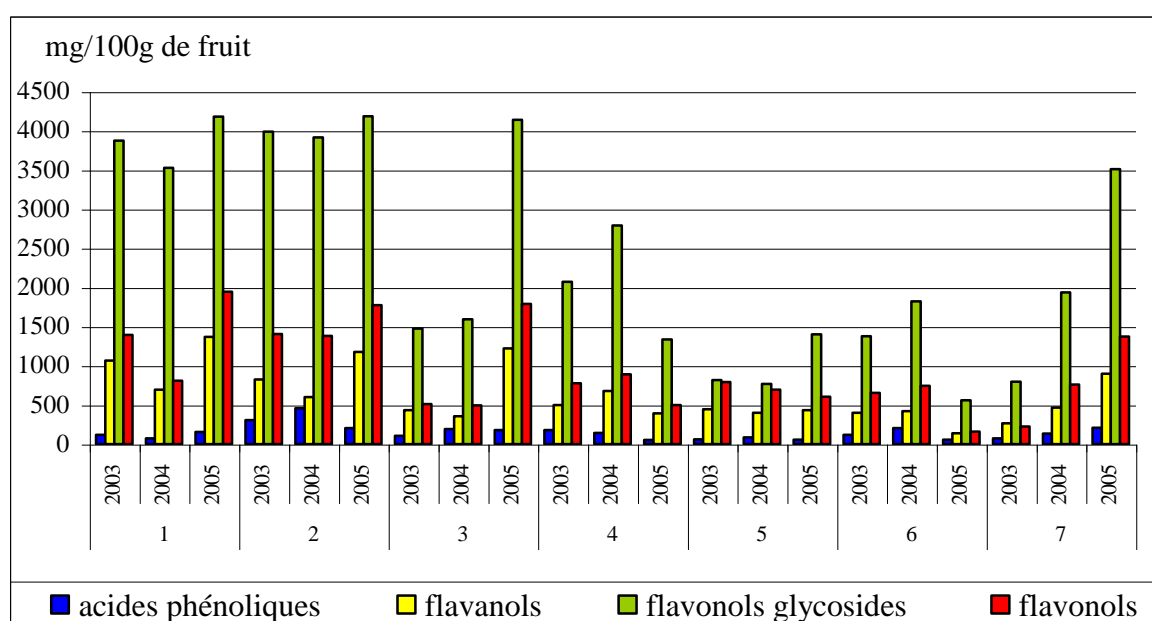


Figure 49 : Représentation des principaux polyphénols selon leur classe chimique, les sites de prélèvements et l'année de récolte.

Tableau XXIII. Test ANOVA sur les différentes classes de composés polyphénoliques sur les différents sites et sur trois ans

Composés	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5	Site 6	Site 7
acides phénoliques							
2003	*	**	*	*,**	*	*	*
2004	*		*	*	*	*	*
2005	*	*	*	**	**	**	*
années confondues	*,**	*	*	*,**	*	*,**	*,**
flavanols							
2003	*	*,**	**,***	***,****	***,****	****	***,****
2004	*	*	*	*	*	*	*
2005	*	*,**	*,**	***	***	***	**
années confondues	*	*,**	**,***	***,****	***,****	****	***,****
flavonols glycosides							
2003	*	*	**	**	**	**	**
2004	*,**	*	****	**,***	****	***,****	****
2005	*	*	*	**	**	**	*
années confondues	*	*	**	**,***	****	***,****	**,***
flavonols							
2003	*,**	*	**,***	***	***	**	**
2004	*	**	*,***	*,**	*	*	**
2005	*	*,**	*,**	***,****	***,****	****	**,***
années confondues	*,**	*	**,***	***	***	**	**

*site équivalent, **site équivalent, ***site équivalent, ****site équivalent

Les résultats du test ANOVA sur les acides phénoliques, sur les flavanols, sur les flavonols glycosides et les flavonols indiquent des différences significatives en fonction des sites et des années. La figure 50 représente l'évolution des concentrations des polyphénols en fonction de l'année et du lieu de récolte.

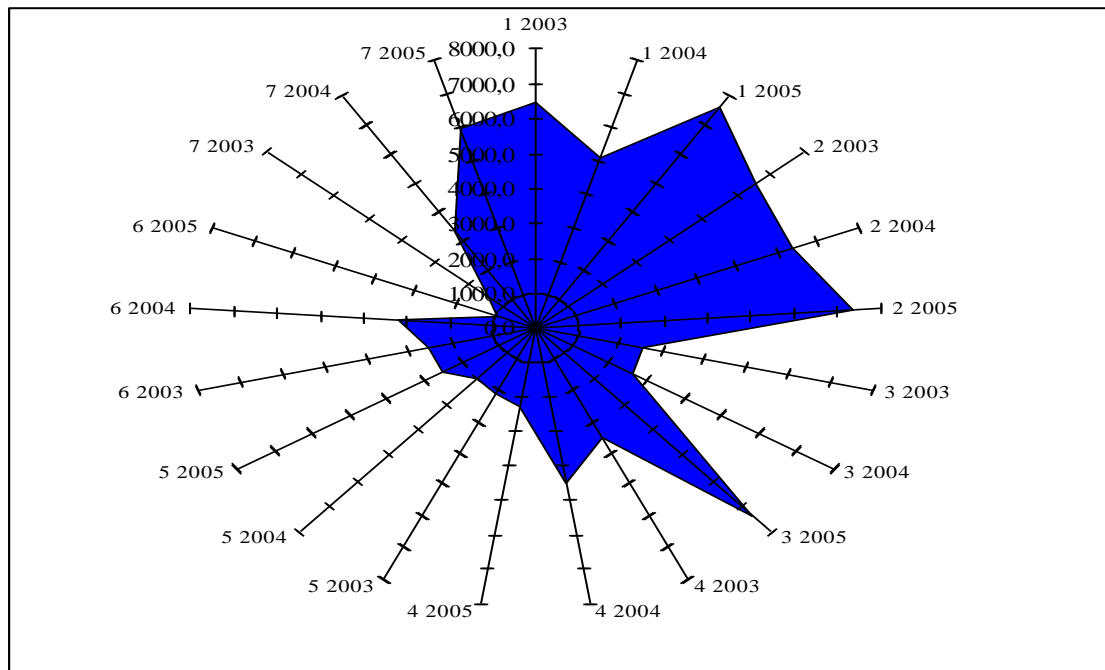


Figure 50: Représentation des polyphénols totaux selon les sites de prélèvements et l'année de récolte.

Sur le site 1, la concentration en polyphénols totaux identifiés est maximale sur l'année 2005 et la plus faible en 2004.

Sur le site 2, les concentrations en polyphénols sont relativement constantes sur les trois années.

Sur le site 3, les années 2003 et 2004 sont marquées par des teneurs faibles en polyphénols, suivi de l'année 2005, en très forte concentration.

Les sites 4, 5, 6 et 7 sont marqués par des teneurs en polyphénols très faibles, sauf sur l'année 2005 du site 7. Les teneurs en polyphénols varient donc d'une année à l'autre et d'un site à l'autre.

L'année 2005 est l'année où la concentration en polyphénols est la plus forte, cette année se caractérise par une pluviométrie marquée et également par un ensoleillement supérieur notamment pendant la période de maturité (figure 51).

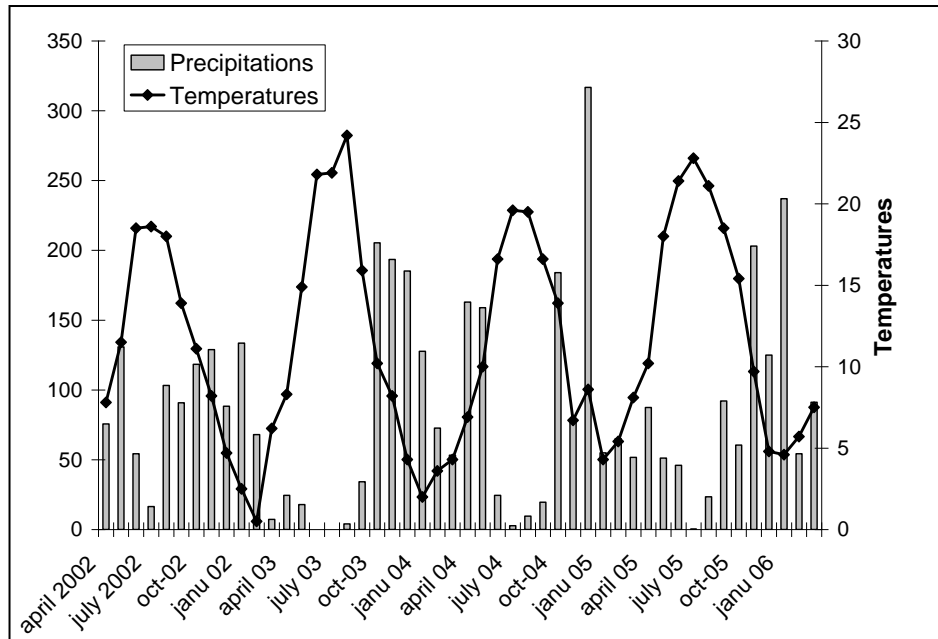


Figure 51 : Précipitations et températures sur les trois années de l'échantillonnage.

En conclusion, les baies du myrte commun sont caractérisées par des concentrations en flavonols glycosides et en flavonols importantes. Ces concentrations varient selon les facteurs biotiques et abiotiques et par conséquent d'une année à l'autre. Les produits dérivés que sont la liqueur et le vin de myrte auront comme définition une notion de « millésime ». En effet, les polyphénols sont responsables de l'astringence et les arômes de l'olfaction.

III. Conclusion

L'analyse des volatils des jus de la clémentine, de la mandarine et des hybrides a permis d'identifier 44 composés avec comme composés majoritaires des monoterpènes hydrocarbonés dont le limonène, le γ -terpinène, le myrcène et l' α -pinène. L'analyse en composante principale indique une non structuration des hybrides autour des parents avec douze hybrides possédant une composition originale. L'analyse quantitative sur les huit principaux composés formant l'arôme des jus de fruits a permis de mettre en évidence que le jus de mandarine est plus riche en composés volatils que le jus de clémentine.

De plus, lors d'une corrélation entre les teneurs du limonène et du γ -terpinène on a démontré qu'il existait sept échantillons hors-groupe. Ce sont ces mêmes échantillons que l'on retrouve pour cette corrélation en pourcentage relatif validant la méthode des abondances relatives.

L'étude sur l'influence du zeste a montré que celui-ci modifiait la composition des volatils des jus de fruits de façon quantitative mais non qualitative. En effet, la teneur des huit principaux composés volatils diminue significativement et cette diminution est comprise entre 23,5% et 54,7 % lorsque le jus est obtenu sans la peau en comparaison avec celui obtenu par pressage avec la peau. Le mode d'obtention du jus a donc une importance pour les industriels en influençant la quantité de volatils.

L'étude du suivi des principaux composés volatils des fruits met en évidence que quelque soit le mode d'obtention des jus et quelque soit l'échantillon considéré, les concentrations des volatils augmentent tout au long de la phase de maturation. À contrario, lors de la phase post-récolte, la quantité des composés volatils diffère suivant le mode d'obtention du fruit. En effet, lorsque le jus est obtenu par pressage avec l'écorce les concentrations des volatils continuent à croître, à l'inverse, lorsque le jus est obtenu sans la peau la quantité des volatils diminue plus ou moins faiblement. Cela implique que les composés contenus dans l'écorce pallient la dégénérescence du fruit au niveau des volatils.

L'analyse de la composition en composés flavoniques sur ces mêmes fruits, a mis en évidence la présence de trois flavanones glycosides et de deux flavones polyméthoxylées. Le mode d'obtention du jus de fruit est sans influence sur la quantité de flavonoïdes. Tous les jus sont caractérisés par une teneur forte en hespéridine. Le jus de clémentine est celui qui renferme le plus de flavonoïdes avec une concentration en tangéretine la plus importante de tous les jus étudiés.

De plus, on note que les concentrations en flavanones glycosides et en flavones polyméthoxylées augmentent jusqu'à la date de récolte commerciale puis diminuent au-delà quelque soit l'échantillon et le mode d'obtention des jus de fruit.

L'analyse des composés volatils des baies du myrte commun a permis l'identification de 36 constituants riches en monoterpènes dont l' α -pinène, l'eucalyptol et le limonène sont les composés majoritaires. Un autre composé non terpénique est présent en quantité importante, il s'agit du (Z)-hex-3-èn-1-ol. L'étude des volatils réalisée sur sept stations et sur trois années a permis de mettre en évidence qu'il y avait une variation inter-station liée aux facteurs biotiques et abiotiques. On note que parmi les différents facteurs, les conditions météorologiques expliquent ces variations, la notion de millésimes apparaît.

On note la présence de deux acides phénoliques, de quatre flavanols, de cinq flavonols glycosides et de trois flavonols dans les baies du myrte. La myricétine et ses dérivés glycosides sont les principaux constituants. Les flavonols glycosides représentent 58 % des polyphénols identifiés, suivis par les flavonols et les flavanols. Et les acides phénoliques représentent 4% du mélange identifié. On montre qu'il y a des variations de concentrations sur les polyphénols en fonction des sites de prélèvement et des années de récolte.

CHAPITRE VI.

LES FEUX DE VEGETATION

I. Le Feu

I.1. Introduction

Le feu est un processus physico-chimique, il est le résultat de la combustion de l'oxygène de l'air et du combustible. Les feux de végétation brûlent des combustibles de taille et de densité différentes mais possédant des compositions et des températures d'inflammabilités proches. Les mécanismes mis en jeu lors des feux de forêt sont complexes, ils font intervenir plusieurs phénomènes couplés.

A la base du feu, on trouve les phénomènes chimiques. Dans tout processus de combustion, il n'y a rarement qu'une seule réaction chimique. En effet, plusieurs réactions se produisent simultanément à des températures supérieures à 200°C. Les phénomènes sont décrits plus en aval dans ce chapitre.

Le second aspect du feu est constitué par les transferts de chaleur. Ils peuvent se produire par rayonnement, par convection et par conduction (figure 52) :

- Le rayonnement est le principal transfert thermique. Il est émis par les flammes et les braises du front de feu. Il provoque la plus grande partie du préchauffage des végétaux en avant du front.

- La convection est un moyen de transport de chaleur important dans les feux de végétation. L'énergie thermique est transférée par les fluides en mouvement. Les échanges de chaleur de convection se font essentiellement à partir des gaz de combustion vers l'air ambiant. Les fluides se dilatent avec la chaleur et leur masse volumique diminue. Devenus plus légers que les parties qui les entourent ; ils s'élèvent par rapport à elles. Ces courants de convection entraînent les gaz brûlés et l'air.

- La conduction est un transfert thermique à travers un milieu grâce à l'activité moléculaire. C'est le seul moyen de transfert de chaleur à l'intérieur de chacune des parties du combustible. Elle influence peu la vitesse de propagation mais joue un rôle sur l'intensité et la persistance du feu à l'intérieur du combustible.

Ces mécanismes de transfert thermique ont un rôle primordial dans la propagation du feu. Ces vecteurs permettent les échanges d'énergie entre une zone en feu et un milieu inerte. De ce fait, ils provoquent une augmentation de la température de la zone inerte.

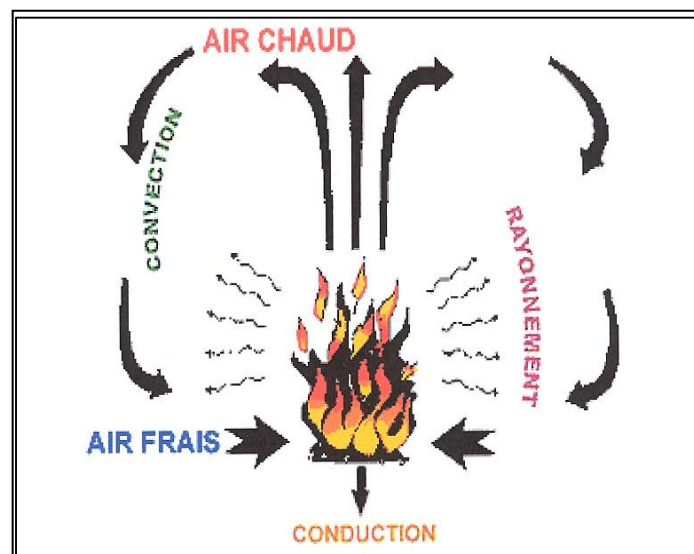


Figure 52 : Les mécanismes de transfert thermique.

Le troisième aspect du feu est lié aux transferts de masse. Ceux-ci ont lieu soit par convection soit par diffusion. Ils déplacent les gaz chauds et mettent en présence les réactants [172-174].

I.2. Dégradation thermique des végétaux

De façon générale, on peut décrire le phénomène de dégradation thermique en deux étapes : la pyrolyse et la combustion pour des températures comprises entre 200°C et 800°C. Nous pouvons y introduire une troisième étape, correspondant à la vaporisation, notamment de l'eau et des molécules émises naturellement par les végétaux (notées COVb) lors de l'échauffement du végétal avant la pyrolyse. La figure 53 schématise ces diverses étapes.

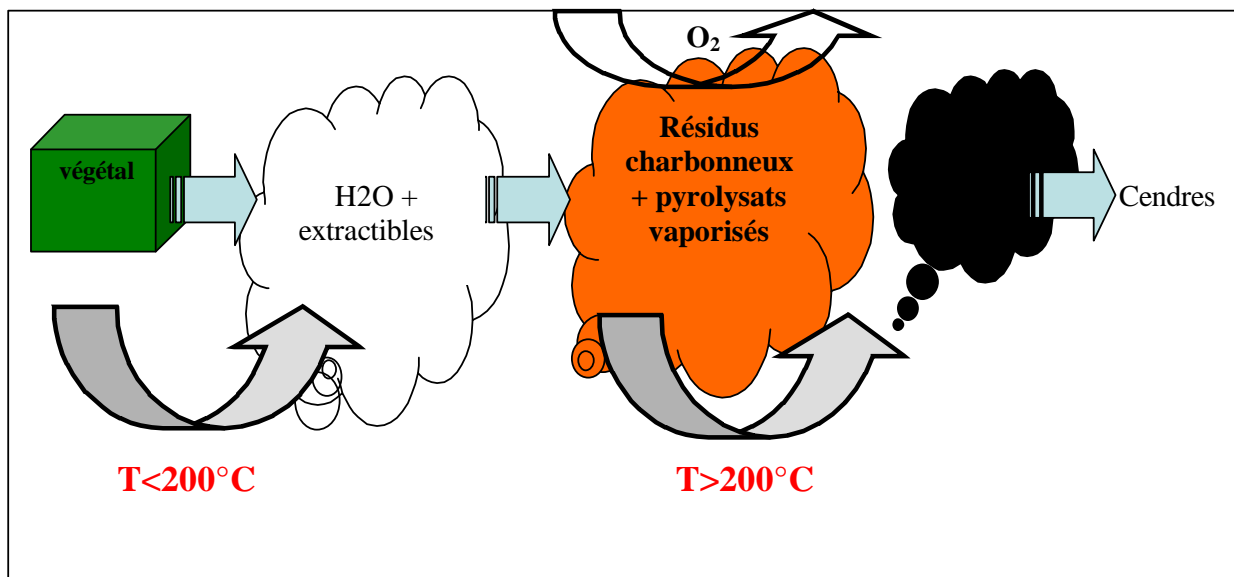


Figure 53 : Représentation des étapes intervenant pendant un feu

I.2.1. Les composés organiques volatils biogéniques (COVb)

Les composés volatils organiques émis par les plantes sont de type biogénique. On les note COVb à l'opposé des composés organiques volatils anthropiques notés COVa. La plupart des végétaux méditerranéens produisent et émettent ces substances volatiles organiques (COVb) [175-176]. Ces composés sont produits par le métabolisme secondaire des végétaux, ils sont déterminés qualitativement par le génome. Parmi ces COVb, les molécules terpéniques constituent la famille la plus vaste parmi les produits naturels [177]. Les terpènes sont des polymères d'isoprène de composition élémentaire $(C_5H_8)_n$. La quantité de terpènes contenue dans les feuilles et les brindilles varie selon les espèces.

Elle est comprise généralement entre 0 et 2 % dans les conifères mais elle peut tout de même atteindre 6 % dans certains pins [178]. Ces molécules présentent un point d'ébullition bas, elles peuvent formées des poches de gaz bien en avant du front de flamme dans les feux de forêt.

En saison estivale quand sévit la sécheresse et/ou quand un front de flamme se rapproche, les plantes épuisent leurs réserves d'eau. Pour faire face à ce stress, elles émettent davantage de COVb pour essayer de se refroidir. Sous certaines conditions, la proportion de COVb dans l'air augmente, elle peut atteindre une concentration proche de la limite inférieure d'inflammabilité et provoquer une inflammation subite d'une poche de gaz [179-181].

I.2.2. La pyrolyse

La pyrolyse des combustibles forestiers correspond à la dégradation thermique par rupture de liaisons chimiques à des températures d'environ 200°C selon le taux d'humidité de la plante. Cette dégradation s'accompagne de la formation de composés de masses moléculaires plus faibles sans oxydation. La pyrolyse des combustibles ligno-cellulosiques est un phénomène compliqué. En effet, elle entraîne des réactions chimiques complexes couplées aux processus physiques de diffusion des gaz et de conduction de la chaleur dans le combustible.

Lyon et Walters [182] considèrent que la dégradation thermique est un processus à deux réactions parallèles formant des gaz (G) et du charbon (C) à partir d'un intermédiaire réactif (I). Les réactions d'oxydation du solide peuvent être négligées en considérant que l'air ne peut parvenir au solide au cours de la pyrolyse car le flux gazeux sortant l'en empêche (figure 54).

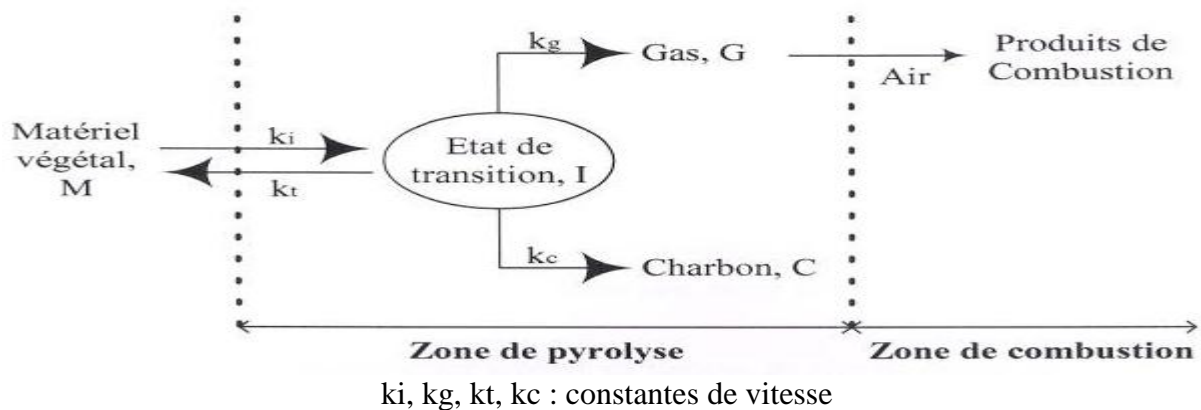


Figure 54 : Mécanisme de pyrolyse [182].

Les produits de pyrolyse se répartissent en trois aspects :

- Le gaz : il contient principalement de l'eau, du monoxyde et du dioxyde de carbone, du dihydrogène et des hydrocarbures légers.
- La fraction liquide : elle est très complexe, elle est composée de molécules phénoliques, d'acétone, d'acide acétique, de méthanol, d'un mélange d'hydrocarbures et de goudrons.
- Les résidus solides sont caractérisés par des rapports atomiques H/C (Hydrogène / Carbone) et O/C (Oxygène / Carbone) inférieurs à ceux du combustible d'origine.

I.2.3. La combustion

La combustion est un mécanisme d'oxydoréduction par réaction en chaînes entre les réactants. L'oxydant est le dioxygène de l'air et le combustible est le milieu ligno-cellulosique. Cette réaction se caractérise par la production de chaleur et de lumière. La combustion débute lorsque la proportion entre combustible et comburant ainsi que la température et l'énergie d'activation (E_a) fournies sont adéquates. Or, l'énergie d'activation n'est pas un facteur maintenant la combustion, elle est apportée par une étincelle de rupture ou d'origine électrostatique. Pour illustrer le principe de la combustion, un moyen technique dénommé triangle du feu est utilisé (figure 55).

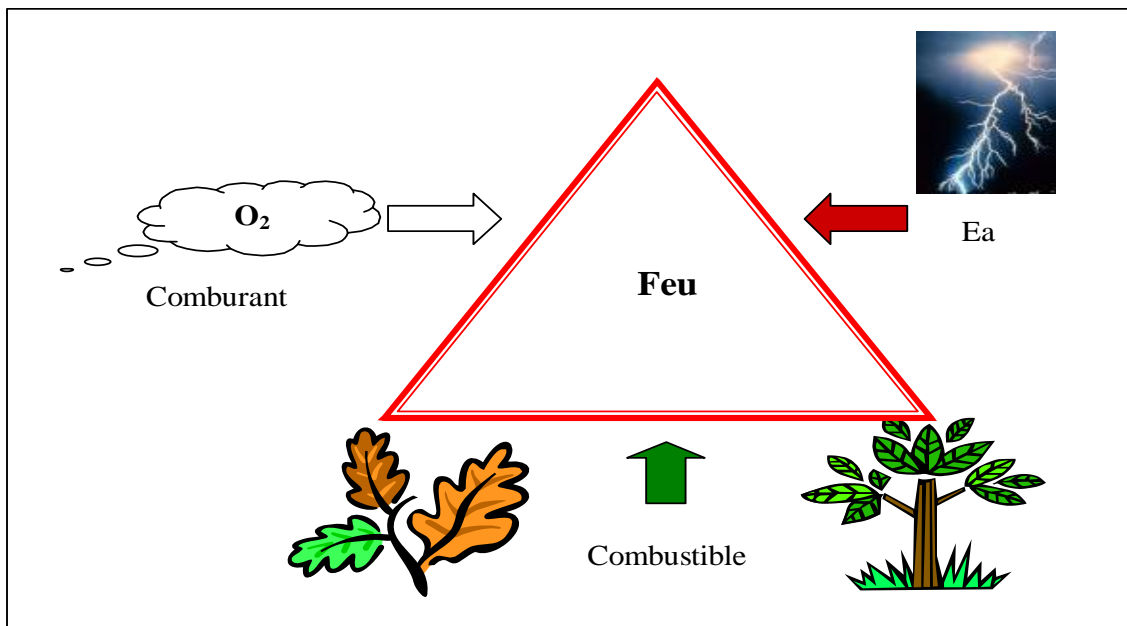


Figure 55 : Triangle du feu

Chaque côté du triangle est important pour le maintien de la combustion. Il doit être considéré comme un maillon fondamental dans la réaction en chaînes. La suppression de l'un des deux cotés entraîne l'extinction du feu. Affaiblir une partie du côté diminue la vitesse de propagation du feu.

Lors d'un incendie de forêt, le front se propage par combustion des gaz issus de la dégradation thermique du végétal et de l'air. Les réactions de combustion et de décomposition produisent donc des mélanges gazeux qui peuvent être considérés comme explosifs. Les principales réactions de combustion sont liées au dihydrogène, au carbone et à l'oxygène.

Une combustion est dite réductrice lorsque le dioxygène est en défaut par rapport à la composition stœchiométrique. Les principaux produits de combustion sont alors le monoxyde de carbone (CO), le dihydrogène (H₂), le méthane (CH₄), etc...

Une combustion est incomplète lorsque tout le combustible n'a pas brûlé. Des fumées noires contenant les imbrûlés des combustions réductrices du carbone et une partie du combustible sont alors émises.

Une combustion est dite oxydante lorsque celle-ci est obtenue avec un excès de O₂. On définit un volume d'excès d'air de 50 % pour que la combustion soit complète.

La combustion complète lors d'un incendie de végétaux peut s'écrire :



Lorsqu'un combustible forestier est chauffé, il libère de la vapeur d'eau puis du dioxyde de carbone (CO₂) et des hydrocarbures légers. La pyrolyse de la matière débute. Le mélange de ces gaz n'est pas inflammable et le processus est endothermique. Plus la température de la surface du combustible augmente, plus le débit des gaz émis croît jusqu'à atteindre la température d'inflammation qui est proche de 300°C. Les réactions de combustion ont pris naissance ainsi que le feu. Le processus est alors exothermique [173, 183]. La diffusion de la chaleur aidant, les mêmes étapes vont se produire à l'intérieur du combustible assurant un apport constant de gaz à la flamme. Le combustible ne brûle pas car le dioxygène ne lui parvient pas, il est protégé par la couche de gaz qu'il émet. Un tronc peut donc encore brûler après le passage du front de flamme. Lorsque le flux gazeux diminue, l'air parvient au combustible et il va s'oxyder sur place. Une fois l'épuisement du gaz atteint, la flamme s'éteint, c'est l'incandescence.

I.2.4. La propagation

Selon Grishin [184], un feu de forêt est un phénomène se déroulant dans un espace ouvert et végétatif. Il met en jeu des mécanismes multi-étapes (transfert thermique, pyrolyse, combustion, etc...) comme nous l'avons décrit précédemment.

Le feu débute toujours au niveau de la litière (couverture morte et herbes sèches) et de la strate herbacée. Il s'amplifie ensuite au contact de la strate arbustive. La hauteur de flamme peut être trois fois supérieure à celle de la strate en combustion. Si celle-ci est abondante, les flammes acquièrent une puissance suffisante pour échauffer la cime des arbres qui peuvent alors s'enflammer. Les cimes embrasées, le feu est aspiré vers le haut par les mouvements de convection, il ne peut pas se propager de cime en cime sur de longues distances. Seules des braises tombant sur des cimes ou emportées par des rafales de vent peuvent réenflammer les litières et les strates herbacées plus lointaines. Le feu progresse ainsi par « à-coup » et a nécessairement besoin dans sa progression du relais que constitue la broussaille. Il est intéressant de noter que si le débroussaillage des forêts se faisait de façon convenable, le risque de grand feu serait ainsi limité.

De manière plus détaillée, la zone de feu peut être divisée en quatre régions (Figure 56). La première, correspond au préchauffage du combustible par la chaleur du feu avec libération de vapeur d'eau et de COV ; la seconde, plus proche du feu correspond à la production de gaz de pyrolyse et la troisième à l'oxydation des gaz de pyrolyse à l'endroit où se trouve la flamme. Enfin, la dernière partie correspond à la zone après le passage du front de flamme. Elle est caractérisée par les cendres et le brûlage des arbres à gros tronc.

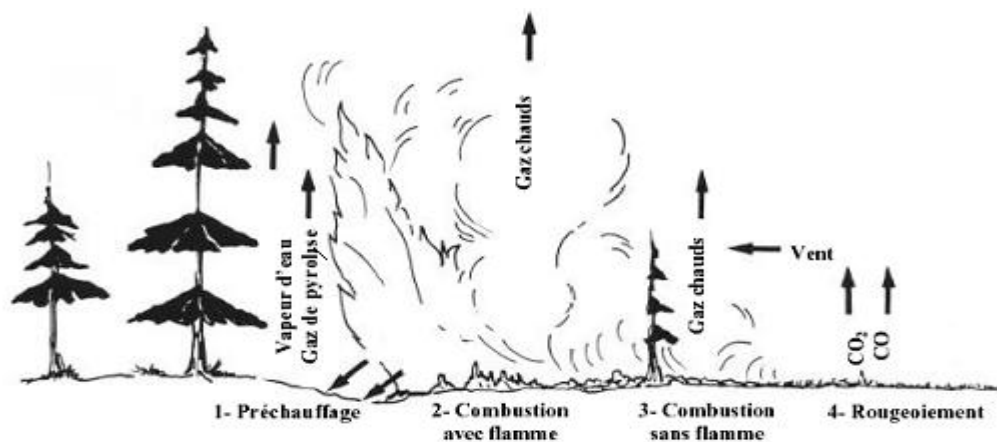


Figure 56 : Représentation des mécanismes de la propagation du feu [185].

Les conditions météorologiques jouent un rôle majeur dans le mécanisme des feux de forêt. En effet, la propagation et la puissance d'un feu peuvent être influencées par différents facteurs. Le vent est un élément protagoniste car il active la combustion (par apport du dioxygène) et il accélère la propagation (en couchant les flammes et en transportant des particules incandescentes). Dans un massif forestier, la végétation qui brûle n'est pas homogène et le vent varie en force et en direction d'autant plus que les grands feux finissent par créer leur propre vent. Le front de flamme avance de façon saccadée. Il y a alternance de phases d'accalmie, pendant lesquelles le feu progresse peu mais dessèche la végétation en avant du front de flamme et des phases d'embrasement de la végétation sèche. La sécheresse du combustible augmente l'inflammation du végétal en diminuant l'apport calorifique nécessaire à la vaporisation de l'eau.

Pour un feu montant une pente, les forces de flottabilité s'exercent dans une direction verticale qui forme un angle d'autant plus fermé avec la direction de propagation du feu que la pente est forte. De manière analogue à l'effet du vent, on pourra ainsi observer des écoulements de gaz chauds depuis le foyer vers la végétation encore imbrûlée, ceci jusqu'à une certaine distance en avant du front, augmentant avec la pente.

Plus la pente est grande, plus le rayonnement utile à la propagation du feu est important. La pente exerce une influence considérable sur la vitesse de propagation du feu.

Enfin, le type de végétation, c'est-à-dire la quantité de combustible disponible, phytovolume ou phytomasse ainsi que la proportion des composés extractibles sont des paramètres importants dans la propagation des feux de forêt et notamment pour la quantité de chaleur dégagée et la puissance du front de flamme. En effet, plus l'épaisseur ou le diamètre d'une particule est faible, plus la surface de contact avec l'air sera importante par rapport à son volume. Ce paramètre, appelé rapport surface-volume de la particule, est essentiel puisque tous les échanges entre les particules et le gaz, mécanismes essentiels de la propagation du feu, lui sont proportionnels. Les plantes à feuilles très fines et nombreuses (exemple : la bruyère) brûlent davantage que les plantes à grosses feuilles coriaces (exemple : l'arbousier). En pratique, lors du passage d'un front de flamme, ce sont principalement les feuilles, les aiguilles et les rameaux de moins de trois millimètres de diamètre qui brûlent. Les rameaux plus importants peuvent ensuite brûler plus lentement en arrière du front de feu, ils participent ainsi à la libération d'énergie thermique mais ils sont sans intérêt pour la propagation du feu.

I.2.5. Les fumées

En chimie, une réaction de combustion est dite complète lorsque les seuls produits de cette réaction sont le dioxyde de carbone et l'eau. Or, le phénomène d'incendie de feux de forêt se déroulant en atmosphère libre, les températures atteintes sont abaissées par l'humidité contenue dans le combustible qui absorbe une partie de l'énergie pour vaporiser l'eau. De plus, le vent ne peut alimenter suffisamment le feu en O₂. La réaction de combustion est incomplète, elle se traduit par la libération d'un grand nombre de substances variées. Ces substances émises sont appelées fumées.

Ces particules sont formées de centaines de composés organiques condensés sur des substrats solides tels que des cendres (résidus incombustibles) et des suies (produits carbonés dont la combustion n'a pas été complète). Leur quantité, taille et composition varient en fonction des caractéristiques du combustible, de l'intensité du front de feu et de la phase de combustion (combustion avec et sans flamme).

Le risque est grand pour les personnes exposées aux fumées, car ces dernières présentent de nombreux dangers, d'une part par leur opacité entraînant une vision à faible distance et d'autre part par leur toxicité [185].

II. La composition des combustibles forestiers

II.1. Les combustibles ligno-cellulosiques

Il existe différentes strates dans la forêt méditerranéenne que nous pouvons expliciter en trois catégories :

- ▶ des strates herbacées qui regroupent les végétaux dont les parties aériennes ne sont pas ligneuses ;
- ▶ le maquis qui constitue une strate arbustive de ligneux de moins de deux mètres de hauteur ;
- ▶ la forêt qui constitue une strate arborée ou strate des ligneux de plus de deux mètres de hauteur.

Pour qu'un incendie prenne naissance, il faut que certaines conditions soient favorables à son déclenchement telles les caractéristiques intrinsèques à la combustion et les conditions climatiques. Parmi ces conditions, les éléments essentiels sont :

- Une teneur en eau suffisamment faible ;
- Une présence en O₂ suffisante.

Amandier et coll., [186] ont publié une carte où les étages méditerranéens supérieurs et inférieurs (au sens de Dupias et coll., [187]) sont découpés en mésoméditerranéen inférieur, mésoméditerranéen moyen, mésoméditerranéen supérieur, supraméditerranéen et oroméditerranéen.

Le but de ce travail est de connaître les molécules terpéniques émises, ainsi que les molécules issues de la combustion incomplète de cinq végétaux représentatifs du couvert végétal Corse à savoir le pin laricio et le pin maritime (strate arborée), le ciste de Montpellier, la bruyère arborescente et l'arbousier (strate arbustive).

Pin laricio (*Pinus nigra* ssp laricio (Poir.) Maire var. corsicana (Loud.))

Le pin laricio est l'un des symboles de la Corse. Il appartient au groupe des pinacées dont les forêts naturelles s'étendent depuis l'Espagne jusqu'en Turquie et en Asie Mineure. Cette aire d'extension, très vaste, est morcelée en différentes régions séparées par des obstacles naturels qui ont donné naissance à des sous-espèces géographiques. Ainsi, *Pinus nigra* ssp. *Laricio* est présent en Corse et en Calabre [188]. C'est un arbre au fût droit et longuement nu, atteignant 50 mètres de hauteur, ses branches puissantes sont résinifères. Les jeunes pousses sont fortes et les aiguilles foncées, ce qui donne à l'arbre cet aspect sombre qui est à l'origine de son nom. En Corse, les forêts de pin laricio s'étendent depuis la vallée de la Tartagine jusqu'à la forêt de l'Ospedale. Son large spectre climatique de précipitations et de températures lui permet de coloniser les étages supraméditerranéen et oroméditerranéen, niches favorables à son développement [188].

Pin maritime (*Pinus pinaster* L.)

Le pin maritime est une espèce répandue aux étages méso et supraméditerranéen, sa taille est de 25 mètres en moyenne, le tronc et les branches plus basses sont nues, la cime est touffue.

C'est une espèce exigeante en lumière et en chaleur, ne supportant pas les hivers rigoureux.

Le pin maritime demande une certaine humidité et se développe bien dans les sols suffisamment profonds et sablonneux car il s'agit d'une espèce calcifuge.

Les aiguilles sont disposées par deux (15 – 25 cm), elles sont raides, épaisses et souvent contournées. On note la présence de graines (8 – 10 mm) à ailes quatre à cinq fois plus longues qu'elles [188].

Ciste (*Cistus monspeliensis* L.)

Le ciste de Montpellier appartient à la famille des cistacées et au genre *cistus* de linnae. C'est un arbrisseau rameaux variant de 0,5 à 1,5 mètres de hauteur. Il est très odorant, verdâtre, dressé, à rameaux, à pédoncules et calices velus ; visqueux et à écorces brunes. Il est très abondant en Corse, on le trouve à basse et moyenne altitude, c'est-à-dire dans la zone mésoméditerranéenne inférieure [189-190] où il pousse sur des terrains siliceux [191]. La floraison s'étale de mai à juin. Le passage répété du feu dans les cistaies conduit à une dominance de plus en plus prononcée de cette espèce. Ceci étant dû au fait, que c'est une plante pyrophyte, c'est-à-dire, que ses graines sont incombustibles et germent rapidement après le feu [192].

Bruyère (*Erica arborea* L.)

Cet arbuste de la famille des éricacées peut atteindre jusqu'à six mètres de hauteur. Il est en floraison du mois de mars à mai où il présente des petites fleurs blanches. Les rameaux sont composés de feuilles persistantes en aiguilles disposées par 3-4 autour de la tige, à un même niveau. La bruyère affectionne les sols xérophiles et siliceux [192]. C'est un arbuste facilement inflammable. Il se situe dans la zone mésoméditerranéenne moyenne.

Arbousier (*Arbutus unedo* L.)

Cet arbre pousse dans l'étage mésoméditerranéen moyen, il peut atteindre de deux à quatre mètres de hauteur. Il occupe une place importante dans le sous-bois de la forêt et il pousse sur des sols siliceux. Il présente des feuilles vertes, persistantes de sept à dix centimètres de long. Son tronc est court et ses branches sont sinueuses et ascendantes.

L'arbousier fait apparaître de novembre à janvier lors de sa floraison des fleurs blanches regroupées en panicule de quatre à cinq centimètres. Il offre des fruits comestibles appelés arbouses, sphériques, jaunes puis rouges à maturité [193].

Toutes les formes de végétation brûlent, mais la vitesse de la propagation et l'intensité de la flamme varient de façon considérable en fonction de la structure de la végétation et des espèces végétales qui la constituent. Le CEREN [181] et Cancellieri [183] ont donné l'ordre d'inflammabilité de ces espèces : Bruyère arborescente > Pin maritime > Arbousier > Ciste de Montpellier.

II.2. La constitution des combustibles forestiers

La végétation se compose de matière organique. Malgré la grande diversité des espèces, les variations climatiques et pédologiques, il est admis que les proportions en composants principaux sont relativement constantes [194-195]. Généralement, ils sont constitués de carbone, d'hydrogène et d'oxygène [196-198]. Bryam [196] donne la formule $C_6H_9O_4$, représentant le matériel végétal. Ces éléments se combinent entre eux pour former les principaux constituants de la matière organique. On peut classer les constituants en quatre classes de famille chimique à savoir :

- ▶ Des hydrates de carbone représentant 60 à 80 % du végétal, il s'agit de la cellulose et des hémicelluloses ;
- ▶ Des substances phénoliques (15 à 35 %), comprenant la lignine, les tanins, etc ... ;
- ▶ Des résines, regroupant les constituants volatils, les esters des acides gras du glycérol ou des stérols ;
- ▶ Des minéraux qui sont en proportion plus ou moins importante suivant le sol et les espèces, et allant de 0,5 à 5 %.

Il s'agit donc principalement d'un arrangement de cellulose (40 à 50 %), d'hémicellulose (15 à 25 %) et de lignine (20 à 30 %). On emploie donc le terme de combustibles ligno-cellulosiques dans le cadre des études concernant les feux de forêts [183, 199-200]. Nous détaillons ci-dessous la composition des biopolymères.

La cellulose

La cellulose est un biopolymère de formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n H_2O$, avec n compris entre 200 et 3000. Sa masse moléculaire est comprise entre 80 et 150 $kg \cdot mol^{-1}$. C'est la substance la plus abondante dans la nature. Elle se situe dans la membrane cytoplasmique des cellules. Elle assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux.

Son motif répétitif est un homo-polysaccharide composé de molécules de β -D-glucopyranose liées entre elles par la liaison glycosidique β (1-4). La figure 57 représente la structure de la cellulose [201]. Sa chaleur de combustion est d'environ $7,0 \text{ kJ} \cdot g^{-1}$.

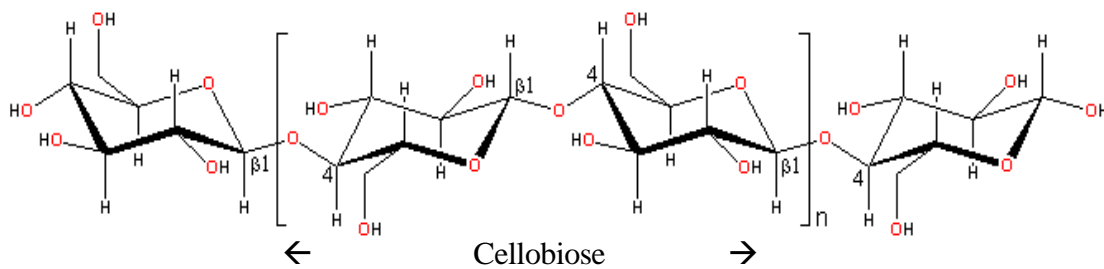


Figure 57 : Structure de la cellulose [201].

Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des hydrates de carbone de la famille des polysaccharides avec une longueur de chaîne plus courte que celle de la cellulose, mais à la différence qu'en plus du monomère $C_6H_{10}O_5$, on trouve le motif $C_5H_8O_4$ dont les isomères en pentose les plus présents sont le xylose, le mannose et le galactose. Les hémicelluloses les plus étudiées sont les mannanes, les galactanes, les xylanes et les galactogluconannes [183] (figure 58).

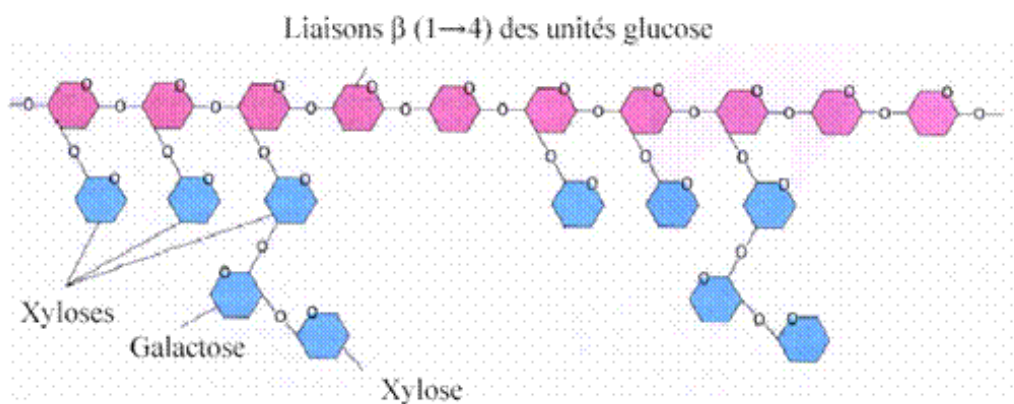


Figure 58 : Structure de l'hémicellulose [183].

Les hémicelluloses sont liées à la cellulose par des liaisons hydrogène situées à la surface des microfibrilles qui conduisent à la formation d'un réseau sur la paroi des cellules végétales [202-203]. La distinction entre la cellulose et l'hémicellulose est sans importance pour l'étude de la combustion. En effet, le processus de dégradation thermique est identique. La chaleur de combustion de l'hémicellulose est d'environ $9,5 \text{ kJ.g}^{-1}$ [183, 204].

La lignine

La lignine est un polymère tridimensionnel riche en unité méthoxyle et phénolique. Différentes formes de lignines existent avec des masses moléculaires variant de 400 à 960 (figure 59). La lignine est le composé qui confère aux végétaux leur rigidité en remplissant l'espace intercellulaire des combustibles ligno-cellulosiques. La combustion de la lignine se traduit principalement par incandescence plutôt que par une flamme. Par conséquent, la chaleur libérée par la combustion du combustible contribue très peu à la propagation du feu [205-206]. Sa chaleur de combustion est d'environ $16,0 \text{ kJ.g}^{-1}$ [183].

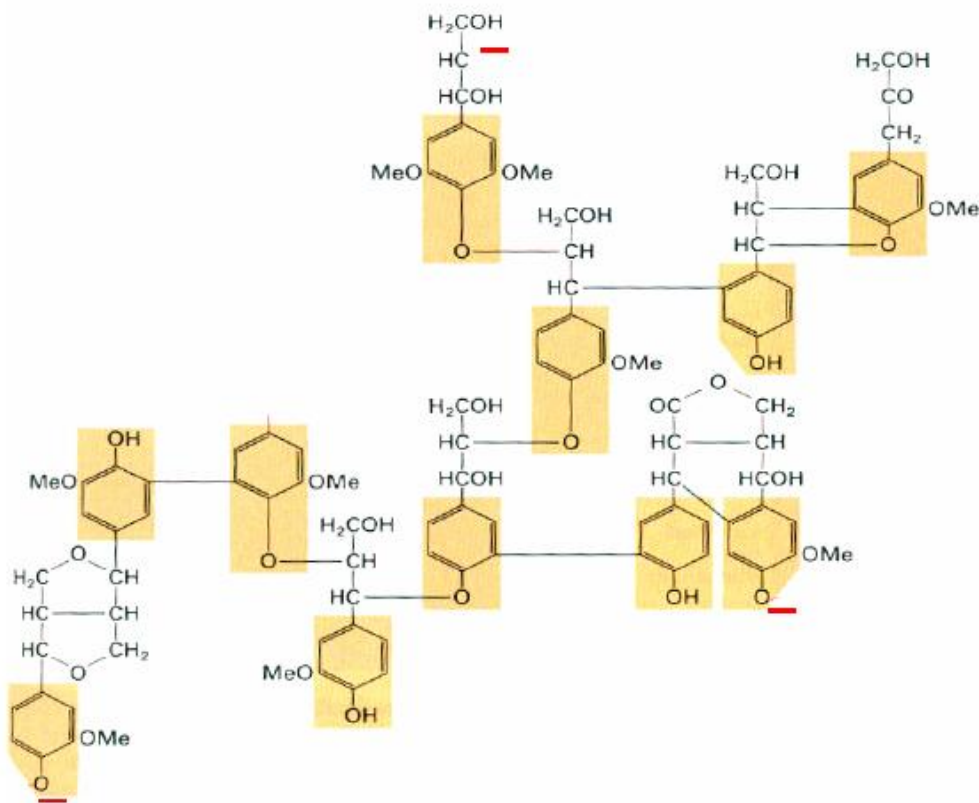


Figure 59 : Structure de la lignine [183].

Les différences observées dans l'inflammabilité entre espèces sont dues aux diverses quantités de ces composés. Les minéraux jouent un rôle important en catalysant les réactions de combustion.

Le tableau XXIV présente la composition en constituants principaux des différents végétaux étudiés ainsi que la perte en masse (Δm) et la proportion des cendres.

Tableau XXIV. Caractéristiques des végétaux [183]

	ΔH (kJ.g ⁻¹)	Δm (%)	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Extractibles (%)	Cendres (%)
Pin maritime	13,0	98,0	26,3	20,4	35,1	16,2	2,0
Ciste	12,9	93,5	16,6	17,7	41,4	17,8	6,5
Arbousier	10,5	95,8	15,1	29,0	35,3	16,4	4,2
Bruyère	10,4	95,3	23,2	10,4	37,1	24,6	4,7

Hormis ces trois constituants, d'autres composés sont présents dans les végétaux en plus faible quantité, tels les polymères, les oligomères et les monomères. On peut citer deux catégories de composés ayant un rôle important sur le comportement du feu :

- Les molécules terpéniques contenues dans les feuilles et les brindilles. Il s'agit d'une famille de molécules oligomères de l'isoprène dont l' α -pinène est le composé le plus abondant dans les combustibles forestiers [207-208].

- Les résines qui sont constituées de graisses, d'acides gras, d'alcools gras, etc... Ces composés ont une chaleur de combustion importante. Ils sont dégazés tôt dans le processus de pyrolyse.

Lorsqu'un végétal est soumis à une source de chaleur, sa dégradation thermique se produit en quatre étapes dépendant de la température :

- Entre la température ambiante et jusqu'à 200°C, le végétal se déshydrate (environ 40 % à 50 % de la masse du végétal) et libère des composés dit volatils (terpènes, acides, aldéhydes etc...). Ils sont émis avant la pyrolyse c'est-à-dire sans dégradation du végétal. Les réactions sont endothermiques.

► Entre 200 et 280°C, la dégradation de l'hémicellulose conduit à la formation de matière volatile et de gaz (monoxyde et dioxyde de carbone). Le CO₂ augmente linéairement avec la température. On obtient la déshydratation de la cellulose et, environ 35 % de la perte en masse du combustible se fait avant 280°C.

La phase exothermique qui a lieu à 280°C élève rapidement la température jusqu'à 320°C. L'émission des composés précédemment cités se poursuit, elle est accompagnée de dégagement d'hydrocarbures de faible masse moléculaire (méthane, éthane, éthylène, etc...).

► Entre 240 et 360°C, la dégradation de la déshydrocellulose amène la formation des produits précédemment cités avec des rendements en matière volatile et en charbon équivalent.

► Entre 280 et 500°C, la dégradation de la lignine implique une quantité de charbon élevée (50 à 55 %). Au delà, lorsque la température de surface du combustible atteint 500 à 600°C, la quantité de O₂ n'est pas diminuée à la surface par le noir de carbone. La phase de combustion s'installe, elle est caractérisée par la couleur rouge du noir de carbone. La réaction de combustion résultante se traduit par la simple réaction de la combustion du CO en CO₂.

Il faut préciser par ailleurs qu'un certain nombre de réactions secondaires se produisent. Elles augmentent la diversité des produits obtenus et rendent plus complexe la compréhension des mécanismes de la pyrolyse (réaction et recombinaison des produits formés : polymérisation, déshydratation, cracking, etc...) [173].

De nombreuses études sur la dégradation de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine ont été réalisées. Les gaz de dégradation issus de la cellulose et de l'hémicellulose se composent de plus de 100 composés dérivés de polysaccharides [209]. Pour ce qui est de la lignine, les analyses ont mis en évidence 80 composés constitués notamment par des hydrocarbures et des composés phénoliques [210]. Tous ces composés participent à la combustion et à la propagation du feu.

III. Les procédés d'obtention et les méthodes d'analyses des COV

Il n'existe pas de définition spécifique au terme COV. D'une manière générale, les COV sont des substances organiques passant facilement à l'état gazeux et contenant au moins un atome de carbone. La plupart des définitions caractérisant les COV reposent sur leurs propriétés physiques et chimiques : le point d'ébullition, l'équilibre gaz / liquide ou la tension de vapeur.

Aux Etats-Unis, la définition des COV est liée aux molécules organiques qui contribuent à la création de l'ozone photochimique. La propriété qui est généralement prise en compte est la pression de vapeur saturante. Les composés organiques ayant une pression de vapeur saturante au-dessus de 13,3 Pa à 25°C (ASTM test méthode D3960-90) [211] sont qualifiés de COV. En Europe, la directive 1999/13/CE du Conseil du 11 mars 1999, définit les COV comme des produits chimiques organiques dont la pression de vapeur saturante est supérieure à 10 Pa à 20°C. Les divergences qui existent au niveau de la définition des COV rendent difficile l'élaboration d'une liste exhaustive de ces composés.

III.1. Les procédés d'obtention

Il existe deux types de techniques d'échantillonnage à savoir les techniques de capture et les techniques de concentration, le choix de l'une ou l'autre va dépendre de la matrice et de la méthode analytique [212].

III.1.1. Les techniques de capture

Le prélèvement d'air se fait à partir de sacs flexibles inertes (sac en Teldar ou en Téflon), de canister ou de bombe de verre. Le principal avantage de ces systèmes est qu'une grande quantité d'échantillon peut être capturée puis analysée ultérieurement. Nous pouvons multiplier les analyses mais cela nécessite une grande concentration des composés dans l'air pour leur détection [213].

III.1.2. Les techniques de concentration

Elles permettent de faire une préconcentration des analytes sans pollution et de plus, augmenter la concentration des molécules sans modifier leur concentration relative. Il existe trois modes de prélèvement.

III.1.2.1. L'espace de tête

Cette méthode d'échantillonnage permet la détermination des constituants volatils d'un liquide ou d'un solide [214-216]. Il existe deux types d'espace de tête :

► l'espace de tête statique (HS-S)

Les applications courantes impliquent la détermination de monomères résiduels dans les matières plastiques ainsi que les substances aromatiques contenues dans le matériel végétal. Cette méthode est simple mais la sensibilité qui en résulte est limitée, son utilisation est donc focalisée en des milieux riches en COV [215].

► l'espace de tête dynamique ou « Purge and Trap » (HS-d)

La technique de l'espace de tête dynamique consiste à libérer la totalité des COV présents dans un échantillon en retirant de façon continue la phase gazeuse du système. Ce procédé permet d'augmenter la sensibilité de l'analyse [214-215].

III.1.2.2. La Micro Extraction en Phase Solide (MEPS)

Il s'agit d'une technique d'adsorption - désorption permettant la préconcentration des COV avant leur analyse proprement dite par les techniques conventionnelles d'identification. Il existe différents polymères permettant l'adsorption de molécules suivant leur polarité [217-218] (*cf. chap.I, II.4.*).

III.1.2.3. Les adsorbants

Les adsorbants sont des matériaux poreux à la surface desquels les molécules peuvent facilement être piégées. Il existe une grande variété de matériaux adsorbants (exemple : le carbone graphite, le charbon actif, les tamis moléculaires carbonés, les polymères poreux, etc...) permettant l'adsorption sélective de certaines classes de familles de COV suivant leur nature (polarité, taille, volatilité) [219-220].

Les molécules ainsi piégées seront désorbées thermiquement et envoyées vers l'analyseur via un gaz vecteur inerte.

III.2. L'analyse des COV

III.2.1. La séparation

Elle a pour but de différencier les différents COV d'un mélange. La technique de séparation communément utilisée est la chromatographie en phase gazeuse (CPG). Elle permet la séparation de mélange complexe par une suite continue d'équilibre s'établissant entre la phase mobile gazeuse et la phase stationnaire de la colonne chromatographique.

III.2.2. La détection

La séparation est suivie d'une détection permettant l'identification de la molécule ainsi que d'une éventuelle quantification des molécules identifiées.

Parmi les différents détecteurs, nous pouvons citer le détecteur à ionisation de flamme (FID), le détecteur à conductivité thermique (DCT), le détecteur électrochimique (DE), le détecteur à photométrie de flamme (DPF) et le détecteur à spectrométrie de masse (SM) [221].

Il existe néanmoins d'autres méthodes d'identification qui ne permettent pas une analyse structurale approfondie. Elles ne sont applicables que pour des familles connues de COV. Parmi elles, nous pouvons citer les méthodes spectroscopiques basées sur l'absorption par certaines molécules d'un rayonnement visible ou infrarouge aux longueurs d'ondes précises [222-224], les méthodes électrochimiques (conductimètre électrique, titration potentiométrique, électrodes à ion-spécifique, etc...) [225-227].

III.3. Le couplage DTA/CPG/SM

Au laboratoire de l'Équipe Feux de forêt, nous nous sommes proposé d'analyser les composés émis naturellement par la plante sans dégradation du végétal (COVb) ainsi que les fumées (COV, SCOV, HPA, etc...) issues de la combustion incomplète des végétaux. Pour cela, nous avons opté pour l'acquisition d'un désorbeur thermique automatique (DTA) couplé à un chromatographe en phase gazeuse associé à un détecteur à spectrométrie de masse (CPG/SM).

Il existe de nombreuses méthodes de prélèvement d'air, le choix de la technique d'échantillonnage est principalement régi par l'objectif de l'analyse. Le prélèvement d'air suivi de l'analyse en laboratoire au moyen du DTA/CPG/SM se fait selon deux modes de prélèvement :

- Prélèvement actif :
 - Pompage sur des tubes adsorbants (exemple : tube Tenax TA)
 - Prélèvement au moyen de sacs (Teldar ou Téflon) ou de canister
 - Pompage par le système « online » du DTA
- Prélèvement passif :
 - Tubes adsorbants munis de membrane semi-perméable.

III.3.1. Prélèvement

Nous allons détailler les différents moyens de prélèvement préalablement cités.

III.3.1.1. Les adsorbants

Il existe trois types d'adsorbants :

— Les supports à base de charbon actif et les adsorbants carbonés. Ils sont préconisés pour l'analyse de molécules de petites tailles.

Ce sont des supports hydrophobes qui présentent une grande surface spécifique ainsi qu'une forte stabilité thermique.

— Les adsorbants inorganiques sont intéressants pour l'adsorption de différentes classes de familles chimiques et en particulier pour les composés polaires. Du fait de cette affinité, ils sont hydrophiles. Les adsorbants inorganiques regroupent l'alumine, les silices, les tamis moléculaires et les supports en diatomite.

— Les polymères organiques regroupent les Chromosorb série 100 (polymère à base de styrène et de divinylbenzène), les Poraks, les Hayesep (polymère de divinylbenzène) et les Tenax (GC, GR et TA). Ces supports sont relativement inertes et moins polaires que les adsorbants inorganiques.

Ils présentent donc un caractère hydrophobe prononcé mais leur stabilité thermique est faible. Ils ont une grande surface spécifique. Parmi eux, les Tenax sont les polymères les plus utilisés pour l'analyse de l'air car ils possèdent la meilleure stabilité thermique (environ 350°C). Ils sont hydrophobes et ils permettent une performance de piégeage élevée pour une large gamme de composés. Nous avons choisi de retenir le Tenax TA. C'est un polymère d'oxyde de 2,6-diphényle permettant l'adsorption de molécules organiques volatiles et semi-volatiles dans un mélange d'air pouvant contenir une grande quantité d'eau. La figure 60 montre un tube adsorbant.

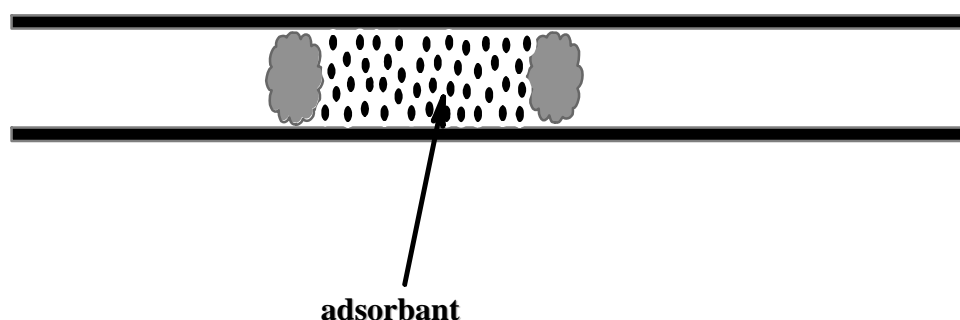


Figure 60 : Tube adsorbant pour l'analyse par DTA.

III.3.1.2. Les sacs Tedlar ou Téflon

Les sacs en Tedlar ou en Téflon permettent le prélèvement d'une quantité d'air. Il existe différents volumes de prélèvement. Le prélèvement s'effectue avec une pompe aspirante à débit variable. Le sac est inerte, non poreux et jetable. Le prélèvement doit être placé à l'abri de la lumière et l'analyse doit être faite le plus rapidement possible.

III.3.1.3. Les canisters

Il s'agit de bonbonnes en acier passivées d'un volume de un à six litres. Les canisters sont mis sous vide juste avant la capture. L'air est prélevé par aspiration naturelle à travers un capillaire permettant le contrôle du débit. L'avantage de ce mode de prélèvement est sa réutilisation. Le point délicat est qu'il faut effectuer le prélèvement depuis le canister par pompage sans qu'il puisse y avoir de fuite.

III.3.1.4. Le système « online » du DTA

On peut effectuer l'analyse d'une quantité d'air situé aux alentours du désorbeur via une pompe aspirante au travers du « cold trap » (piège à froid) (figure 61).

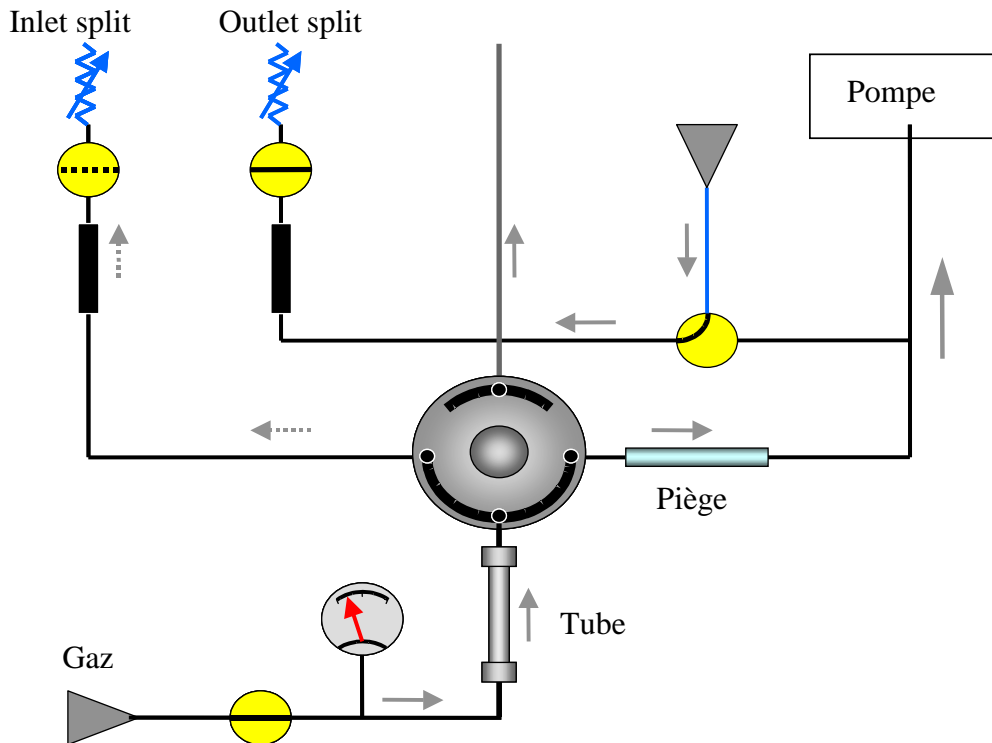


Figure 61 : Système « online » du DTA.

Pour les prélèvements actifs, la concentration massique C est calculée en faisant le rapport de la masse m totale analysée par le volume V d'air prélevé.

III.3.1.5. Le prélèvement passif

Il est peu utilisé en France. Il est généralement réalisé sur de longues périodes. La durée d'exposition ainsi que la température sont prises en compte pour la détermination des concentrations des analytes. Le paramètre principal du tube à diffusion passive (figure 62) est sa vitesse qui représente la quantité de matière adsorbée en fonction du temps [228].

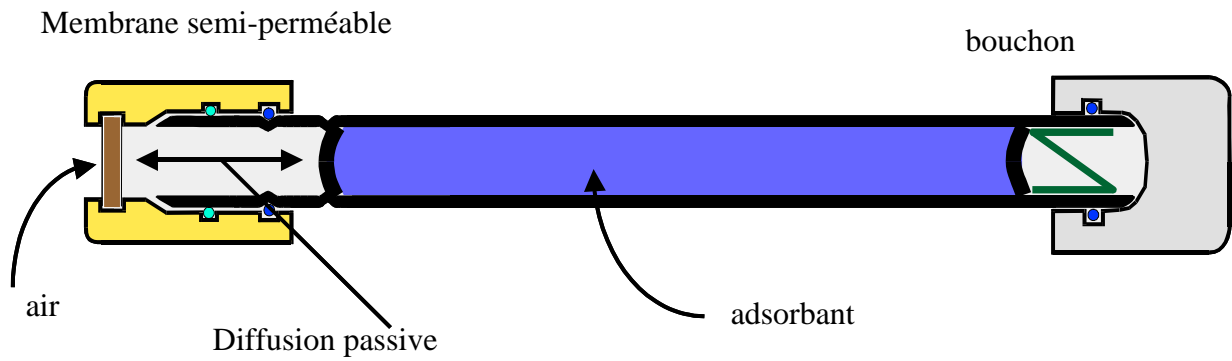


Figure 62 : Dispositif d'un tube à diffusion passive.

Le calcul de la concentration est donné par la relation de la première loi de Fick.

$$C_x = \frac{C \cdot U \cdot t}{Z} \quad \{2\}$$

$$\text{et } U = \frac{60 \times D \times A}{Z} \quad \{3\}$$

avec :

[C] : Concentration réelle du composé ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)

C_x : Concentration du composé X (ng)

U : Volume aspiré ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$)

t : Temps d'adsorption sur le tube à diffusion passive (min)

D : Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

A : Aire de la section du tube adsorbant ($0,2 \text{ cm}^2$)

Z : Longueur de la membrane semi-perméable (1,5 cm)

III.3.2. Principe du DTA

Le DTA (Perkin Elmer DTA 400) permet, après une première étape d'échantillonnage, l'analyse des molécules ainsi piégées. Le principe du désorbeur thermique automatique est une désorption à deux étages.

La première étape (figure 63) consiste à désorber les molécules piégées par les différents modes de prélèvement. Si les molécules ont été fixées sur des tubes adsorbants alors, on chauffe celui-ci au moyen d'un four thermique afin de permettre la libération des molécules. Le tube est en permanence balayé par un gaz vecteur inerte (He) qui transporte les substances vers le « cold trap » rempli de phase adsorbante refroidie par effet Peltier. Ce piège permet de cryofocaliser les substances.

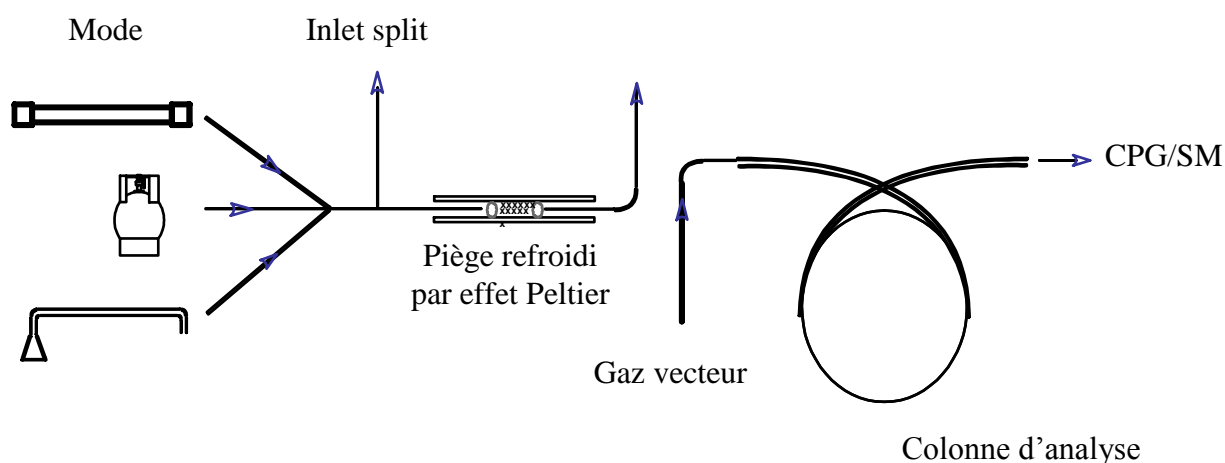


Figure 63 : Désorbeur thermique automatique, 1^{er} étage.

La deuxième étape (figure 64) consiste à chauffer rapidement le cryopiège qui est balayé par l'hélium, afin de désorber les molécules. Le gaz vecteur transporte les molécules ainsi libérées en tête de colonne du CPG/SM via une ligne de transfert chauffée.

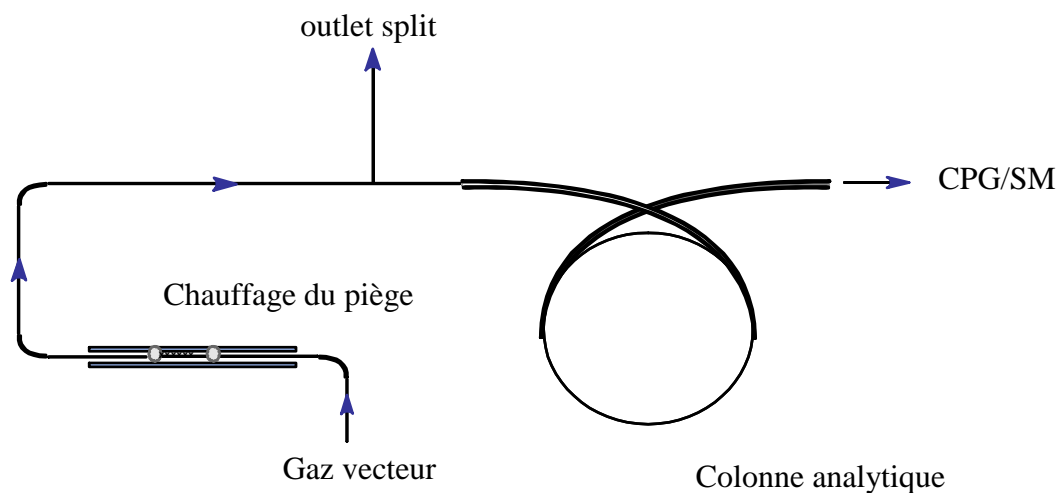


Figure 64 : Désorbeur thermique automatique, 2ème étage.

Ce système à deux étages confère une bonne résolution des chromatogrammes (pics fins) et limite donc les phénomènes de coélutions rencontrées lors d'une désorption classique. L'analyse des substances volatiles émises par la plante ainsi que des fumées a été faite au moyen du couplage DTA/CPG/SM.

CHAPITRE VII.

EMBRASEMENT GENERALISE ECLAIR (EGE)

I. Généralités

Pendant la période estivale, les plantes sont tellement sèches qu'elles ne contiennent pratiquement plus d'eau. La végétation s'enflamme alors facilement. L'incendie conserve toute sa puissance et avance plus vite. Sa progression est facilitée par les gaz inflammables libérés par la végétation. Lors des feux de forêt, il peut se produire dans certains cas un embrasement généralisé éclair (EGE), dû à l'accumulation d'une poche de gaz. On peut ainsi voir, plus de cinq hectares s'embraser instantanément. Si un vent fort pousse le feu rapidement, il dissipe également les poches de gaz et empêche un EGE. On a donc paradoxalement des feux qui progressent très rapidement malgré un vent modéré (de l'ordre de 30 km.h^{-1}).

Lors d'un EGE, la vitesse du front de flamme est de l'ordre de 5 à 40 m.s^{-1} , la température s'élève à 1500°C voire 2000°C . La combustion consomme typiquement une dizaine de millions de mètres cubes d'air. Les gaz chauds libérés créent un vent ascendant extrêmement puissant qui peut même déboucher sur une dépression locale. Les EGE apparaissent en talweg, en crêtes ou sur des plateaux.

Il n'y a pas vraiment de signes annonciateurs si ce n'est une vision trouble, des sons assourdis et des difficultés respiratoires. Les anglais désignent ce phénomène sous le terme de « flammes ascendantes » (*updraft*) ou de « tempête de feu » (*firestorm*).

Dans le cas d'une région chaude, comme par exemple en forêt méditerranéenne, le phénomène est aggravé par le mécanisme suivant : pour se protéger de la chaleur, une partie de l'eau du sol est évaporée par les plantes (par les feuilles : évapotranspiration). En cas de sécheresse, cette évapotranspiration est complétée par la vaporisation de composés organiques volatils biogénique (COVb). Ces molécules sont inflammables, et à des teneurs suffisamment élevées (de l'ordre de 1 % volumique dans l'air), elles peuvent s'enflammer [229]. À l'approche d'un feu, la température s'élève et les plantes, pour combattre cette élévation de température, émettent encore plus de COVb. Le relief a une influence complexe. Un relief fermé, confiné (du type vallon, lit de rivière à sec) augmente l'échauffement et donc l'émission de COVb. Les autres conditions favorisant l'apparition d'EGE sont une température de l'air importante, de l'ordre de 35°C à l'ombre (hors incendie), une humidité inférieure à 30 % (qui augmente le stress hydrique des plantes, donc favorise l'émission de COVb, l'évapotranspiration n'étant plus suffisante) et un vent moyen ou faible. Cependant, les paramètres précités ne sont pas constants, et les cas analysés ne permettent pas de lister des facteurs objectifs de prédictibilité [230]. De ce fait, il nous est apparu intéressant d'apporter quelques débuts d'explications sur un tel phénomène en analysant les COVb émis par cinq végétaux représentatifs du couvert végétal Corse et de donner les limites inférieures d'inflammabilités des différents volatils.

II. Principaux types de EGE rencontrés en feux de forêts

Il existe plusieurs scénarii d'embrassement généralisé éclair dans le cas des feux de forêt. Ceux-ci dépendent de la zone géographique (type de relief), du type de végétation (basse ou haute et touffue), de l'absence ou de la présence de vent, de l'hygrométrie et de la sécheresse sévère (période estivale). Ces différents scénarii sont des retours d'expériences observés lors de feux de forêt [231-232].

II.1. Le fond de vallon

Il existe deux cas de figures produisant un EGE lorsque le feu est situé proche d'un fond de vallon.

► Au niveau d'un lit de rivière :

Le feu est sur une pente descendante ne subissant aucun vent, se dirigeant vers le fond de vallon où est situé un lit de rivière encombré de combustible. La chaleur dégagée par le front de flamme chauffe la masse de combustible située dans le creux et, à une température suffisante provoque un EGE.

► Accumulation des COVb dans un fond de vallon :

Les gaz issus des végétaux en amont du feu s'accumulent dans un fond de vallon et au contact d'une flamme, le mélange explose (EGE). Le phénomène est rencontré en présence de vent faible ou dans des zones géographiques abritées de vent. L'accumulation de ces COVb dans le fond de vallon entraîne une diminution de la concentration en oxygène et, si la concentration en COVb est comprise entre la LII (limite inférieure d'inflammabilité) et la LSI (limite supérieure d'inflammabilité) alors l'EGE est probable.

II.2. La bulle thermique

La bulle thermique a été observée sur des sites géographiques différents mais reste tributaire du terrain rencontré. La formation de cette bulle peut avoir lieu dans un fond de vallon riche en combustible constituant par sa forme une zone de torréfaction confinée. Elle peut être encerclée par une zone rocheuse, par une zone plate ou en légère cuvette sans vue vers le bas ou par une ligne de crête en amont avec un col provoquant l'amorçage d'une aspiration. Dans ce cas de figure, le feu se propage en montée et il est attiré par un passage naturel. La chaleur du feu provoque la pyrolyse du combustible et il se forme une zone de gaz très chaude.

Ces gaz grossissent et par dilatation s'allègent. La zone de gaz prend une forme arrondie et subit l'orientation du vent. Comme la température des gaz est importante, ils ne se mélangent pas à l'air ambiant. La bulle de gaz va se déplacer dans la zone de torréfaction aléatoirement. Elle est une source de rayonnement infrarouge importante et se déplace à la vitesse de la lumière.

II.3. Le tapis de feu

Le front de flamme est situé sur un versant ascendant qui se divise de part et d'autre d'un talweg formant une zone de torréfaction. Dans cette zone, les végétaux sont soumis à la chaleur entraînant la libération des COVb, cette masse gazeuse est confinée dans le fond de vallon. La mise en ignition du tapis de feu est due à un appel d'air impliquant un EGE.

II.4. La propagation de versant à versant

Dans un vallon encaissé avec un type de végétation défini (basse : garrigue ou maquis), le feu descend lentement sur un versant à contrevent.

Le versant opposé est soumis à une irradiation croissante due au front de flamme et le combustible situé sur ce côté libère des COVb pour faire face à ce stress. Les composés libérés forment une épaisse couche de gaz inflammable qui entre en ignition. Le feu submerge ce versant en explosant.

II.5. Cas d'un EGE dû à une couche d'air froid

Le feu se propage et la combustion des végétaux entraîne des fumées, des gaz de combustion ainsi qu'une augmentation de la température des gaz à proximité du feu.

Au-dessus de ces gaz chauds, il y a une couche d'air plus froide apportée par un vent fort qui confine les gaz chauds en une zone de torréfaction importante. Dans ce cas de figure, on a, soit un EGE qui entraîne la destruction totale du combustible disponible au fond du vallon, soit une explosion de fumées.

II.6. Exemple de scénario observé : le cas de Palasca (Corse, 17.09.2000)

Le 17 septembre 2000 à 6 h 57, un feu est signalé sur la commune de Palasca en Haute-Corse. La zone est classée risque maximum dû aux faibles réserves en eau, les plus basses mesurées pour une mi-septembre. La topographie correspond à un relief collinaire et se trouve en bord de mer (figure 65). La végétation est composée de maquis de repousse (principalement du ciste) car cet endroit a été souvent ravagé par les flammes [233].



Figure 65 : Départ du feu Palasca [233].

La zone sinistrée est non peuplée et le seul point sensible à défendre est un pylône de relais de communication téléphonique.

Le feu apparaît banal et de faible importance, à 7h30 (soit 33 minutes après le signalement) les pompiers souhaitent canaliser le feu sur son flanc droit au delà du talweg. A 8H15 une déflagration se produit, le phénomène se traduit par une inflammation subite d'une grande surface de végétation (environ 6 hectares) et par une vitesse estimée à 5m.s^{-1} (figure 66).

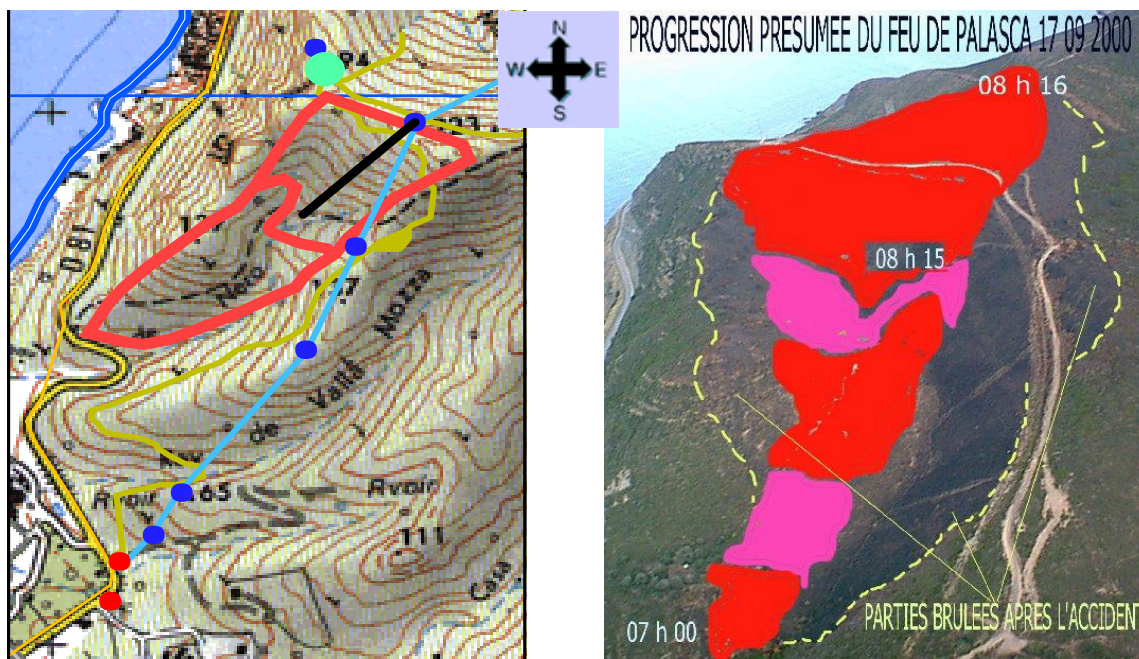


Figure 66 : Surface brûlée pendant l'EGE [233].

Le feu a dévasté en moins de cinquante secondes une surface de 5,74 hectares de maquis. En plus, du bilan écologique va s'ajouter un bilan humain important avec la perte de cinq hommes surpris par l'ampleur et la violence du phénomène ainsi que de cinq brûlés très graves et de cinq brûlés légers. Après une progression rapide, la propagation devient « normale » et l'intensité du feu diminue progressivement. Ce feu rappelle un feu d'hydrocarbures par sa phase d'inflammation, par sa vitesse de propagation, par sa hauteur de flamme homogène ainsi que par son aspect de surface en feu. La figure 67 montre des photographies de la propagation du feu pendant le phénomène.



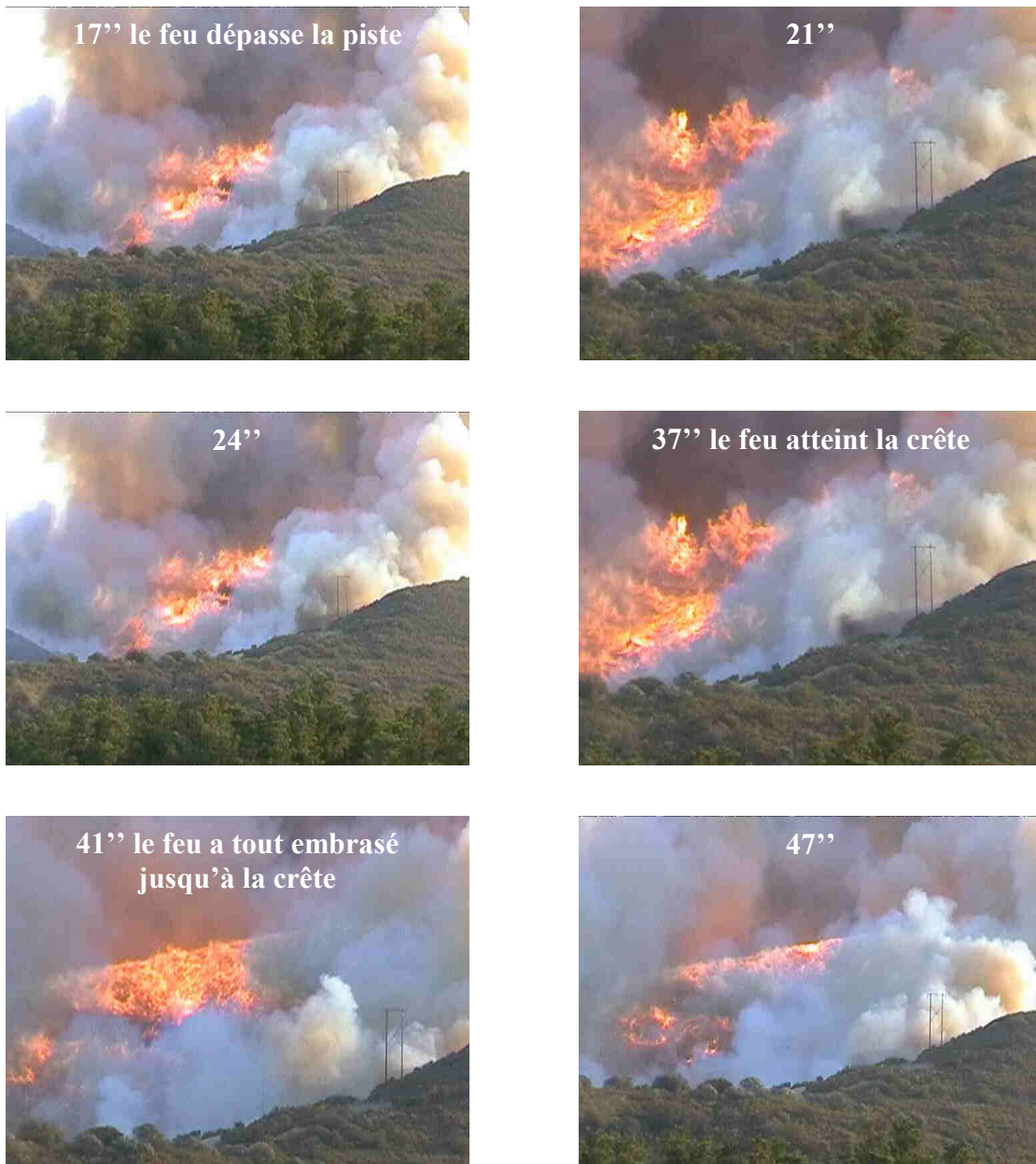


Figure 67 : Photographies du phénomène d'EGE à Palasca [233].

II.7. Récapitulatif des accidents survenus en France.

On recense actuellement neuf cas d'EGE en France dont la liste est décrite ci-dessous. Des accidents similaires se sont produits aux États-Unis et en Australie [230, 234]. Sur la figure 68 sont schématisés les paramètres observés lors d'une EGE.

- Sainte Maxime en 1982 : 2 brûlés graves, inflammation d'un fond de vallon ;
- Grimaud en 1985 : 1 mort, inflammation brutale d'une pente raide située à 90° de l'axe supposé du feu ;
- Les Pennes Mirabeaux en 1989 : 1 mort et 1 blessé grave, inflammation brutale d'un flanc opposé au feu ;
- Cabasson en 1990 : 4 morts et 2 blessés, inflammation brutale d'un talweg situé sur le front droit du feu ;
- Lançon de Provence en 1995 : 2 morts et 4 brûlés, inflammation brutale d'une pente située dans l'axe du feu ;
- Cornillon-Confoux en 2000 : 2 morts, inflammation brutale d'un talweg situé sur le flanc gauche du feu ;
- Palasca en 2000 : 2 morts et 10 brûlés, inflammation brutale d'un flanc opposé au feu ;
- Lambesc en 2003 : 1 mort et 1 brûlé, inflammation d'un fond de vallon;
- Cogolin en 2003 : 3 morts, inflammation brutale d'un talweg.

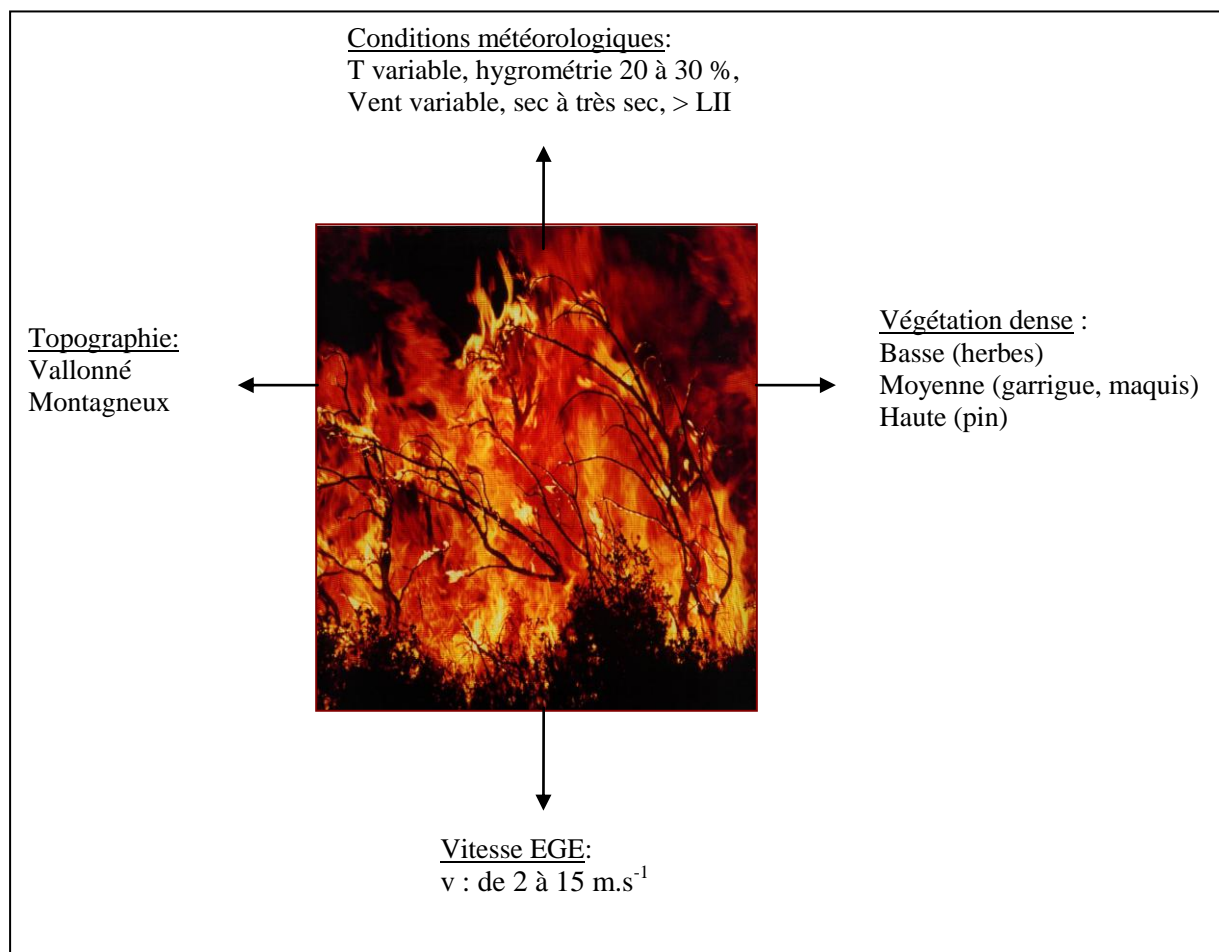


Figure 68 : Récapitulatif des paramètres observés sur les lieux d'un EGE.

Il nous est apparu, au vu des observations physiques et du nombre de cas recensés, d'apporter une approche chimique sur la nature des composés émis par la végétation.

II.8. Etat des connaissances

Il existe actuellement peu d'études et peu de laboratoire travaillant sur la problématique de l'embrasement généralisé éclair. On peut citer le CEREN et l'IMEP en France et à moindre mesure le laboratoire de l'équipe Feux de l'Université de Corse. Plusieurs questions restent pour le moment en suspend en ce qui concerne les EGE. Le rôle des composés organiques volatils biogénique émis par la végétation n'est en effet pas clairement précisé.

Les gaz provoquant les EGE n'ont pas été formellement définis : l'EGE est-il seulement dû aux molécules terpéniques ou à leur mélange avec les fumées ?

Enfin la nature de l'EGE n'est pas déterminée. Les quelques études françaises portent sur le romarin [179]. Elles montrent l'émission des terpènes en fonction de la température avec une température critique vers 175°C (correspondant au maximum d'émission) ainsi que les facteurs influençant l'émission de ces molécules.

D'après les chercheurs américains, Butler et coll., [235] le comportement du feu dans certains cas est dit explosif mais ce terme a purement une signification descriptive. Ces auteurs décrivent le phénomène d'EGE comme étant une transition d'un feu de faible intensité avec une propagation lente vers un feu de propagation plus rapide et d'intensité élevée. De plus, Butler et coll., [235] insistent sur le fait, que ces molécules volatiles émises par les végétaux par rayonnement et par convection dues au front de flamme, brûlent et assurent la propagation classique du feu. Ces gaz ne forment pas une concentration suffisante pour engendrer une explosion.

Selon Albini [236] lorsqu'un feu de forêt se dirige vers le haut ou vers le bas d'une pente, la flamme peut se coucher et chauffer le combustible en avant du front sur une distance courte et elle ne peut être entretenue trop longtemps. En effet, le taux global de génération de la chaleur par la combustion rend les forces de la pesanteur et du vent négligeables ce qui implique que la flamme redevient droite au dessus du combustible et réduit ainsi le taux de transfert thermique du combustible imbrûlé. Ce comportement du feu anormal est peut être saisi comme de petites explosions.

Actuellement, il existe très peu de recherches appliquées dans ce domaine. Plusieurs axes de recherche peuvent être envisageables. Parmi eux :

- ▶ L'essai de modéliser en laboratoire le phénomène à partir de maquettes représentant les lieux d'accidents. Ce dispositif permettrait de comprendre dans un premier temps empiriquement ce qui s'est produit afin d'orienter et de valider un modèle.
- ▶ La recherche des traceurs (paramètres prédictifs) des EGE. Cette étude permettrait de désigner un paramètre mesurable qui ferait l'objet d'une détection individualisée et permettrait ainsi l'alerte des intervenants en temps réel.

III. Les Composés Organiques Volatils biogéniques (COVb)

Dans le cadre de cette étude d'écophysiologie végétale, nous nous intéressons aux COVb émis par différents végétaux sans ce soucier des facteurs biotiques et abiotiques. En effet, la variation de COVb dépend de facteurs génétiques et environnementaux. Toutes les espèces végétales n'émettent pas les mêmes quantités et les mêmes composés. D'autre part, les facteurs climatiques tels que la température, la lumière, le stress hydrique, ainsi que les caractéristiques foliaires (la structure des feuilles, l'âge, la phénologie) ou encore les facteurs biotiques externes (l'herbivorie, les maladies, les blessures, etc...) influencent la quantité d'émissions de COVb.

Les composés isopréniques constituent la plus vaste famille de produits naturels et la plus fréquente dans l'émission des volatils des végétaux [237]. La figure 69 montre le schéma simplifié de la voie de biosynthèse des composés isopréniques [238].

Soumise à des conditions de température (élevée), la végétation diffuse dans l'air une partie de ses composés isopréniques. Il existe trois groupes : le groupe A est constitué par l'isoprène, le groupe B rassemble les monoterpènes (en anglais BVOC) et le groupe C est composé par les autres terpènes comme les sesquiterpènes qui sont les plus représentatifs, les diterpènes, les triterpènes, etc. (en anglais OBVOC).

L'ensemble de ces composés sont notés COVb.

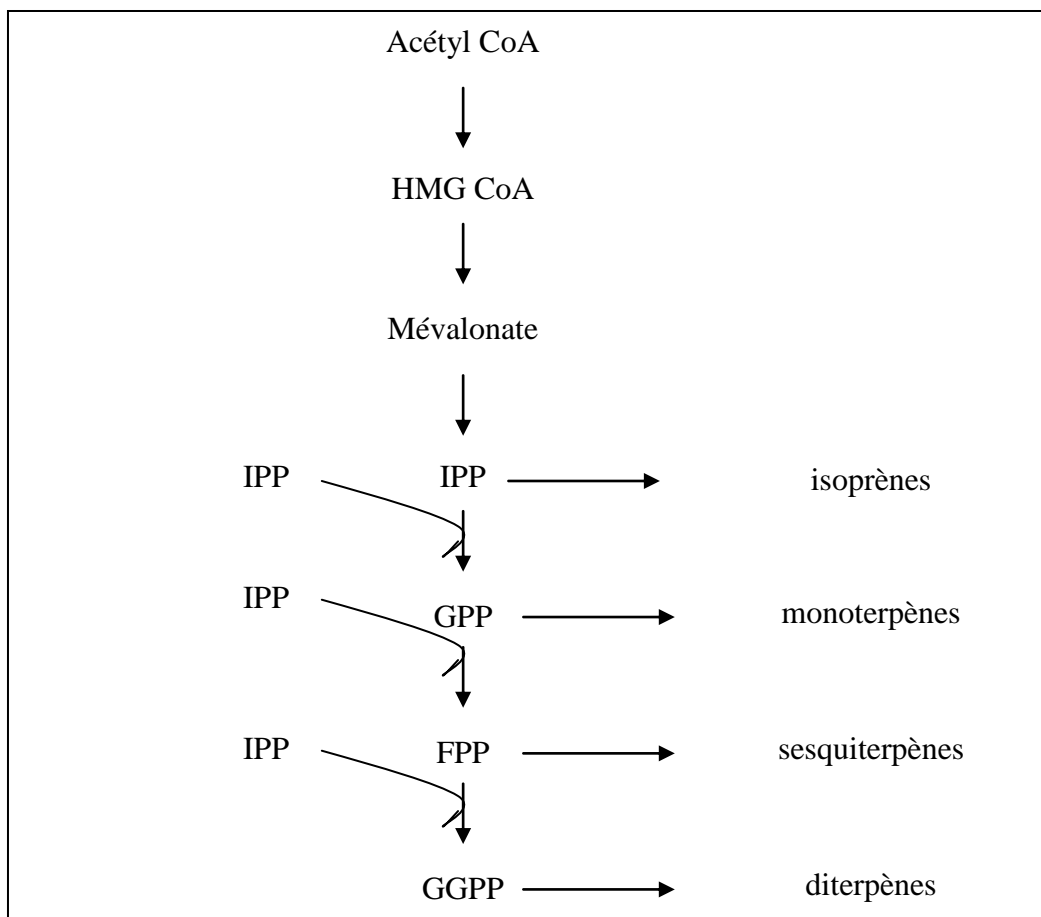


Figure 69 : Schéma simplifié de la voie de biosynthèse des composés terpéniques [238].

III.1. Localisation

Les terpènes sont émis en permanence par des cellules dont l'emplacement varie suivant l'espèce. On les trouve néanmoins principalement au niveau des cuticules et des stomates des feuilles. Ils proviennent de l'association de molécules organiques au sein de la plante. Les végétaux qui émettent ces molécules se répartissent en trois catégories : ceux qui émettent sans stocker, ceux qui émettent tout en stockant et ceux qui émettent certains composés et en stockent d'autres.

Les plantes qui peuvent stocker ou accumuler les COVb dans les feuilles avant leur émission, augmentent leur inflammabilité. En revanche, d'autres COVb tel l'isoprène, sont directement émis par les feuilles vers l'atmosphère.

Ils n'augmentent donc pas l'inflammabilité de la plante. Contrairement aux terpènes, l'isoprène est uniquement émis par les stomates des feuilles [239].

III.2. Les facteurs biotiques et abiotiques

L'émission et la nature des terpènes varient suivant l'âge, la nature du végétal et les différentes compétitions intraspécifiques et interspécifiques.

Parmi les facteurs abiotiques, les paramètres climatiques sont les plus étudiés. En effet, la lumière et la température ont un impact sur la nature et la quantité de terpènes émis, mais d'autres facteurs, telle la sécheresse et l'humidité qui interfèrent également dans la production et l'émission de terpènes [239-240].

III.3. Les analyses réalisées sur les COVb

En milieu naturel, des mesures de COVb libérés dans l'air ambiant ont été réalisées sur des formations végétales variées et localisées dans différentes zones géographiques. Ces mesures sont effectuées dans une problématique liée à la formation d'ozone dans l'atmosphère. Elles consistent à donner un flux de COVb émis par la végétation lors de leur exposition au soleil. Ces études sont focalisées sur l'isoprène et les différents monoterpènes émis par les végétaux.

Owen et coll., [175] ont étudié l'émission de COVb sur 18 plantes méditerranéennes dont l'arbousier (*Arbutus unedo*), le ciste (*Cistus incanus*), la bruyère (*Erica arborea*) et le pin (*Pinus inea*). Ils ont montré que la somme des COVb est égale à $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le ciste, à $5,9 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le pin, à $0,1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour l'arbousier et de $0,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour la bruyère. Ces concentrations sont variables suivant les saisons et sont d'autant plus importantes que la température est élevée.

Ces auteurs montrent à ce propos qu'il existe une corrélation linéaire entre la quantité de COVb émis et la température.

Cette linéarité est démontrée pour une gamme de température de 17°C à 37°C et n'est plus valable pour les températures supérieures à 37°C .

En 2002, Owen et coll., [241] ont mené une étude sur 10 espèces méditerranéennes dont le ciste de Montpellier, l'arbousier et différents pins. L'isoprène n'a été identifié que dans les COVb émis par l'arbousier. Parmi les végétaux étudiés, c'est le ciste de Montpellier qui libère le plus de COVb et notamment de l' α -pinène.

Il n'existe pas d'étude sur l'émission des volatils à des températures supérieures à 50°C. Le CEREN est un pionnier dans ce domaine. Il effectue en effet des analyses à de plus fortes températures. Les chercheurs ne fournissent toutefois pas de quantification. Ils se focalisent uniquement sur l'étude du comportement des monoterpènes du romarin. L'existence d'une température pour laquelle l'émission des terpènes est la plus importante a été démontrée, elle se situe à 175°C.

IV. Les caractéristiques des mélanges gazeux

Une combustion vive se propage dans un mélange gazeux (air + combustible) sous deux formes distinctes : la déflagration et la détonation. Lors d'une détonation, le front de flamme est accompagné d'une onde de choc. Cette onde et la zone de combustion se déplacent à une vitesse supersonique de l'ordre de 1 000 à 4 000 mètres par seconde. Lors d'une déflagration, la vitesse du front de flamme est beaucoup plus lente. D'après les observations du personnel intervenant, c'est ce type de phénomène que l'on rencontre lors d'un embrasement généralisé éclair (EGE).

IV.1. La déflagration

Pour qu'une déflagration se produise, il faut que la teneur en gaz combustible soit comprise entre les limites d'inflammabilité. La déflagration initiale a une propagation lente (de quelques centaines de mètres par seconde) puis, une fois initiée, elle s'accélère en raison de confinement partiel et des turbulences.

L'amorçage de l'inflammation possède une faible énergie et une étincelle suffit. La déflagration entraîne une propagation de la flamme par transfert thermique et diffusion de radicaux libres. Elle n'est pas accompagnée d'une onde de choc et sa vitesse est de quelques mètres par seconde.

La vitesse déterminant la surpression induite par la déflagration dépend de nombreux facteurs extrinsèques de propagation de la flamme et, intrinsèques du mélange du combustible gazeux (température, pression et composition du mélange gazeux). La surpression dépend de la célérité du front de flamme et elle est de l'ordre de quelques millibars.

Les facteurs d'accélération de la déflagration sont liés aux caractéristiques du mélange gazeux (température et composition) ainsi que de la forme, des dimensions et de la concentration du nuage gazeux [180, 242].

Les mélanges gazeux mélangés à l'air sont susceptibles de s'enflammer au contact d'une flamme. Il se produit alors une combustion vive donnant naissance à un régime de déflagration lors d'un EGE.

IV.2. La limite d'inflammabilité des mélanges gazeux

Divers tests existent pour mesurer le caractère explosif d'un composé ou d'un mélange de composés. La méthode CHETAH (Chemical Thermodynamics and Energy Hazard Evaluation) mise au point par l'ASTM (American Society of Testing Materials) permet de décrire si le composé ou les composés en mélange ont un caractère explosif. Elle permet d'estimer le risque de danger potentiel à partir de cinq caractéristiques et de quatre critères. Certains auteurs ont combiné des critères CHETAH pour définir un critère unique qui permet de calculer les limites inférieures d'inflammabilité (LII) [242, 243-244].

Si partant d'un mélange pauvre en gaz combustible et non inflammable, on augmente la concentration de ces gaz, alors, il existe une teneur pour laquelle le mélange devient inflammable.

La flamme se propage dans l'ensemble du mélange par déflagration, on atteint la Limite Inférieure d'Inflammabilité (LII). Au delà de la Limite Supérieure d'Inflammabilité (LSI), le mélange de gaz combustible ne s'enflamme pas avec une propagation de flamme déflagrante. Ces limites sont exprimées en pourcentage volumique et les mesures expérimentales s'effectuent au moyen de tubes en verre.

Ces valeurs dépendent de la température initiale et de la pression. Masson et Wheeler [245] ont démontré que l'écart de température de 20°C à 100°C faisait varier la LII de l'ordre de 1 %. Si le mélange gazeux contient également un gaz diluant inerte (diazote dans l'air), il existe une concentration minimale en gaz oxydant (CMO) au-dessous de laquelle le mélange gazeux ne s'enflamme plus. Cette valeur dépend de la nature du gaz diluant (N₂, CO₂, gaz rares, etc...), dans le cas de feux de forêt le gaz diluant est le diazote.

Tous les composés ne sont pas testés expérimentalement, c'est pourquoi il existe des méthodes d'estimation de ces valeurs [242, 246].

IV.2.1. Estimation des valeurs de limite d'inflammabilité (LI) dans l'air

Il existe plusieurs méthodes pour le calcul des valeurs LII :

- La règle de Le Chatelier-Boudouard :

$$-\frac{\Delta H_c^\circ \times LII}{100} \approx 12 \text{ kcal} \quad \{4\}$$

avec :

ΔH_c° : la chaleur de combustion

LII : la Limite Inférieure d'Inflammabilité

Cette règle exprime la chaleur de combustion à 15°C d'une mole de mélange (air + combustible) dont la teneur est égale à la LII (% volumique) et est voisine de 12 kcal. C'est une estimation de la LII pour les composés organiques.

- À partir de la méthode CHETAH, Ducros et Sannier [243] puis Dalmazzone et coll., [244] ont mis au point et appliqué cette méthode pour le calcul de LII. Après une analyse statistique, Dalmazzone et coll., [244] ont montré que le critère 1 permettait d'estimer la LII avec $C_1 = -0,345 \text{ kcal.g}^{-1}$.

$$D'où C_1 = (\Delta H^\circ_C)_{298} / (M + m) = 0,345 \quad \{5\}$$

avec :

$(\Delta H^\circ_C)_{298}$: enthalpie standard de combustion ;

M : masse atomique du produit ;

m : masse de l'air ;

C_1 : 1^{er} paramètre CHETAH.

Cette méthode donne des résultats satisfaisants pour les valeurs de LII des composés organiques dans l'air mais ne permet pas de calculer la LSI.

Pour la LSI, il n'existe qu'une seule méthode pour évaluer cette valeur. High et Danner [247] l'ont formulé de la manière suivante :

$$LSI = \exp(3,817 - 0,2627 N_C + 1,02 \cdot 10^{-2} N_C^2 + \sum g_i \psi_i) \quad \{6\}$$

où
$$\psi_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

avec :

N_C : nombre d'atome de carbone de la molécule

g_i : participation des atomes ou groupement d'atomes

ψ_i : fraction de chaque atome ou groupe d'atome

High et Danner [222] donnent des valeurs de g_i permettant de calculer facilement la valeur limite supérieure d'inflammabilité.

IV.2.2. Limite d'inflammabilité des mélanges de gaz de combustible

Soient les gaz combustibles de 1 à n en mélange ayant pour fraction molaire (ou fraction volumique) Y_1 à Y_n . On a :

$$\sum_{i=1}^n Y_i = 1 \quad \{7\}$$

De plus, connaissant les LII (et LSI) dans l'air des gaz, on a la LII (et LSI) du mélange à l'aide de la formule ci-dessous :

$$\frac{1}{L} = \sum \frac{Y_j}{L_j} \quad \{8\}$$

IV.2.3. Estimation de la CMO à partir de la LII

Bodurtha [248] décrit une méthode pour le calcul de la CMO à partir de la LII. Cette méthode est applicable pour un carburant dans les mélanges O₂ avec des gaz inertes.

Elle suppose que le O₂ est en large excès par rapport à la valeur de LII. Elle est définie ainsi :

$$\text{CMO} = \text{LII} \times \text{coefficient stoechiométrique du O}_2 \quad \{9\}$$

IV.2.4. Energie Minimale d'Inflammation d'un gaz (EMI)

Pour un mélange donné à une température et une pression fixées, il existe une énergie minimale permettant l'inflammation. Cette énergie minimale d'inflammation (EMI) des gaz est très faible et des sources d'amorçage peu importantes permettent d'apporter cette énergie.

IV.2.5. Point éclair

C'est la température minimale à laquelle il faut porter un liquide pour que les vapeurs émises s'enflamment en réserve d'une flamme, dans des conditions normalisées (NF.EN.160.13736 et NF.M.07.036). La concentration des vapeurs est supérieure ou égale à la LII. Le point éclair permet de faire un classement des substances à risque (figure 70).

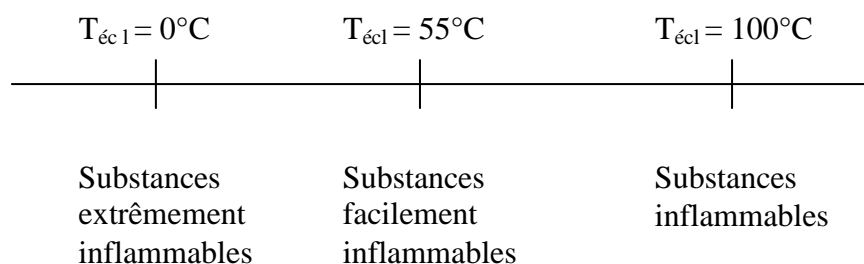


Figure 70 : Caractérisation des substances en fonction du point éclair.

IV.2.6. Température d'auto inflammation

La température d'auto-inflammation (TAI) est la température minimale à laquelle un produit ou un mélange de produit s'enflamme spontanément avec l'air par combustion vive. Cette température est souvent mesurée par la méthode du pyromètre.

V. Matériel et méthodes expérimentales

V.1. Matériel végétal

Les analyses des composés volatiles organiques (COVb) émis naturellement par la plante se font sur cinq espèces représentatives du couvert végétal Corse, à savoir le pin laricio (*Pinus nigra* ssp laricio), le pin maritime (*Pinus pinaster* L.), le ciste (*Cistus monspelliensis* L.), la bruyère (*Erica arborea* L.) et l'arbousier (*Arbutus unedo* L.). Les prélèvements sont réalisés près de Corte de façon aléatoire. Les plantes sont coupées et introduites dans un sac isotherme placé dans une glacière pour le transport. Le fragment de plante est directement analysé au laboratoire. Le temps entre le prélèvement et l'analyse n'excède pas quinze minutes afin de ne pas perturber le cycle de la plante, notamment l'émission des COVb.

Les prélèvements s'effectuent de juillet à la mi-septembre (2004 et 2005), hebdomadairement à la même heure (le matin vers 11 heures). L'analyse est faite en double. L'échantillonnage représente 40 analyses par espèce.

Les résultats correspondent à la moyenne des 40 analyses sans se soucier de l'année, de la nature du sol et du prélèvement spatiale sur l'arbre ou l'arbuste. La fréquence de présence des molécules est supérieure à 80 % sur l'ensemble des 40 analyses.

V.2. Méthodes

Les différents végétaux ainsi ramassés sont pesés et introduits dans un tube vide. Celui-ci est placé ensuite sur le carrousel du désorbeur (figure 71).

Les analyses sont réalisées au moyen du couplage DTA/CPG/SM (chapitre VI, III.3).

Le four du DTA chauffe le tube aux températures programmées et les COVb libérés sont piégés dans le cryopiège. Les températures d'émissions choisies sont 50, 80, 120, 150, 190 et 200°C. À chaque analyse, l'échantillon est remplacé et pesé. L'aire des composés est donnée pour un gramme d'échantillon.

Le tableau XXV présente les conditions d'analyse. Ces conditions sont optimales pour une bonne séparation des composés présents dans les profils chromatographiques.

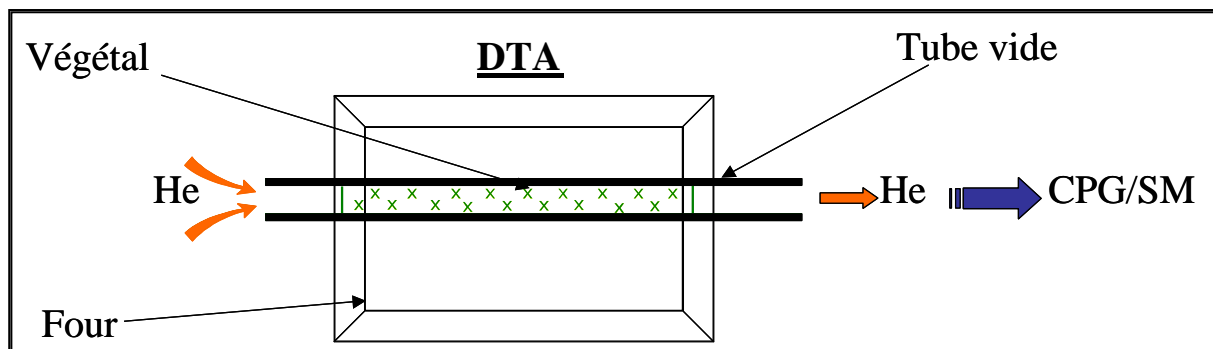


Figure 71. Protocole pour l'analyse des COVb des plantes.

Tableau XXV. Conditions d'analyse du DTA/CPG/SM

Appareil	Étape	Condition
ATD 400	Cartouche	Tube vide
	Piège à froid	Tenax TA
	Vanne	T = 200°C
	Étape 1 : test de fuite, dépressurisation	Pression en tête de colonne : 20 psi
	Étape 2 : Purge	Durée : 1 min, T _{désorption} : 250°C
	Étape 3 : 1 ^{er} étage	Durée : 15 minutes Débit de désorption T _{désorption} : 50, 80, 120, 150, 175, 190, 200°C T _{piège} : 5°C
	Étape 4 : 2 ^{ème} étage	Durée : 15 minutes Débit de inlet split : 1/10 Débit de outlet split : 1/4 T _{piège} : 280°C Vitesse de chauffe du piège : 40°C.s ⁻¹

Ligne de transfert		T : 205°C
CPG	Colonne capillaire en silice fondue Programmation en température	Type : Rtx-1, diméthylsiloxane Dimensions : 60 m x 0,22 mm 45°C (5min) 2°C.min ⁻¹ 260°C (10 min)
SM	Faisceau électronique Analyseur quadripolaire	70 eV

VI. Résultats

VI.1. Analyses des COVb du pin laricio et du pin maritime

Comme nous l'avons décrit précédemment, les terpènes jouent un rôle important dans le déclenchement des EGE. Nous avons décidé d'analyser les terpènes émis par les pins dont nous avons cueilli quelques aiguilles.

Nous présentons les chromatogrammes de l'émission des terpènes en fonction de la température. Sur la figure 72 sont représentés des profils chromatographiques reconstitués de l'émission de volatils d'une aiguille de pin laricio et du pin maritime (à T = 80°C et T = 175°C). On note que l'aire de chaque composé augmente lorsque l'on élève la température.

Labdanes

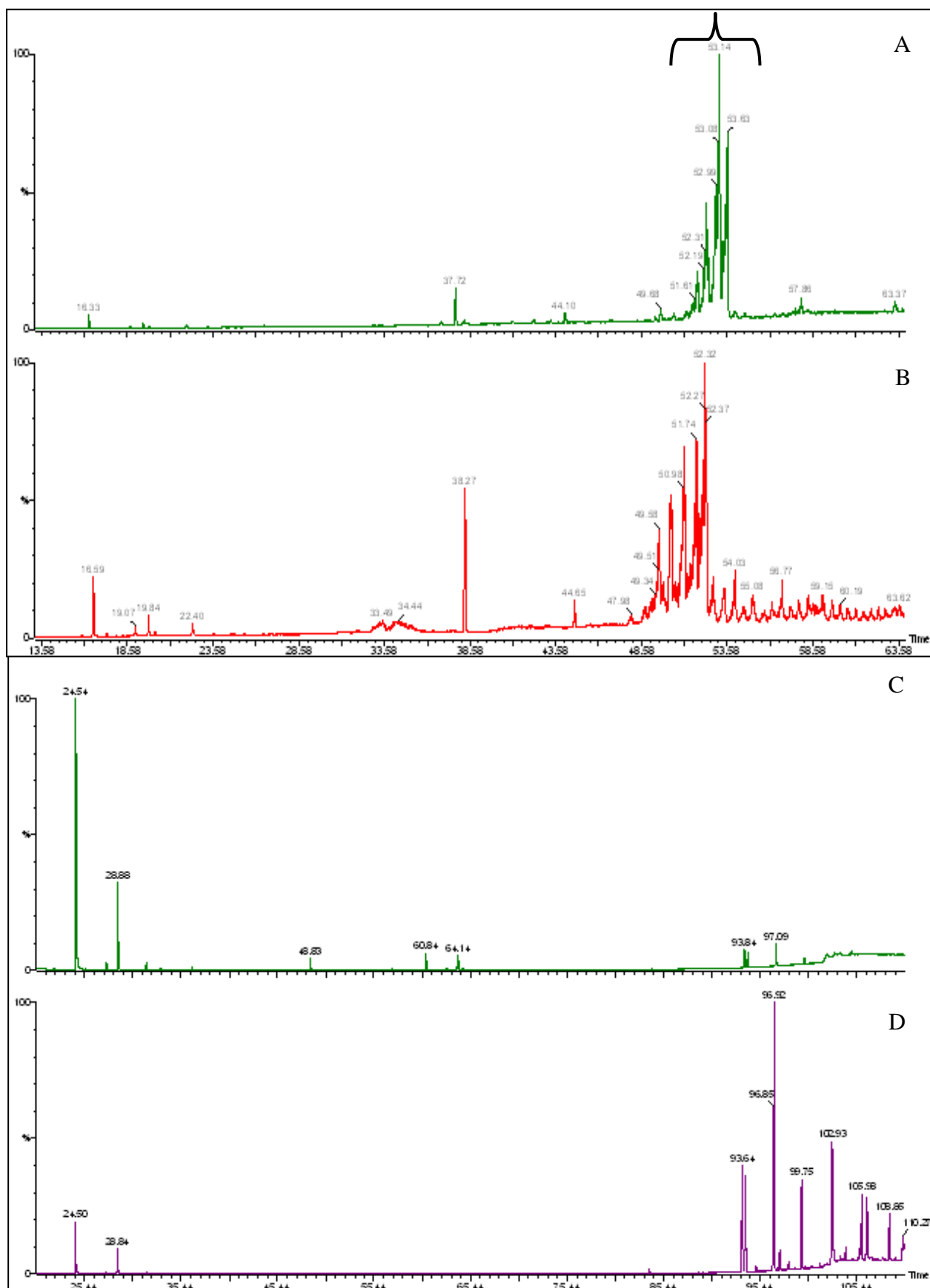


Figure 72 : Profils chromatographiques reconstitués des émissions gazeuses obtenues à 80°C (A) et 175°C (B) à partir d'aiguilles de pin laricio et à 80°C (C) et 175°C (D) du pin maritime.

L'analyse des composés volatils du pin laricio nous a permis d'identifier 24 composés dont l' α -pinène et les acétates de linalyle et d' α -terpinyle comme constituants majoritaires.

26 composés ont été identifiés dans les aiguilles de pin maritime. Les composés les plus abondants sont l' α -pinène, le myrcène, le (E)- β -caryophyllène et le germacrène D.

Le tableau XXVI représente la liste des terpènes émis par les deux espèces de pin aux températures choisies.

Le nombre de composés à structure labdane est importante pour les deux pins. Il est assez difficile d'identifier ces substances car nous ne disposons pas dans notre bibliothèque de spectres concernant ces composés. Dans la littérature, Roussis et coll., [249] identifient un labdane, le (11E,13Z)-labddien-8-ol, absent dans notre analyse.

Tableau XXVI. Identification des composés volatils émis par le pin laricio et le pin maritime

Nom	IRa	Pin laricio	Pin maritime	LII	LSI
acétaldéhyde ^a	<400	+		4 ^c	60 ^e
butane ^a	400	+		1,6 ^c	8,4 ^e
acide acétique ^a	651	+	+	4,5 ^c	16 ^e
α -pinène ^a	931	+	+	0,7 ^c	6,1 ^e
camphène ^a	943	+	+	0,7 ^d	6,1 ^f
sabinène ^a	964	+	+	0,7 ^d	6,1 ^f
β -pinène ^a	970	+	+	0,7 ^d	6,1 ^f
myrcène ^a	979	+	+	0,7 ^d	5,2 ^f
acétate de (Z)-hex-3-ènyle ^b	987	+	+	2,0 ^d	8,0 ^f
α -phellandrène ^a	997	+	+	0,7 ^d	6,1 ^f
α -terpinène ^a	1008	+	+	0,7 ^d	6,1 ^f
1,8-cinéole ^a	1020	+		0,6 ^d	4,1 ^f
limonène ^a	1020		+	0,7 ^c	6,1 ^e
(Z)- β -ocimène ^a	1024		+	0,8 ^d	6,0 ^f
(E)- β -ocimène ^a	1034	+	+	0,8 ^d	6,0 ^f
γ -terpinène ^a	1047		+	0,7 ^d	6,1 ^f
α -terpinolène ^a	1079	+	+	0,7 ^d	6,0 ^f
linalol ^a	1081	+	+	0,7 ^d	4,0 ^f

acétate de linalyle ^a	1240	+	+	0,7 ^d	4,2
acétate de bornyle ^a	1269		+	0,7 ^d	4,8 ^f
acétate d' α -terpinyle ^a	1334	+		0,7 ^d	4,8 ^f
acétate de géranyle ^a	1361		+	0,7 ^d	4,2 ^f
(E)- β -caryophyllène ^a	1424	+	+	0,5 ^d	5,2 ^f
(E)- β -farnésène ^a	1448		+	0,5 ^d	5,2 ^f
α -humulène ^a	1450	+	+	0,5 ^d	5,2 ^f
isovalérate de 2-phényléthyle ^a	1465	+		0,7 ^d	5,8 ^f
germacrène D ^a	1477	+	+	0,5 ^d	5,2 ^f
α -muurolène ^a	1492	+	+	0,5 ^d	5,2 ^f
δ -cadinène ^a	1513	+	+	0,5 ^d	5,2 ^f
oxyde de caryophyllène ^a	1576		+	0,5 ^d	5,1 ^f
acétate de (E,E)- α -farnésyle ^a	1822		+	0,6 ^d	5,0 ^f
oxyde de manoyle ^a	1990	+		0,4 ^d	4,9 ^f

IRa, Indice de rétention apolaire obtenu en utilisant la série des alcanes (C5-30) sur la colonne Rtx-1 (60 m x 0,25 mm) ; ^a Composés identifiés par comparaison avec la bibliothèque Arômes des IRa ainsi que des spectres de masse ; ^b Composés identifiés par comparaison avec les bibliothèques commerciales et/ou de la littérature ; +, composés présents dans l'émission des volatils aux différentes températures ; LII, limite inférieure d'inflammabilité, ^c littérature [246], ^d calculée [244] ; LSI, limite supérieure d'inflammabilité, ^e littérature [246], ^f calculée [247].

Parmi les nombreux composés terpéniques émis par le pin laricio, il y a neuf monoterpènes hydrocarbonés avec comme composé majoritaire à 175°C l' α -pinène, quatre monoterpènes oxygénés (l'acétate de linalyle et l'acétate d' α -terpinyle étant les composés les plus abondants à 175°C). Les valeurs de LII sont faibles pour les monoterpènes, elles sont inférieures à 0,8 % pour les composés monoterpéniques majoritaires. On trouve également cinq sesquiterpènes hydrocarbonés (le plus important étant le (E)- β -caryophyllène), un ester non terpénique (l'isovalérate de 2-phényléthyle) en quantité importante. Les valeurs de LII sont encore plus faibles pour les sesquiterpènes et l'isovalérate de 2-phényléthyle puisqu'elles sont inférieures à 0,5%. On note la présence de quatre composés linéaires non terpéniques, avec comme composé majoritaire l'acétate de (Z)-hex-3-ène.

On trouve également un diterpène (l'oxyde de manoylé) en faible quantité. Le profil chromatographique des émissions de composés volatils est semblable à celui de l'huile essentielle de pin laricio [250] rendant l'identification plus aisée.

Nous avons mis en évidence la présence de douze monoterpènes hydrocarbonés dans les volatils du pin maritime. Comme pour le pin laricio, l' α -pinène est le composé majoritaire à 175°C avec une valeur de LII de 0,7 %. On note également la présence de quatre monoterpènes oxygénés (l'acétate de linalyle étant le composé le plus abondant à 175°C), de six sesquiterpènes hydrocarbonés (le plus important étant le (E)- β -caryophyllène), deux sesquiterpènes oxygénés et deux composés linéaires non terpéniques avec comme composé majoritaire l'acétate de (Z)-h \acute{e} x-3- \acute{e} nyle. Ces composés terpéniques sont les mêmes que ceux trouvés dans l'huile essentielle de pin maritime [249, 251].

La figure 73 présente l'émission des terpènes du pin laricio en fonction de la température. Il est intéressant de suivre la quantité de terpènes émis par les végétaux lorsqu'ils subissent un stress dû à une source de chaleur. Cette source permet de simuler l'approche d'un front de feu et de déterminer le flux terpénique.

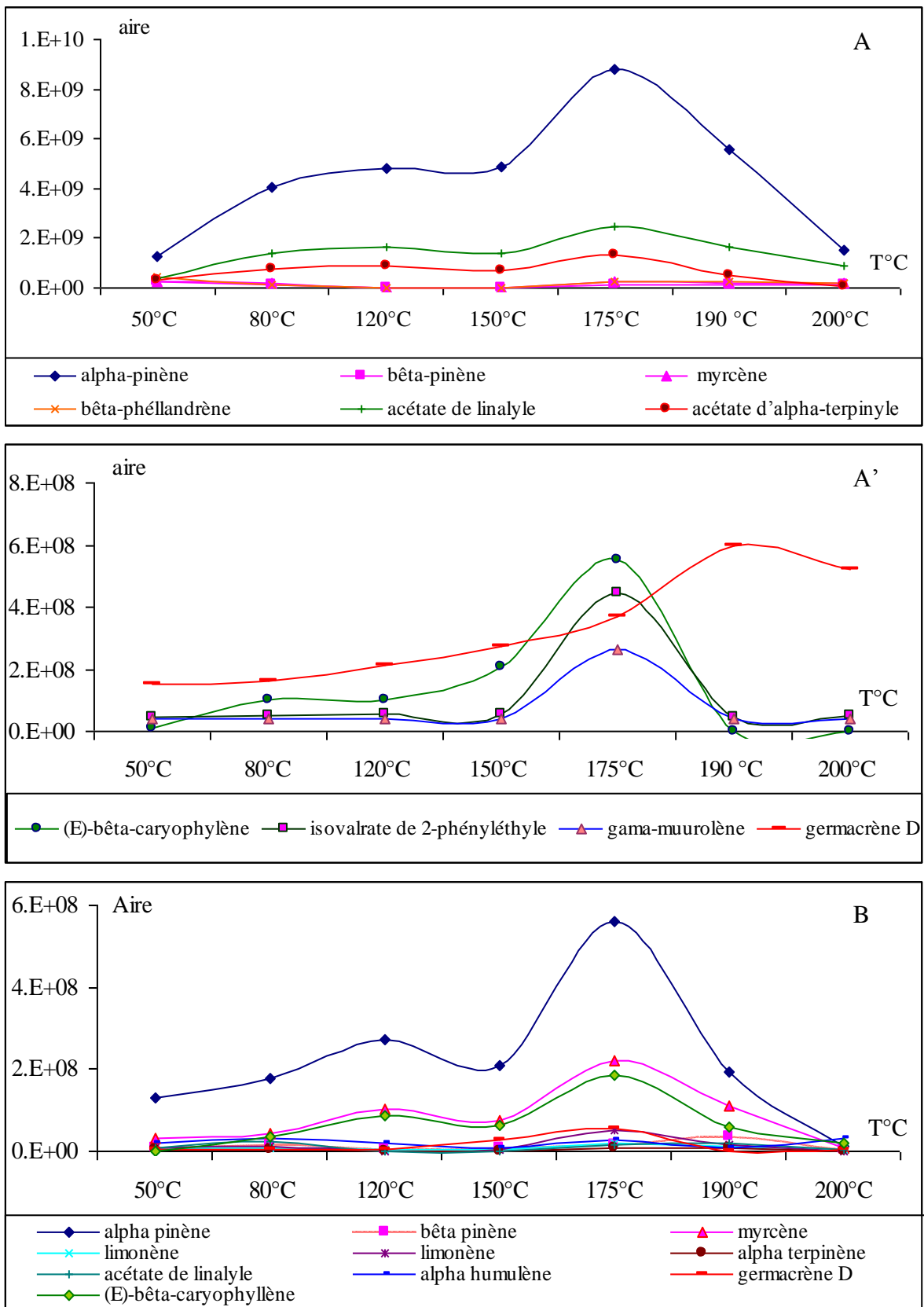


Figure 73 : Émission des terpènes du pin laricio (A, A') et du pin maritime (B) en fonction de la température.

La proportion des terpènes augmente lorsque la température s'élève jusqu'à atteindre une température dite critique (T_c) vers 175°C. La quantité de volatils est en effet 5 fois plus importante à 175°C qu'à 50°C pour les deux pins. L' α -pinène est le composé majoritaire dans les pins. Le pin laricio émet sept fois plus d' α -pinène à 175°C qu'à 50°C et cette quantité est quatre fois plus importante lorsque la température passe de 50°C à 175°C pour le pin maritime. De même, le pin laricio émet 16 fois plus d' α -pinène que le pin maritime. Bien que de nombreuses études reportent la présence d'isoprène lorsque le végétal est soumis à la lumière du jour [252], nos analyses ne présentent pas d'isoprène. L'isoprène est directement émis vers l'atmosphère par les stomates des feuilles qui se ferment aussitôt lorsque la plante est soumise à un stress hydrique. L'absence d'isoprène provient d'une part de la réaction des pins à son chauffage et d'autre part de la sensibilité du Tenax TA (du cold trap) envers ce composé.

La figure 73A' représente la quantité de sesquiterpènes en fonction de la température pour le pin laricio. On observe que la quantité de germacrène D augmente au-delà de 175°C. Ce composé est un sesquiterpène et sa dégradation ne s'effectue qu'à des températures supérieures.

De 50°C à 120°C, la proportion des COV augmente. Elle a triplé dans cette gamme de température pour le pin laricio et elle est double pour le pin maritime. Cette augmentation s'explique par l'entraînement des volatils lors de l'évaporation de l'eau.

Entre 120°C et 150°C, la quantité de COV diminue légèrement. Ce phénomène est surtout remarquable pour les monoterpènes. Cette diminution provient de l'épuisement de l'eau et est d'autant plus marquée lorsque la molécule comporte des groupements fonctionnels oxygénés.

De 150°C à 175°C, la quantité de COV croît rapidement. La quantité de volatils est en effet 1,4 fois plus importante dans cette gamme de température que dans la plage de températures inférieures pour le pin laricio et elle est trois fois plus grande pour le pin maritime. À ces températures, la destruction des cellules se produit ce qui facilite la libération des volatils.

Au-delà de cette température, la plante commence à noircir. C'est le début de la phase de dégradation thermique du végétal. La quantité de COVb diminue de 76 % pour le pin laricio et 92 % pour le pin maritime. D'après le CEREN [179], les cellules meurent et les COVb se dégradent en isoprène.

Afin d'étudier la véracité de cette hypothèse, nous avons chauffé des aiguilles de pin maritime à différentes températures comprises entre 175°C à 191°C (à intervalle de 2°C) en suivant le protocole décrit précédemment (tableau XXV, figure 71). Nous avons utilisé du pin maritime car les quantités de COV diminuent plus fortement. Nous n'avons pas retrouvé d'isoprène sur nos différents chromatogrammes, bien que le cryopiège retienne cette molécule (test par ajout du standard). La diminution des composés terpéniques semble être due à leur dégradation thermique en composés de plus faibles masses moléculaires tel le CO₂ qui n'est pas retenu par le cryopiège. L'hypothèse que l'on formule est que l'isoprène ne semble être qu'une étape de transition très rapide dans la dégradation thermique des molécules terpéniques.

On retrouve quasiment le même profil chromatographique pour les deux espèces de pin, mais différent par leurs quantités. En effet, le pin laricio émet treize fois plus de COVb que le pin maritime.

De plus, les composés majoritaires dans les deux pins sont l' α -pinène suivi de monoterpènes et de sesquiterpènes en plus faible quantité. Or l' α -pinène a une valeur LII faible (de 0,7), ainsi qu'un point éclair bas (de 33°C), ceci corrélé, montre que la possibilité d'une poche de gaz (α -pinène) en avant d'un front de feu peut exister et s'enflammer.

VI.2. Analyses des COVb du ciste de Montpellier

L'huile essentielle du ciste de Montpellier a été étudiée aux laboratoires de « chimie biomasse » et de « chimie des produits naturels » de l'Université de Corse.

Ces analyses ont permis d'identifier des sesquiterpènes et des diterpènes à squelettes labdane [253-254]. Ces auteurs ont par ailleurs déterminé les composés majoritaires de l'huile essentielle du ciste de Montpellier à savoir l' α -pinène, le viridiflorol, l'oxyde de sclaréol et le lédol.

La figure 74 présente les profils chromatographiques reconstitués des volatils émis par les feuilles du ciste à différentes températures, $T = 50^{\circ}\text{C}$, 80°C , 120°C , 175°C , 200°C . La quantité de composés volatils augmente lorsque la température croît. Les chromatogrammes obtenus montrent un grand nombre de pics rendant l'identification difficile. Nous avons identifié 37 composés volatils émis par le ciste de Montpellier (tableau XXVII).

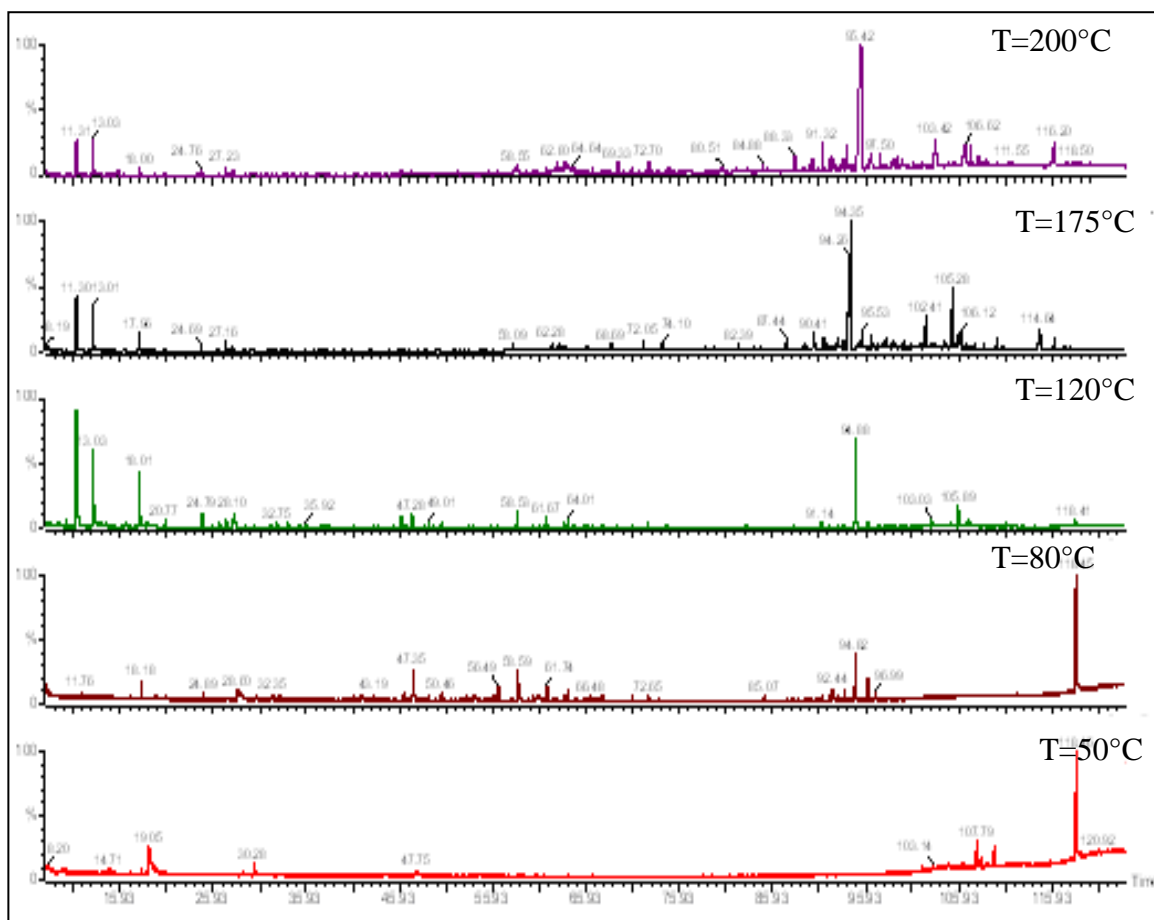


Figure 73 : Profils chromatographiques reconstitués des émissions gazeuses du ciste de Montpellier obtenus aux différentes températures.

Tableau XXVII. Identification des composés émis par le ciste de Montpellier

N°	Nom	IRa	LII	LSI
1	méthacroleine ^a	543	2,1 ^d	15,2 ^f
2	2,3-butanedione ^a	559	2,0 ^d	15,6 ^f
3	(Z)-hex-3-èn-1-ol ^a	818	1,2 ^d	7,7 ^f
4	(Z)-hex-2-èn-1-ol ^a	827	1,2 ^d	7,7 ^f
5	acétate de (E)-hex-3-ènyle ^b	977	2,0 ^d	8,0 ^f
6	acétate de (Z)-hex-3-ènyle ^b	981	2,0 ^d	8,0 ^f
7	α -pinène ^a	931	0,7 ^c	6,1 ^e
8	sabinène ^a	964	0,7 ^d	6,1 ^f
9	β -pinène ^a	970	0,7 ^c	6,1 ^e
10	α -terpinène ^a	1008	0,7 ^d	6,1 ^f
11	γ -terpinène ^a	1047	0,7 ^d	6,1 ^f
12	nonanal ^a	1081	0,8 ^d	9,5 ^f
13	cis-hydrate de sabinène ^a	1083	0,6 ^d	6,0 ^f
14	terpinèn-4-ol ^a	1161	0,6 ^d	4,1 ^f
15	α -terpinéol ^a	1172	0,6 ^d	4,1 ^f
16	β -cyclocitral ^a	1197	0,6 ^d	4,1 ^f
17	dihydro- α -ionone ^b	-	1,4 ^d	7,0 ^f
18	α -ionone ^a	1407	1,5 ^d	7,0 ^f
19	dihydro- α -ionone _b	-	1,4 ^d	7,0 ^f
20	β -copaène ^a	1426	0,5 ^d	5,2 ^f
21	allo-aromadendrène ^a	1451	0,5 ^d	5,2 ^f
22	β -ionone ^a	1466	1,5 ^d	7,0 ^f
23	γ -cadinène ^a	1507	0,5 ^d	5,2 ^f
24	spathuléol ^a	1563	0,5 ^d	5,1 ^f
25	δ -cadinène ^a	1516	0,5 ^d	5,2 ^f
26	viridiflorol ^a	1580	0,5 ^d	5,1 ^f
27	lédol ^a	1588	0,5 ^d	5,1 ^f
28	ambrox ^a	1759	0,5 ^d	4,9 ^f
29	tubérolactone ^b	-	0,6 ^d	5,5 ^f
30	9-géranyle-para-cymène ^a	1898	0,4 ^d	4,9 ^f
31	oxyde de manoyl ^a	1990	0,4 ^d	4,6 ^f
32	oxyde de 13-épi-manoyl ^a	2018	0,4 ^d	4,6 ^f
33	α -kaurène ^a	2046	0,4 ^d	4,9 ^f
34	sclaréol ^a	2223	0,4 ^d	4,8 ^f
35	oxyde de sclaréol ^a	-	0,4 ^d	4,8 ^f
36	labdane-8 α ,15-diol ^a	2422	0,4 ^d	4,2 ^f
37	labdane-8 α -ol-15-acétoxy ^a	2620	0,4 ^d	4,2 ^f

IRa, Indice de rétention apolaire obtenu en utilisant la série des alcanes (C5-30) sur la colonne Rtx-1 (60 m x 0,25 mm) ; ^a Composés identifiés par comparaison avec la bibliothèque Arômes des IRa ainsi que des spectres de masse ; ^b Composés identifiés par comparaison avec les bibliothèques commerciales et/ou de la littérature ; LII, limite inférieure d'inflammabilité, ^c littérature [246], ^d calculée [244]; LSI, limite supérieure d'inflammabilité, ^e littérature [246], ^f calculée [247].

Les plus abondants à 200°C sont l'oxyde de 13-épi-manoyle, l' α -kaurène, le 9-géranyle-para-cymène, l'oxyde de manoyle et la tubérolactone.

L'identification nous a permis de mettre en évidence la présence de nombreux diterpènes. Parmi les huit diterpènes identifiés, les plus abondants sont l'oxyde de 13-épi-manoyle, l' α -kaurène, le 9-géranyle-para-cymène et l'oxyde de manoyle. Les diterpènes ont des valeurs de LII inférieures aux composés majoritaires présents dans les pins. En effet, cette valeur est de 0,4. Une lactone, à savoir la tubérolactone se trouve en quantité importante. Neuf monoterpènes ont été identifiés. Parmi eux, cinq sont des hydrocarbonés, l' α -pinène étant le composé majoritaire et quatre sont des oxygénés, le β -cyclocitral étant en forte proportion. L'analyse montre la présence à de faibles teneurs de six sesquiterpènes. Les composés linéaires non terpéniques sont au nombre de sept en de faibles concentrations. Enfin, on note la présence d'ionone et de ses dérivés, l' α -ionone étant le composé majoritaire. Les dihydro-ionones, de nombreux labdanes et de l'ambrox ont également été identifiés par Angelopoulou et coll., [255] sur le ciste de Montpellier (Grèce).

La figure 75 représente l'évolution des principaux composés volatils émis par le ciste de Montpellier en fonction de la température. La proportion des composés volatils augmente lorsque la température s'élève. À 50°C, les composés volatils émis sont faibles et correspondent à des composés linéaires de faibles masses moléculaires. De 80°C à 200°C, la proportion de volatils identifiés augmente très fortement. Les teneurs sont en effet 4 410 fois plus importantes que celles déterminées à 80°C. Afin d'illustrer cette observation, nous avons tracé l'évolution de l'oxyde de 13-épi-manoyle (figure 75A). Ce composé représente 98,6 % de la totalité des volatils émis par le ciste de Montpellier. Comme pour les autres composés, la quantité d'oxyde de 13-épi-manoyle augmente avec la température. La seconde plus grande variation a lieu entre 120 et 150°C. Sa quantité est multipliée par neuf.

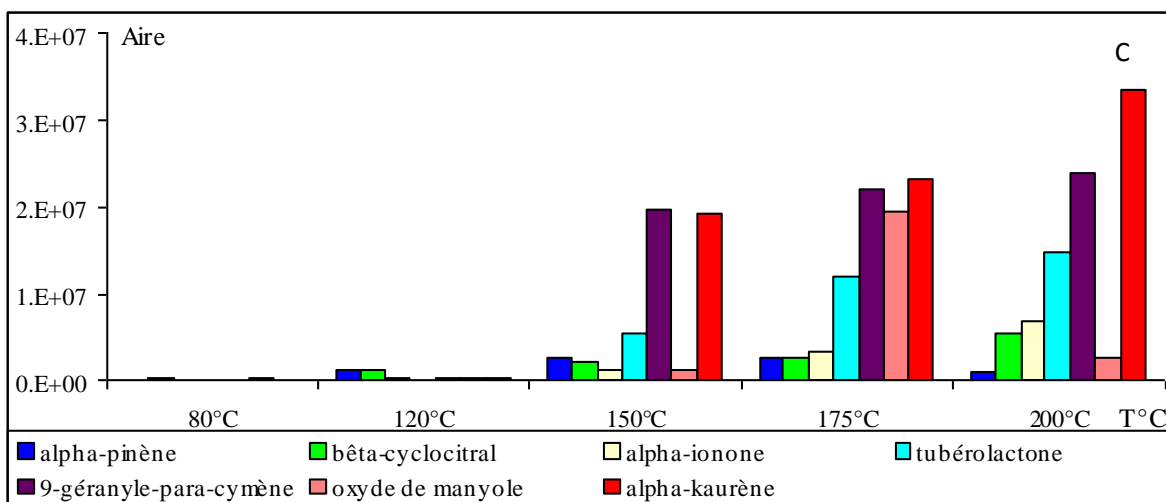
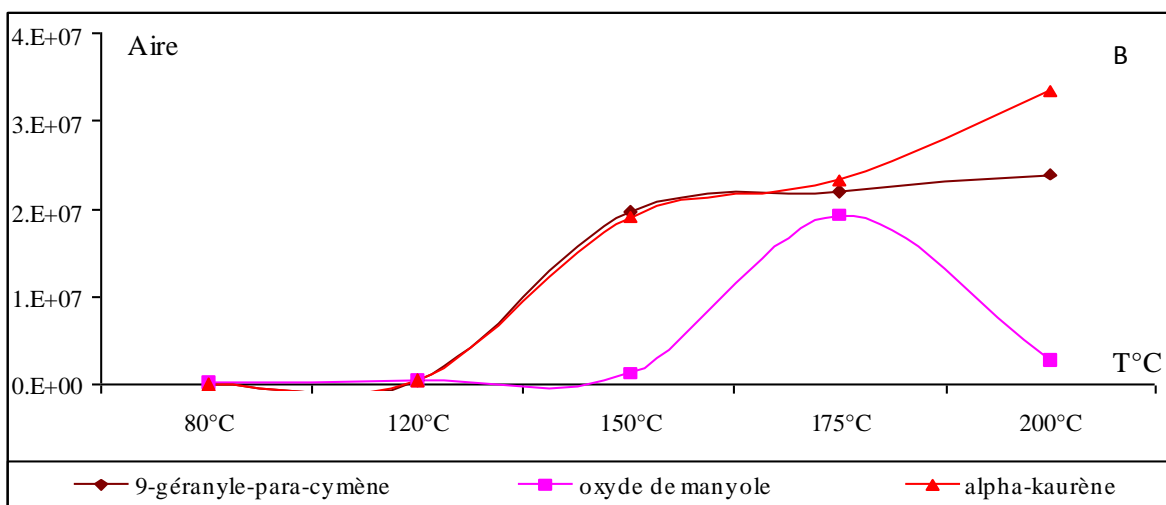
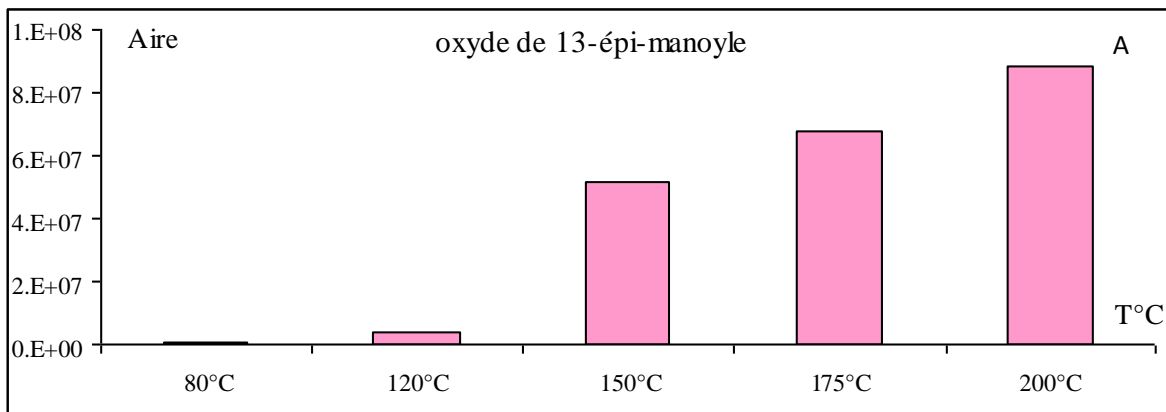


Figure 75 : Émission des composés volatils du Ciste de Montpellier en fonction de la température : l'oxyde de 13-épi-manoyle (A), les principaux terpènes (B et C).

La figure 75B représente les trois autres diterpènes les plus abondants. Les quantités du 9-géranyle-para-cymène et de l' α -kaurène augmentent lorsque la température s'accroît. L'oxyde de manoyle (épimère de l'oxyde de 13-épi-manoyle) diffère des deux autres composés. Sa teneur augmente jusqu'à 175°C puis diminue au-delà.

Les diterpènes ont des masses moléculaires plus élevées que celles des terpènes émis par les pins. La dégradation thermique des diterpènes commence donc à des températures supérieures à 200°C. Bien que l'oxyde de manoyle et l'oxyde de 13-épi-manoyle soient des isomères, on observe des différences au niveau de leur comportement thermique. Etant donné que le ciste de Montpellier émet certains composés et en stocke d'autres, on peut faire l'hypothèse que l'oxyde de 13-épi-manoyle est un diterpène de stockage contrairement à son isomère.

La figure 75C représente les composés volatils majoritaires du ciste de Montpellier (après l'oxyde de 13-épi-manoyle). La concentration d' α -pinène augmente jusqu'à 175°C puis diminue au-delà de cette température. Le β -cyclocitral est un autre monoterpène présent en concentration importante. Celui-ci se comporte différemment de l' α -pinène puisque sa proportion augmente en même temps que la température contrairement aux analyses faites sur les pins. Il ne semble pas y avoir de température critique comme celle énoncée pour le pin ($T_c=175^\circ\text{C}$). On observe toutefois que les feuilles noircissent et deviennent cassantes. Au vu de ces résultats, il semble que la couche des tissus et celle de la cuticule des végétaux soient différentes. La quantité d'énergie nécessaire à l'évaporation des composés volatils et à leur dégradation thermique varie donc suivant les végétaux.

VI.3. Analyses des COVb de la bruyère arborescente et de l'arbousier

Le protocole expérimental utilisé pour l'analyse de la bruyère et de l'arbousier est le même que celui utilisé pour les pins. La bruyère et l'arbousier sont connus pour être des végétaux non aromatiques.

Leurs analyses ont montré la présence d'acide acétique en faible concentration et des traces d' α -pinène dans les brindilles de la bruyère arborescente.

Dans la littérature, les analyses réalisées montrent une libération non négligeable d'isoprène dans le cas de la bruyère. Les quantités d'isoprène trouvées pour l'arbousier sont moins importantes [175]. Nous nous sommes intéressés à ces deux végétaux car ils sont abondants dans le maquis Corse et dans les régions méditerranéennes, et même s'ils n'émettent pas de COVb, ils brûlent et donnent des fumées (chapitre VIII).

VI.4. Calcul de la concentration moyenne des composés volatils émis par les végétaux en équivalent α -pinène

Il est intéressant de disposer d'une indication quantitative de la teneur de volatils émis par les végétaux. Pour cela, nous allons donner les concentrations de volatils en équivalent d' α -pinène. Nous l'avons choisi car c'est le composé le plus abondant dans les pins et parmi les plus importants dans le ciste (bien que les diterpènes soient les composés les plus abondants dans le ciste et que les valeurs LII soient inférieures à celle de l' α -pinène). De plus, c'est le composé le plus émis par la végétation [207-208]. La méthode de quantification choisie est l'étalonnage externe, par introduction (avec un support inerte, tel le coton) de différentes masses comprises entre 5 et 165 μg d' α -pinène à l'intérieur des tubes vides. La figure 76 représente la droite d'étalonnage de l' α -pinène.

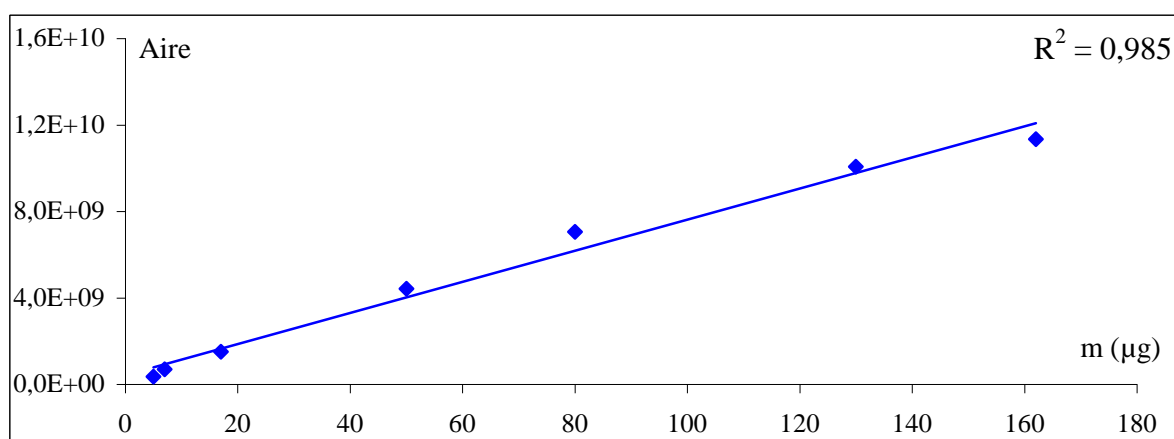


Figure 76 : Droite d'étalonnage de l' α -pinène.

Le tableau XXVIII regroupe les résultats de l'approche quantitative des composés volatils émis par les différents végétaux en équivalent α -pinène, par gramme de matière fraîche. Le taux d'humidité des végétaux est quasiment équivalent.

Tableau XXVIII. Concentration en composés volatils des différents végétaux en équivalent α -pinène par gramme de matière fraîche

Végétaux	Équivalent α -pinène ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	%
Pin laricio	135,2	45
Pin maritime	10,6	46
Ciste de Montpellier	56,5	52
Bruyère	0	49
Arbousier	0	46

%, pourcentage moyen d'humidité des végétaux mesuré après passage à l'étuve pendant 24 heures [173].

Le pin laricio est l'espèce qui émet le plus de COVb dans notre étude, en effet, il émet 13 fois plus de composés volatils que le pin maritime et 2,4 fois plus que le ciste.

Le ciste de Montpellier a un comportement intermédiaire entre les deux pins. Les composés volatils du ciste représentent $56,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ en équivalent α -pinène, ce qui correspond à 5 fois plus d'émission de COVb que celle du pin maritime et 2,4 fois moins importante que celle du pin laricio. L'oxyde de 13-épi-manoylène constitue 98,6 % de la totalité de l'émission des volatils soit $55,7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ d'équivalent en α -pinène.

Or, à Palasca (cf. II.6.) s'était majoritairement du ciste de Montpellier qui a brûlé. Nous reprendrons cet exemple de cas ci-dessous.

Les analyses décrites dans la littérature (voir paragraphe III.3) sur les émissions de COVb ne peuvent pas être comparées à nos valeurs. L'émission des COVb due au front de flamme atteint vite des températures importantes. La libération des COVb est donc plus rapide et plus importante que dans le cas d'émissions dues à l'exposition au soleil.

VI.5. Calcul de couche d'explosivité - volume d'air

Nous allons calculer la couche d'explosivité d'une nappe de composés volatils à partir des travaux de Bozabalian [262]. La répartition des aiguilles de pin est de $0,13 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ [263] et celle du ciste de Montpellier est de $0,25 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ [263]. En utilisant les équivalents α -pinène du tableau XXVIII, on obtient une quantité de volatils en équivalent α -pinène de $17,576 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ pour le pin laricio, de $1,378 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ pour le pin maritime et de $14,125 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ pour le ciste de Montpellier.

Le nombre de moles par m² est : $n = \frac{m}{M}$, avec M=136 g.mol⁻¹ (α -pinène)

Soit :

n= 129,2 mmol.m⁻² pour le pin laricio,

n= 10,1 mmol.m⁻² pour le pin maritime,

n= 103,8 mmol.m⁻² pour le ciste de Montpellier.

Or, une mole occupe 22,4 L (dans les conditions normales de température et de pression). Le volume de combustible par unité de surface est donné par :

$$V = n * V_m$$

Soit :

V= 2895 cm³ pour le pin laricio,

V= 227 cm³ pour le pin maritime,

V= 2326 cm³ pour le ciste de Montpellier.

La limite inférieure d'inflammabilité de l' α -pinène est égale 0,7 %. L'épaisseur de la couche d'explosivité (e) au ras du sol sans mélange avec l'air vaut :

e = 20,3 cm pour le pin laricio ;

e = 1,6 cm pour le pin maritime ;

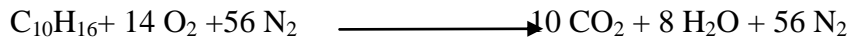
e = 16,3 cm pour le ciste de Montpellier.

C'est le calcul de la couche minimale d'explosivité qui est donnée (car on donne cette valeur pour la limite inférieure d'inflammabilité). Ces valeurs sont théoriques et dépendent de nombreux facteurs telles la durée de distillation et la topographie (vallonnée pour la stagnation en fond de vallée).

Ces valeurs sont proches de celles trouvées par Carbonell [244] qui donne une couche d'explosivité de 9,32 cm pour le romarin. Cette valeur a été déterminée à partir du rendement de l'huile essentielle de romarin, du taux d'évapotranspiration de la plante et d'un coefficient dû au rayonnement émis par le feu.

On peut également calculer le volume que déplace un EGE par unité de végétal ainsi que le volume minimum nécessaire. En effet :

L'équation de combustion de l' α -pinène est :



Il faut donc pour brûler 1 mole d' α -pinène, quatorze moles de dioxygène. Sachant que l'air est constitué d'un cinquième de dioxygène, il faut donc soixante dix moles d'air pour brûler une mole d' α -pinène. La masse molaire de l'air valant $29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, la quantité d'air nécessaire pour brûler une mole d' α -pinène est :

$$m = n \cdot M = 70 \cdot 29 = 2030 \text{ g}$$

On a donc la quantité d'air nécessaire pour brûler 1 gramme d' α -pinène :

$$m' = \frac{m}{n \cdot M} = \frac{2030}{1 \cdot 136} = 14,9 \text{ g}$$

Pour 1 gramme :

- d'aiguilles de pin laricio, il faut 2,01 g d'air pour la combustion des volatils,
- d'aiguilles de pin maritime, il faut 0,16 g d'air pour la combustion des volatils,
- de feuilles de ciste, il faut 0,84 g d'air pour la combustion des volatils.

D'après Armand et coll., [263], le phytovolume des aiguilles de pin est de $0,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et celui des feuilles du ciste vaut $1,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. En utilisant les valeurs du tableau XXVIII, on obtient les émissions en équivalent α -pinène par unité de volume suivantes : $67,6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le pin laricio, $5,3 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le pin maritime et $67,8 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le ciste de Montpellier. Grâce à ces valeurs, on peut déduire le volume d'air nécessaire à un EGE.

La masse d'air nécessaire pour brûler :

$$m''_{\text{air}} = 67,6 \cdot 14,9 = 1007 \text{ g d'air pour le pin laricio,}$$

$$m''_{\text{air}} = 5,3 \cdot 14,9 = 79 \text{ g d'air pour le pin maritime,}$$

$$m''_{\text{air}} = 67,8 \cdot 14,9 = 1010 \text{ g d'air pour le ciste de Montpellier.}$$

Le volume d'air nécessaire à un EGE est donc de :

$$V = \frac{1007 * 22,4}{29} = 778 \text{ dm}^3, \text{ pour le pin laricio,}$$

$$V = \frac{79 * 22,4}{29} = 61 \text{ dm}^3, \text{ pour le pin maritime,}$$

$$V = \frac{1010 * 22,4}{29} = 780 \text{ dm}^3, \text{ pour le ciste de Montpellier.}$$

C'est le volume d'air déplacé lors d'un EGE pour les différents végétaux.

De même, connaissant la valeur de la LII de l' α -pinène (0,7 % dans l'air), on peut calculer la quantité minimum d' α -pinène qu'il faut avoir dans un mètre cube d'air :

$$n = 0,7 / 22,4 = 0,03125 \text{ mol ;}$$

$$\text{Soit } m = 0,03125 * 136 = 4,25 \text{ g. par mètre cube d'air.}$$

Les trois végétaux étudiés ont des quantités bien supérieures à cette valeur et sont donc tous les trois susceptibles de former une couche de gaz inflammable.

Pour provoquer un EGE, la quantité d'air nécessaire est assez faible. La température doit être égale à la température d'auto inflammation (le point éclair est de 33°C et la TAI de l' α -pinène est de 225°C) [219]. Ce phénomène peut se produire à deux conditions : les composés volatils doivent être retenus dans une zone et le front de flamme doit permettre le préchauffage des végétaux.

Dans le cas de Palasca, en 50 secondes, le feu avait dévasté une surface de 5,74 hectares constitués principalement du ciste de Montpellier. Ceci correspond à 811 kg équivalent α -pinène.

La masse d'air nécessaire est donc de : $14,9 * 1,435.10^7 = 12084 \text{ kg d'air}$, soit un volume d'air nécessaire à cet EGE de : $1,2084.10^7 / 29 * 22,4 = 9,333.10^6 \text{ L}$.

Cet embrasement généralisé éclair a du déplacer, pour pouvoir exister environ 9 333 m³ d'air. Les valeurs calculées sont théoriques, basées sur une émission réelle. Néanmoins, la dépression localisée et très courte dans le temps pourrait expliquer un calage moteur par simple impossibilité d'écoulement aéraulique de l'air à l'admission. L'aspect turbulent des phénomènes associés permettent d'expliquer les conséquences thermiques subies par les personnels mais également que certaines personnes eurent été projetées par le souffle.

VII. Conclusion

Pour qu'un embrasement généralisé se produise, il faut que les plantes se trouvent dans un état de stress hydrique prononcé, c'est le cas pendant la saison estivale. De plus, lorsqu'un front de flamme se rapproche, les plantes ne trouvant plus d'eau en quantité suffisante dans le sol libèrent davantage de COV pour tenter de se refroidir. La nature et l'émission des volatils varient suivant le végétal.

Pour les pins (laricio et maritime), les volatils sont principalement des monoterpènes avec comme constituant majoritaire l' α -pinène.

Les composés émis par le pin laricio sont donc des monoterpènes dont l' α -pinène, les acétates de linalyle et d' α -terpinyle et des sesquiterpènes avec le (E)- β -caryophyllène et le germacrène D sont les constituants majoritaires. L' α -pinène, le myrcène et le (E)- β -caryophyllène sont les composés les plus abondamment émis par le pin maritime.

Dans le ciste de Montpellier, ce sont les diterpènes qui sont les constituants principaux. En effet, c'est l'oxyde de 13-épi-manoyle qui représentent 98,6 % de la totalité des volatils émis à 200°C, suivi par l' α -kaurène, le 9-géranyle-para-cymène.

Les végétaux ne réagissent pas de la même manière lorsque l'on augmente la température. Les pins ont une émission de volatils maximale pour une température de 175°C. Au-delà de cette valeur les terpènes se dégradent. Il n'existe pas de température maximale pour le ciste, du moins jusqu'à 200°C. Les diterpènes libérés principalement par le ciste se dégradent à des températures supérieures à 200°C. L'analyse quantitative en équivalent α -pinène a montré que la quantité d'émissions des terpènes varie au sein des végétaux. Les concentrations sont comprises entre 10,6 et 135,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ en équivalent α -pinène, respectivement pour le pin maritime et pour le pin laricio, le ciste ayant une quantité intermédiaire. En effet, le ciste de Montpellier émet 5 fois plus de composés volatils que le pin maritime et deux fois moins que le pin laricio.

Après cette étude sur l'émission des COVb, on peut émettre quelques remarques. Tout d'abord, pour qu'un EGE se produise il faut donc une topographie accidentée, avec un front de flamme assez lent pour préchauffer la plante sans toutefois la dégrader. Puis il faut que cette poche de gaz ait une concentration comprise entre les deux valeurs d'inflammabilité (LII \diamond LSI).

Malgré les analyses en cours sur les COVb, ce domaine de recherche ne reçoit que peu d'attention de la part des scientifiques. Beaucoup de questions restent en suspens. Parmi elles, on peut citer par exemple :

- Le rôle du flux solaire dans la formation de cette couche explosive dans les conditions de topographie particulière. Les émissions de COVb n'ont pas été caractérisées pour les différents moments de la journée ni durant les différentes périodes de l'année. À la question est-ce que le flux solaire pourrait suffire à former une couche explosive ? Nous pouvons répondre que pour le pin laricio la quantité de COVb libérée à 50°C est suffisante pour atteindre la LII. Ce n'est pas le cas pour le pin maritime ni pour le ciste de Montpellier.
- La constitution du mélange gazeux responsable d'un EGE. Les terpènes sont-ils les seuls constituants du mélange gazeux responsables d'un EGE ? Les produits de dégradation des éléments constitutifs des végétaux participent-ils également à cet EGE ?

Les EGE sont observés lors de conditions topographiques particulières comme des talwegs. Certaines personnes présentes lors d'EGE ont été projetées par un souffle. Ce phénomène peut être dû à un déplacement de l'air et des COV entraînant une dépression localisée. Les calculs effectués peuvent expliquer certains phénomènes comme de sensation de vent et de dépressurisation mais ne peut expliquer la phénoménologie de l'explosion. Néanmoins les quantités de COVb mesurées peuvent suffire à la formation d'une poche de gaz explosive et confirmer l'hypothèse de l'existence possible d'un tel phénomène.

Les recherches effectuées notamment en France sont trop peu nombreuses et restent peu préoccupantes. Dans le Monde, bien que le comportement chimique du feu soit étudié, les chercheurs ne se penchent pas sur ce phénomène car ils affirment que de tels phénomènes n'ont pas été observés. L'équipe LEES de Bourges (Université d'Orléans), tente de reconstituer un tel phénomène. Pour cela, il forme une bulle de savon dans laquelle est introduite des quantités de terpènes ensuite cette bulle est soumise à une radiation thermique. Nous collaborons avec cette équipe, en leur donnant la nature des constituants et leurs quantités (proportions). Les différentes manipulations sont en cours. Bien qu'il reste encore de nombreuses interrogations, notre travail présente des résultats intéressants sur le comportement des végétaux soumis à une source de chaleur. La poursuite de cette étude sur d'autres végétaux impliqués lors de feux de forêt pourrait compléter nos analyses et apporter de nouvelles réponses dans ce domaine. De plus, une simulation d'EGE sur un cas concret est en cours de réalisation et devrait apporter des renseignements sur la nature des gaz responsable et sur la faisabilité d'un tel cas.

CHAPITRE VIII. LES FUMÉES

I. Généralités

Les fumées sont des produits issues de combustion incomplète et de recombinaison de résidus solides en suspension présents dans les suies. Bien qu'elles soient dégagées lors de la combustion de végétaux et causent de fréquentes intoxications, celles-ci ont été peu étudiées. En effet, les travaux sur la composition des fumées issues du milieu forestier sont peu nombreux ce qui rend très difficile l'étude des pathologies. Actuellement, les risques encourus par les pompiers présents lors de feux de forêt ne sont pas connus. Seuls le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote ont été étudiés [258]. Les molécules possédant une masse moléculaire plus élevée comme les composés organiques volatils et semi-volatils (COV et SCOV) ou les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont été peu étudiés lors d'incendie de forêt. Notre objectif est donc d'étudier ces composés qui sont des particules de taille moyenne inférieure à 2,5 μm (notées $\text{Da}_{2,5}$) et qui sont absorbés par les organismes.

Les COV, les SCOV et les HAP sont des solides, des liquides ou des gaz à température ambiante, les fumées contiennent une grande variété de composés organiques. Pour cela, nous avons choisi un adsorbant qui permet de capter ces molécules à savoir le Tenax TA (cf. chap.VI, III.3.1.1).

II. Notion de risque

Le danger d'un produit chimique est l'ensemble des propriétés conférant à ce produit une agressivité vis-à-vis de l'Homme, du matériel et de l'environnement. C'est une propriété intrinsèque du composé qui dépend de sa structure.

Sur l'Homme, toute substance est dite toxique si par un moyen quelconque, elle pénètre dans l'organisme et peut à des degrés divers perturber le fonctionnement d'un organe et, porter ainsi atteinte à l'intégrité et à la santé de l'Homme.

On distingue deux catégories de substances, les produits toxiques (comprenant les composés toxiques, très toxiques, cancérigènes et mutagènes), et ceux nocifs (comprenant les molécules nocives, corrosives et irritantes) pour un être humain. Le processus d'intoxication est bien connu. Le produit arrive par contact puis pénètre dans l'organisme. Ensuite, il est transporté par le sang et est fixé par les organes ce qui peut déstabiliser leur fonctionnement. Dans le cas des fumées des feux de forêt, les substances pénètrent dans l'organisme par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée. Mais de manière générale, les fumées pénètrent principalement dans le corps par les voies respiratoires (figure 77).

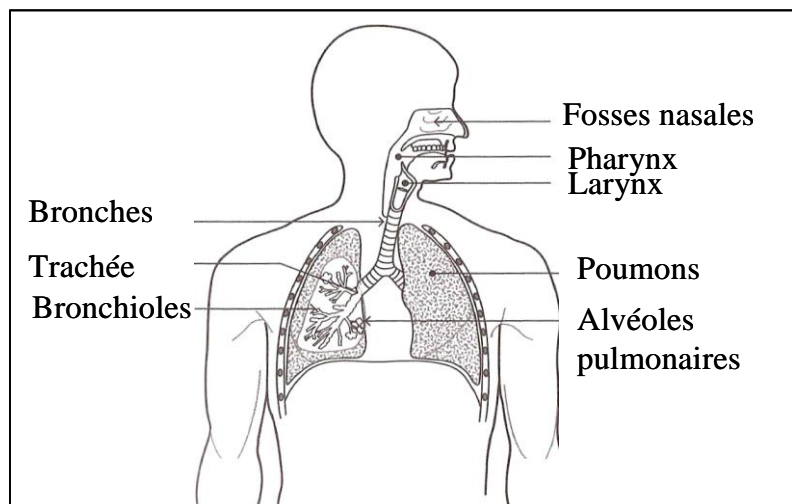


Figure 77 : Voies respiratoires.

Les fumées sont des particules fines. Dans un premier temps, elles traversent les voies respiratoires supérieures. Elles arrivent ensuite dans les poumons, au niveau des alvéoles pulmonaires. Elles rentrent alors en contact avec les capillaires sanguins qui irriguent les alvéoles pulmonaires, ainsi que les parois de l'estomac et des intestins. Les molécules présentes dans les fumées peuvent se fixer sur les vaisseaux ou perturber leur fonctionnement ou encore les traverser. Lorsque les particules atteignent des organes, elles peuvent s'y fixer en subissant ou non des transformations chimiques. Ces produits toxiques, métabolisés ou non restent sur les organes ou sont éliminés dans les urines, dans les fèces ou dans l'air expiré. Deux cas d'intoxication sont alors possibles : l'intoxication accidentelle et l'intoxication chronique :

► Intoxication accidentelle :

elle est considérée comme un accident de travail. Elle est due à la présence de molécules toxiques en quantités importantes. Elle provoque la mort très rapide des tissus atteints.

► Intoxication chronique :

elle aboutit aux pathologies professionnelles. Elle s'explique par l'absorption régulière de petites quantités de produits nocifs ou toxiques, qui se fixent sur les différents organes. Cette agression peut aller jusqu'à la destruction du tissu cellulaire.

II.1. Maladies professionnelles

Les pathologies qui répondent à un certain nombre de critères fixés par la réglementation issue du Code la Sécurité Sociale sont appelées maladies professionnelles. Elles sont prises en charge dans leur totalité par les caisses primaires d'assurance maladie. Le métier de pompier n'est pas reconnu comme métier à risque.

II.2. Les valeurs limites des substances toxiques dans l'air

Le risque toxicologique est lié aux concentrations des molécules absorbées dans l'air et au temps d'exposition. Afin de caractériser les risques, des hygiénistes ont défini des critères : toute atmosphère dont la concentration en polluant chimique est supérieure à la valeur limite d'un produit présente un risque d'intoxication, si elle est inférieure alors il y a peu de risque. Ces concentrations sont calculées à partir de données techniques, toxicologiques, cliniques et épidémiologiques. Les valeurs sont généralement données à titre indicatif et varient selon les pays.

Depuis 1982, les articles L.231-7 et R.231-55 introduisent les notions de valeurs limites dans le Code du Travail Français. La VME (Valeur Moyenne d'Exposition) est la concentration à ne pas dépasser pour une durée d'exposition de 8 heures. La VLE (Valeur Limite d'Exposition) est la concentration à ne pas dépasser sur une durée de 15 minutes. Périodiquement, le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) ainsi que d'autres

organismes officiels (exemple : l'Institut National de la Recherche et de la Santé) publient des listes de substances cancérigènes ou suspectées de l'être.

III. Analyse des fumées

Avant de parler d'intoxication potentielle par les fumées, il faut connaître la nature des substances émises. Pour cela, nous disposons d'un DTA/CPG/SM (*cf.* chap.VI, III.3), muni de tubes adsorbants permettant le captage des molécules présentes dans l'air autour d'un feu de forêt. Afin de pouvoir identifier les COV, SCOV et les différents produits de distillation et de recombinaisons présents dans les fumées de végétation, nous avons introduit une cinquantaine de nouveaux produits de références, ainsi notre banque actuelle comporte environ 700 produits.

Nos analyses portent sur :

► les fumées émises par cinq espèces représentatives du couvert végétal Corse à savoir le pin maritime et le pin laricio, le ciste de Montpellier, la bruyère arborescente et l'arbousier. Ces analyses sont réalisées au laboratoire au moyen d'un épiradiateur.

► les fumées émises lors d'incendie semi-terrain. Les parcelles d'expérimentation ont été équipées de capteurs. Cette étude a été réalisée en collaboration avec les sapeurs-forestiers de la Haute-Corse et de la Corse du Sud ainsi que l'ONF. Ce travail nous permet de mettre en place deux dispositifs de prélèvement. Le premier concerne les tubes adsorbant et le deuxième celui du captage d'une poche de gaz près de la flamme au moyen de sacs en Tedlar.

► les fumées émises lors d'incendie de feu de forêt sur terrain, au moyen de tubes à diffusion passive équipant les pompiers du Centre de Secours de Corte. Cette étude permet de passer à l'échelle du terrain et ainsi comparer les études. De plus, elle permettra d'observer les variations des quantités de fumées émises en fonction du type de végétation, des variations climatiques et du phytovolume.

III.1. Analyse des fumées au laboratoire

III.1.1. Matériels et méthodes

Pour l'analyse des fumées, nous disposons d'un épiradiateur. Il est constitué d'un serpentín métallique noyé dans un disque de silice pure de 10 cm de diamètre. Il délivre une puissance de 500 Watts et produit un rayonnement constant de $7,5 \text{ W.cm}^{-2}$ et de 3 W.cm^{-2} à 3 cm. Chaque échantillon est pesé et déposé sur l'épiradiateur. Un entonnoir en verre équipé d'une pompe portative munie d'un tube Tenax TA est placé à environ 20 cm au-dessus de l'échantillon pour ne pas perturber la combustion (figure 78).

Les prélèvements s'effectuent de juillet à mi-septembre hebdomadairement à la même heure (le matin vers 11 heures) sur deux années (2004 et 2005). L'échantillonnage est effectué sur un seul site (à Corte) de manière aléatoire. L'analyse est réalisée en double. Le tableau XXIX présente les conditions analytiques.

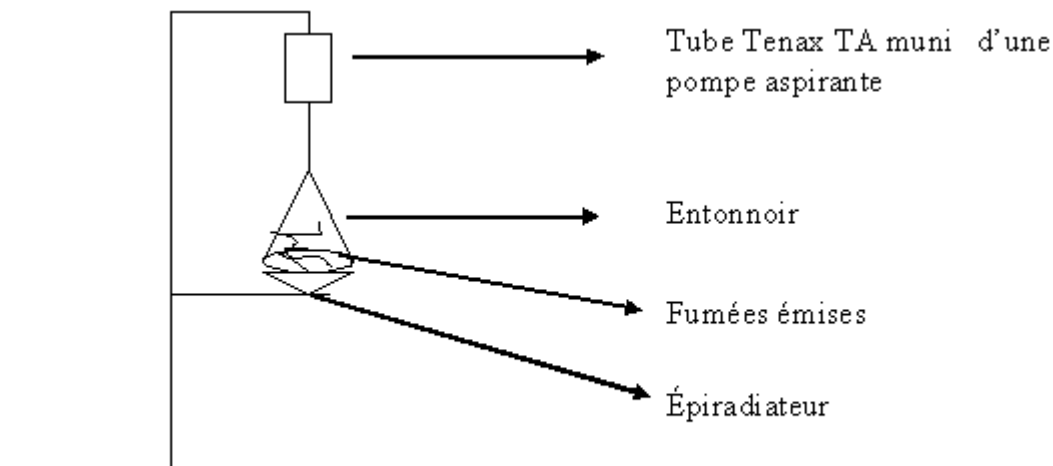


Figure 78 : Représentation du dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental est le suivant :

- Une balance Mettler PM 4600, pour évaluer la masse d'échantillon à introduire sur l'épiradiateur ($0,24 \text{ g} < m > 1,08 \text{ g}$) ;
- Un épiradiateur de puissance 500 Watts ;

- Un chronomètre pour mesurer le temps total de combustion ($d \approx 40$ s) ;
- Un entonnoir pour diriger et adsorber les fumées vers le tube Tenax TA ;
- Une pompe portative à débit constant ($100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) ;
- Des tubes Tenax TA ;
- Matériel végétal : pin maritime et pin laricio, ciste de Montpellier, bruyère arborescente et arbousier.

Tableau XXIX. Conditions analytiques

Appareil	Étape	Condition
ATD 400	Cartouche	Tenax TA
	Piège à froid	Tenax TA
	Vanne	$T = 200^\circ\text{C}$
	Étape 1 : test de fuite, dépressurisation	Pression en tête de colonne : 20 PSI
	Étape 2 : Purge	Durée : 1 min, $T_{\text{désorption}} : 250^\circ\text{C}$
	Étape 3 : 1 ^{er} étage	Durée : 10 minutes Débit de désorption 1 ccm $T_{\text{désorption}} : 250^\circ\text{C}$ $T_{\text{piège}} : -30^\circ\text{C}$
	Étape 4 : 2 ^{ème} étage	Durée : 5 minutes Débit de inlet split Débit de outlet split 1 pour 80 $T_{\text{piège}} : 280^\circ\text{C}$ Vitesse de chauffe du piège : $40^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$
Ligne de transfert		$T : 205^\circ\text{C}$
CPG	Colonne capillaire en silice fondue Programmation en température	Type : Rtx-1, diméthylsiloxane Dimensions : 60 m x 0,25 mm x 1 μm 45°C (5min) $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 260°C (10 min)
SM	faisceau électronique analyseur quadripolaire Gamme de masse	70 eV $33 \text{ à } 350 \text{ Da}$

III.1.2. Composition chimique des fumées

III.1.2.1. Analyses des fumées du pin laricio et du pin maritime

La figure 79 représente les profils chromatographiques reconstitués des molécules présentes dans les fumées de pin laricio et de pin maritime. Nous attribuons un pourcentage moyen relatif aux constituants identifiés. Nous présentons dans les tableaux XXX et XXXI les résultats analytiques des fumées émises par le pin laricio et le pin maritime.

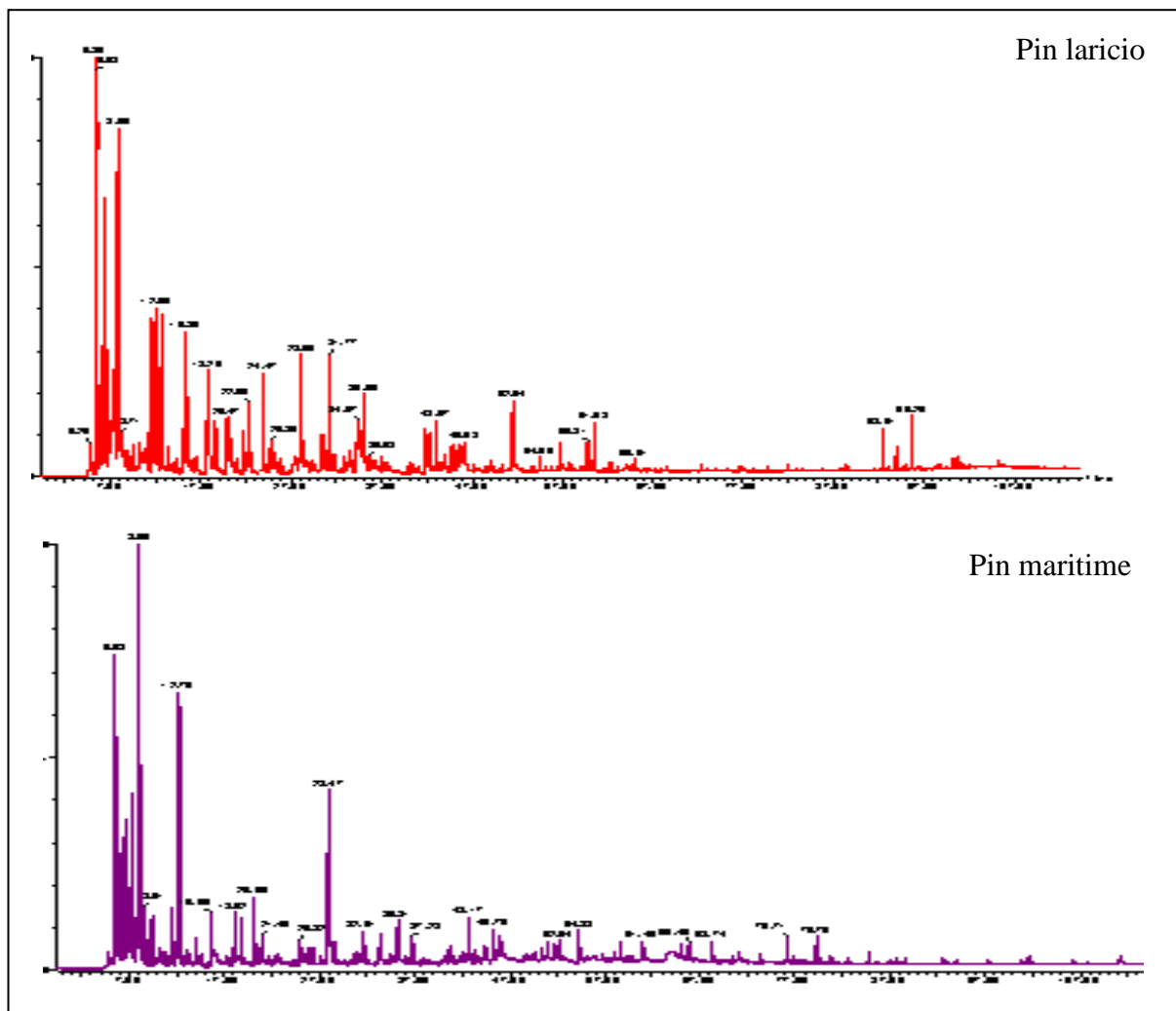


Figure 79 : Profils chromatographiques reconstitués des constituants présents dans les fumées du pin laricio et du pin maritime.

Tableau XXX. Composition des fumées émises par le pin laricio

N°	Nom	IRa	% (n=40)
1	butane ^a	400	1,3
2	isoprène ^a	504	1,3
3	benzène ^a	644	17,5
4	toluène ^a	749	27,2
5	octène ^a	764	1,3
6	furfural ^a	836	1,0
7	(m+p)-xylène ^a	853	6,1
8	styrène ^a	873	5,0
9	o-xylène ^a	880	0,1
10	nonène ^a	883	2,2
11	α-pinène ^a	931	1,8
12	benzaldéhyde ^a	935	2,3
13	5-méthylfurfural ^a	940	1,9
14	benzonirile ^a	962	0,5
15	décène ^a	987	1,7
16	phénol ^a	1002	5,8
17	indène ^a	-	1,2
18	o-, ou m-, ou p-tolualdéhyde ^a	1054/1053/1060	0,7
19	p-éthylphénol ^b	1096	0,1
20	naphtalène ^a	1161	3,0
21	2-méthoxy-4-méthylphénol ^b	-	2,0
22	dodécène ^a	1193	1,0
23	2,3-dihydrobenzofurane ^b	-	0,7
24	indanone ^b	-	0,4
25	2-méthylnaphtalène ^a	1276	0,7
26	2-méthoxy-4-vinylphénol ^b	-	1,6
27	tridécane ^a	1300	0,7
28	δ-élémente ^a	1335	0,8
29	eugénoï ^a	1337	0,2
30	α-copaène ^a	1379	0,4

31	β -élémostène ^a	1388	1,1
32	(E)- β -caryophyllène ^a	1424	3,1
33	β -copaène ^a	1431	0,6
34	α -humulène ^a	1456	0,9
35	isovalérate de 2-phényléthyle ^a	1465	0,5
36	germacrène D ^a	1480	1,8
37	δ -cadinène ^a	1516	0,4
38	α -amorphène ^a	1536	0,5
39	τ -muurolol ^a	1638	0,7
40	α -cadinol ^a	1640	0,1
41	oxyde de manoylé ^a	1996	0,1

Tableau XXXI. Composition des fumées émises par le pin maritime

N°	Nom	IRa	% (n=40)
1	butane ^a	400	12,3
2	isoprène ^a	504	20,6
3	benzène ^a	644	8,7
4	acide acétique ^a	651	15,1
5	toluène ^a	749	2,2
6	octène ^a	764	0,9
7	furfural ^a	836	7,6
8	éthylbenzène ^a	845	0,1
9	(m+p)-xylène ^a	853	0,5
10	styrène ^a	873	0,1
11	o-xylène ^a	880	0,1
12	nonène ^a	883	0,6
13	α -pinène ^a	931	0,8
14	décène ^a	987	5,0
15	phénol ^a	1002	0,5
16	p-crésol ^a	1055	0,6

17	o-guaiacol ^a	1065	1,6
18	nonanal ^a	1083	0,6
19	naphtalène ^a	1161	1,3
20	2-méthoxy-4-méthylphénol ^b	-	0,7
21	décanal ^a	1185	0,6
22	dodécène ^a	1193	0,3
23	1,2-benzenediol ^a	1205	0,1
24	2,3-dihydrobenzofurane ^a	-	3,9
25	indanone ^b	-	1,1
26	p-éthylguaiacol ^b	-	1,1
27	2-méthoxy-4-vinylphénol ^b	-	3,2
28	eugénol ^a	1337	0,4
29	(Z)-iso-eugénol ^a	1379	0,3
30	(E)-iso-eugénol ^a	1421	0,3
31	(E)-β-caryophyllène ^a	1424	3,5
32	β-copaène ^a	1431	0,5
33	germacrène D ^a	1480	0,3
34	(E,E)-α-farnésène ^a	1501	0,4
35	δ-cadinène ^a	1516	0,0
36	α-amorphène ^a	1536	3,3
37	α-humulène ^a	1456	0,5
38	(Z ou E)-phytol ^a	2080/2107	0,5

IRa, Indice de rétention apolaire obtenus en utilisant la série des alcanes (C5-30) sur la colonne Rtx-1 (60 m x 0,25 mm) ; ^a Composés identifiés par comparaison avec la bibliothèque Arômes des IRa ainsi que des spectres de masse ; ^b Composés identifiés par comparaison avec les bibliothèques commerciales et/ou de la littérature ; % pourcentage moyen relatif du signal reconstitué des constituants identifiés.

Dans les fumées issues de la combustion du pin laricio, 41 composés ont été identifiés, ce sont principalement des composés benzéniques et sesquiterpéniques. La figure 80 indique la proportion des principales familles chimiques présentes dans les fumées du pin laricio.

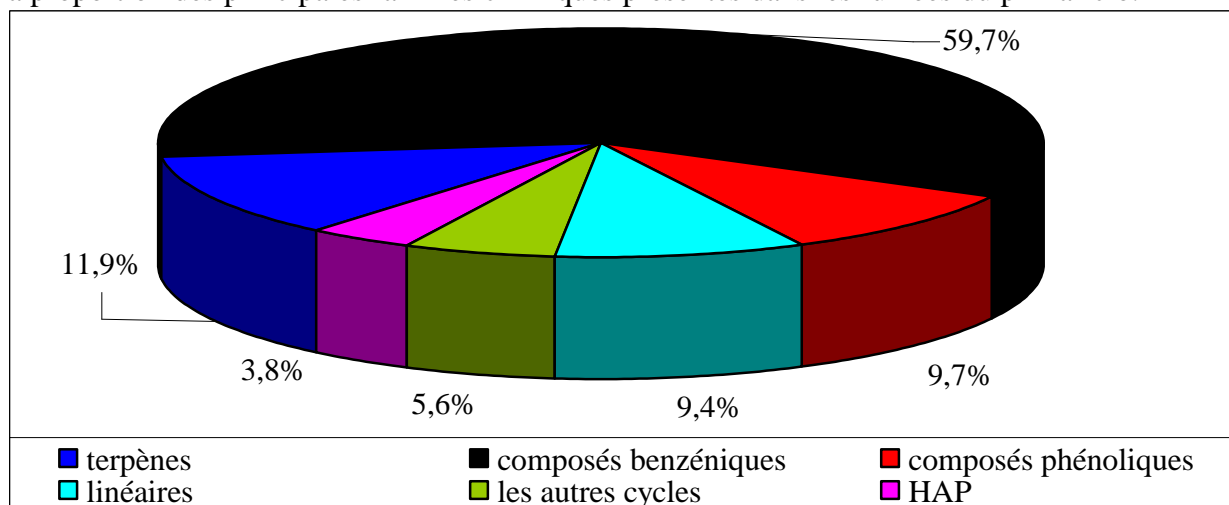


Figure 80 : Principales familles chimiques identifiées dans les fumées du pin laricio.

Les composés dérivés du benzène sont les constituants majoritairement présents dans les fumées et représentent 59,7 % des composés totaux identifiés. La seconde famille présente en quantité importante est la famille des terpènes (11,9 %) et notamment des sesquiterpènes avec comme composé majoritaire le (E)- β -caryophyllène. L' α -pinène n'est présent qu'à 1,8 % bien qu'il soit le constituant majoritaire des huiles essentielles [254] et des COVb émis par le pin laricio (chapitre VII). Cette différence peut s'expliquer par le fait que les monoterpènes ont leur point d'éclair plus bas (α -pinène, point d'éclair = 33°C) que les sesquiterpènes.

La teneur en (m+p)-xylène correspond à la somme des pourcentages relatifs des deux isomères qui coéluent.

Les composés phénolés représentent 9,7 % des constituants du mélange, le phénol étant le composé principal. Les composés linéaires non terpéniques regroupent les alcanes, les alcènes et l'acide acétique. Ils représentent 9,4 % du mélange.

Les autres cycles représentent 5,6 % du mélange total, ils sont constitués par les furanes (dont le furfural est le constituant majoritaire), les indènes et un composé azoté non hétérocycle à savoir le benzonitrile. Enfin, on trouve des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) essentiellement du naphthalène. La toxicité de certaines de ces molécules est connue. Nous regroupons à la fin de cette étude, l'analyse quantitative des BTEX (Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylènes) des différents végétaux ainsi que leur pouvoir toxique.

Dans les fumées de pin maritime, nous avons identifié 38 composés. Les proportions des principales familles chimiques présentes dans les fumées du pin maritime sont données à la figure 81.

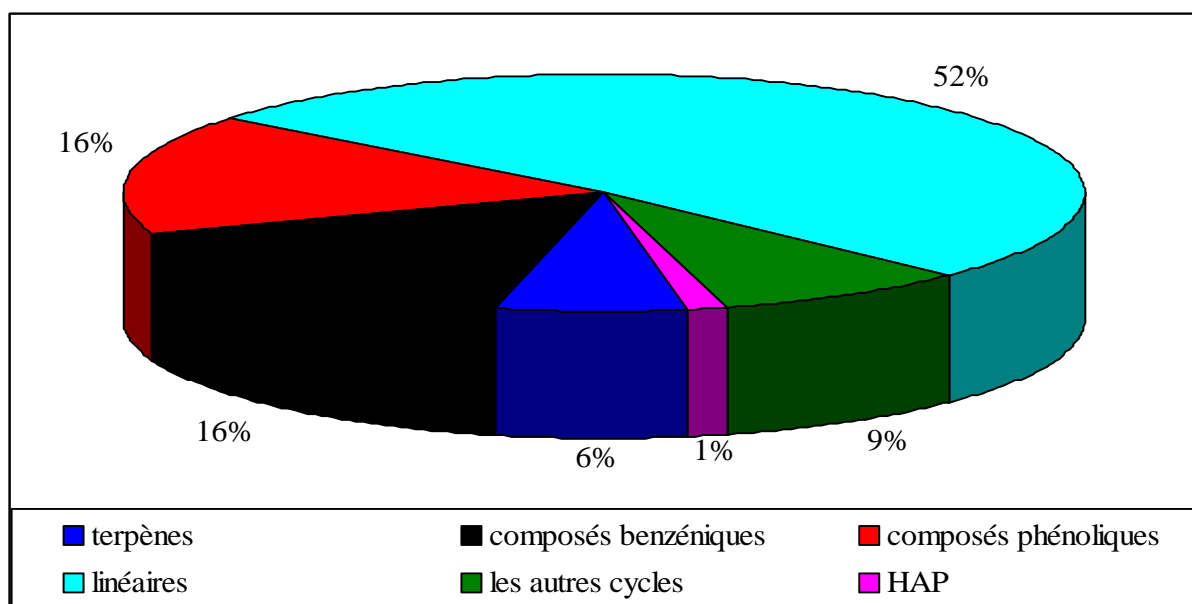


Figure 81 : Principales familles chimiques identifiées dans les fumées du pin maritime.

D'une manière générale, nous retrouvons les composés des fumées du pin laricio. Néanmoins, les proportions des diverses familles sont différentes. En effet, contrairement au pin laricio, les composés linéaires non terpéniques constituent les principaux composés (51,5 %). Parmi lesquels, on trouve comme composés majoritaires l'isoprène, l'acide acétique et le butane. L'isoprène est le squelette de base des terpènes. Sa proportion élevée peut être due à la dégradation des molécules terpéniques fortement présentes dans le pin maritime [251]. Comme pour le pin laricio, l' α -pinène se retrouve en faible proportion dans ces fumées bien qu'il soit le constituant majoritaire des COVb (chapitre VII). Ce sont les sesquiterpènes qui représentent le plus grand volume des COV biogénique avec le (E)- β -caryophyllène et l' α -amorphène comme composés majoritaires. La famille des dérivés du benzène constitue 15,7 % des molécules identifiées du mélange, alors qu'elle représente 58,9 % des constituants du mélange chez le pin laricio. À l'inverse, la proportion des composés phénolés est plus importante que dans le pin laricio. Les HAP sont moins présents dans les fumées. Ils sont représentés par un seul constituant à savoir le naphtalène. La proportion du furfural est forte (7,6 %). Elle représente 87 % de la classe des autres cycles. Ces résultats sont en accord avec l'étude réalisée par Alves et coll., [259] dans laquelle ils ont identifié les COV et les SCOV lors de la pyrolyse du pin maritime.

III.1.2.2. Analyse des fumées du ciste de Montpellier

Nous présentons dans le tableau XXXII les résultats analytiques des fumées émises par le ciste de Montpellier. La figure 82 représente un profil chromatographique reconstitué des molécules présentes dans ces fumées.

Tableau XXXII. Composition des fumées émises par le ciste de Montpellier

N°	Nom	IRa	% (n=40)
1	butane ^a	400	12,3
2	isoprène ^a	504	2,1
3	2-méthylfurane ^a	604	2,0
4	acide acétique ^a	651	33,5
5	acétate de méthyle ^a	660	5,0
6	benzène ^a	644	3,3
7	2,3-pentadione ^b	680	0,3
8	heptène ^a	685	0,5
9	2,5-diméthylfurane ^a	-	0,7
10	pyrrole ^b	-	0,6
11	toluène ^a	749	3,5
12	octène ^a	764	0,3
13	furfural ^a	836	6,6
14	2-méthoxyfurane ^b	840	7,3
15	éthylbenzène ^a	845	0,6
16	(m+p)-xylène ^a	853	1,2
17	styrène ^a	873	1,0
18	o-xylène ^a	880	0,4
19	nonène ^a	883	0,2
20	5-méthylfurfural ^a	940	0,9
21	benzonnitrile ^a	962	0,4
22	décène ^a	987	1,3
23	phénol ^a	1002	0,3
24	p-crésol ^a	1055	0,4

25	o-guaiacol ^a	1065	2,1
26	undécane ^a	1100	0,4
27	naphtalène ^a	1161	0,6
28	2-méthoxy-4-méthylphénol ^b	-	0,4
29	décanal ^a	1185	0,9
30	2-méthoxy-4-vinylphénol ^b	-	3,1
31	2,6-diméthoxyphénol ^b	1319	1,4
32	eugénol ^a	1337	4,3
33	triméthoxyphénol ^b	-	0,8
34	(E ou Z)-isoeugénol ^a	1379/1421	0,9
35	Oxyde de 13-épi-manoyle ^a	2016	0,5

IRa, Indice de rétention apolaire obtenus en utilisant la série des alcanes (C5-30) sur la colonne Rtx-1 (60 m x 0,25 mm) ; ^a Composés identifiés par comparaison avec la bibliothèque Arômes des IRa ainsi que des spectres de masse ; ^b Composés identifiés par comparaison avec les bibliothèques commerciales et/ou de la littérature ; % pourcentage moyen relatif du signal reconstitué des constituants identifiés.

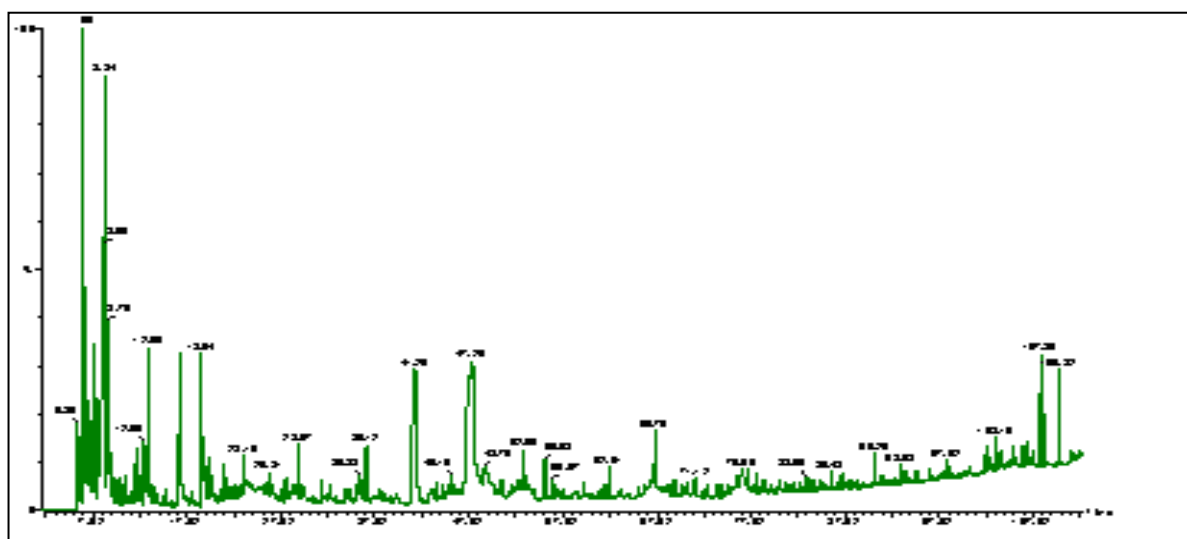


Figure 82 : Profil chromatographique reconstitué des constituants présents dans les fumées du ciste de Montpellier.

Dans les fumées issues de la combustion du ciste de Montpellier, 35 composés ont été identifiés. Ce sont principalement l'acide acétique, le butane et le furfural. La famille des composés linéaires est donc la première classe chimique présente dans les fumées du ciste et constitue 55,8 % des composés déterminés (figure 83). La seconde classe chimique comprend un composé azoté non hétérocycle (le benzonitrile) et des hétérocycles (18,1 %) comme le pyrrole (absent dans les fumées des pins). Les composés phénolés et benzéniques mis en évidence sont les mêmes que ceux présents dans les pins et représentent 25 % des constituants identifiés. Les terpènes sont représentés par l'oxyde de 13-épi-manoyle, qui est présent dans les volatils du ciste de Montpellier [253]. Ce dernier est déterminé ici en faible quantité en comparaison à sa forte proportion lorsque le végétal est chauffé à 200°C (chapitre VII).

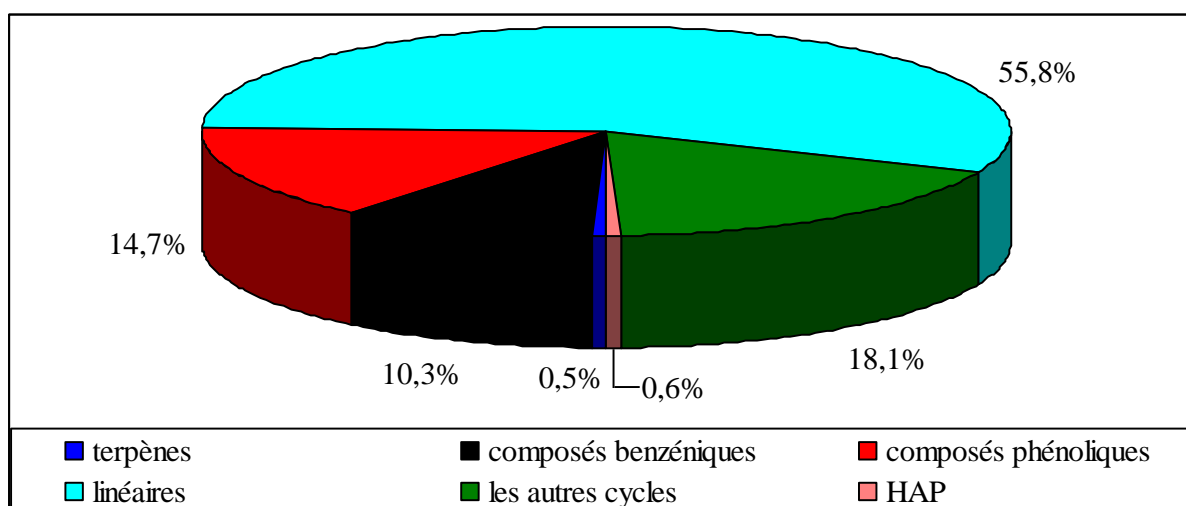


Figure 83 : Principales familles chimiques identifiées dans les fumées du ciste de Montpellier.

III.1.2.3. Analyse des fumées de la bruyère arborescente

La figure 84 relate un profil chromatographique reconstitué des molécules présentes dans les fumées de la bruyère arborescente. Nous présentons dans le tableau XXXIII les résultats analytiques des fumées correspondantes.

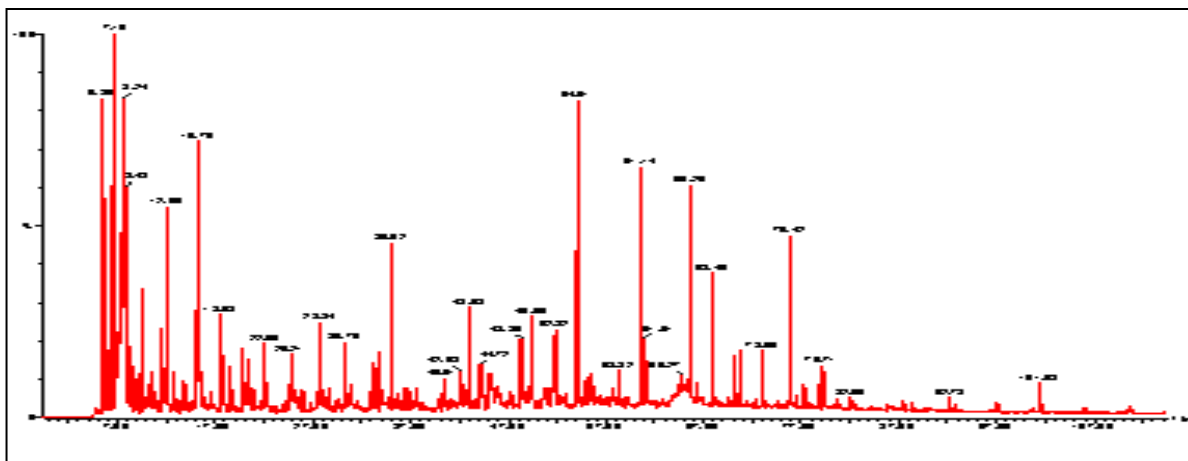


Figure 84 : Profil chromatographique reconstitué des constituants présents dans les fumées de la bruyère arborescente.

Tableau XXXIII. Composition des fumées émises par la bruyère arborescente

N°	Nom	IRa	% (n=40)
1	butane ^a	400	15,6
2	isoprène ^a	504	9,9
3	benzène ^a	644	10,1
4	acide acétique ^a	651	11,0
5	heptène ^a	685	0,9
6	toluène ^a	749	31,3
7	octène ^a	764	0,6
8	furfural ^a	836	1,0
9	éthylbenzène ^a	845	1,7
10	(m+p)-xylène ^a	853	0,5
11	styrène ^a	873	0,4
12	o-xylène ^a	880	1,4
13	nonène ^a	883	0,0
14	nonane ^a	900	0,3
15	propylbenzène ^a	944	0,4
16	benzonnitrile ^a	962	0,2
17	phénol ^a	1002	6,3
18	acéthophénone ^a	1044	0,6
19	p-crésol ^a	1055	0,7

20	guaicol ^a	1065	0,9
21	m-crésol ^a	1068	3,2
22	p-éthylphénol ^b	1096	0,1
23	undécane ^a	1100	1,1
24	naphtalène ^a	1161	0,3
25	dodécène ^a	1193	0,0
26	2,3-dihydrobenzofurane ^b	-	0,4
27	indanone ^b	-	0,3
28	2-méthylnaphtalène ^a	1276	0,1
29	1-méthylnaphtalène ^a	1291	0,3
30	2-méthoxy-4-vinylphénol ^b	-	0,0
31	tridécane ^a	1300	0,1
32	2,6-diméthoxyphénol ^b	1319	0,1
33	eugénol ^a	1337	0,1
34	biphényl ^a	1359	0,2

IRa, Indice de rétention apolaire obtenus en utilisant la série des alcanes (C5-30) sur la colonne Rtx-1 (60 m x 0,25 mm) ; ^a Composés identifiés par comparaison avec la bibliothèque Arômes des IRa ainsi que des spectres de masse ; ^b Composés identifiés par comparaison avec les bibliothèques commerciales et/ou de la littérature ; % pourcentage moyen relatif du signal reconstitué des constituants identifiés.

Nous avons mis en évidence 34 composés dans les fumées de la bruyère arborescente. Les composés majoritaires sont le toluène, l'acide acétique, le benzène, le butane et l'isoprène. Ces molécules constituent 77,8 % des constituants identifiés. La figure 85 présente la proportion des principales familles chimiques présentes dans ces fumées.

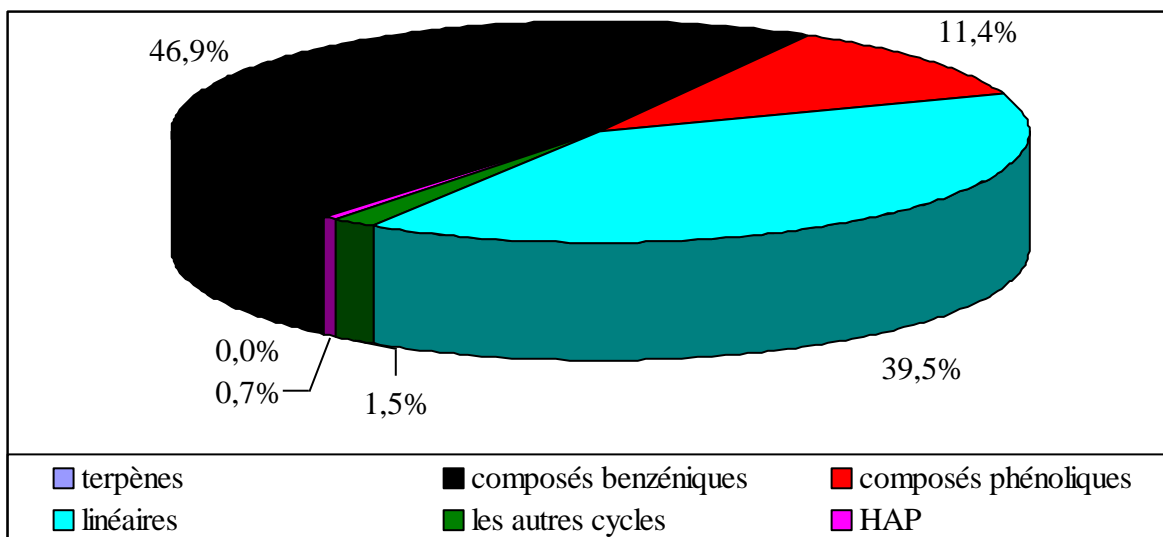


Figure 85 : Principales familles chimiques identifiées dans les fumées de la bruyère arborescente.

Les composés benzéniques représentent 46,9 % du mélange avec comme principaux constituants le toluène et le benzène. On remarque, qu'il n'y a pas de composés terpéniques, la bruyère étant non aromatique. Les composés linéaires constituent ensuite les molécules les plus abondantes. Ils représentent 39,5 % du mélange identifié et ses principaux composés sont le butane, l'acide acétique et l'isoprène. Les composés phénoliques représentent 11,4 % des constituants alors que les HAP seulement 0,7 %.

Le furfural et le benzonitrile sont deux molécules représentant 1,5 % du mélange.

III.1.2.4. Analyse des fumées de l'arbousier

La figure 86 est un profil chromatographique reconstitué des molécules présentes dans les fumées émises par l'arbousier. Le tableau XXXIV présente les résultats analytiques de ces fumées.

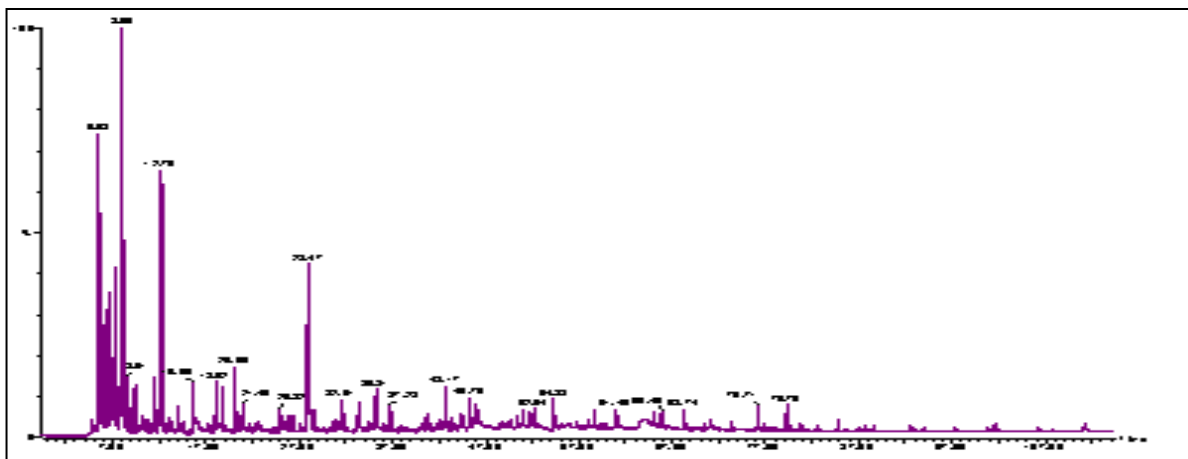


Figure 86 : Profil chromatographique reconstitué des constituants présents dans les fumées de l'arbousier.

Tableau XXXIV. Composition des fumées émises par l'arbousier

N°	Nom	IRa	% (n=40)
1	butane ^a	400	1,1
2	isoprène ^a	504	2,1
3	hexène ^a	550	4,4
4	3-méthylfurane ^a	620	2,9
5	acide acétique ^a	651	17,4
6	benzène ^a	644	10,9
7	heptène ^a	685	1,2
8	2,5-diméthylfurane ^a	720	1,3
9	1-méthylpyrrole ^b	-	0,4
10	pyrrole ^b	-	1,7
11	toluène ^a		9,3
12	octène ^a	764	0,9
13	octane ^a	800	0,8
14	furfural ^a	836	4,8
15	éthylbenzène ^a	845	1,5
16	(m+p)-xylène ^a	853	2,0
17	styrène ^a	873	2,7
18	o-xylène ^a	880	0,9

19	nonène ^a	883	1,3
20	benzaldéhyde ^a	929	1,4
21	propylbenzène ^a	944	0,3
22	(o, m, p)-éthyltoluène ^b	-	0,6
23	benzonnitrile ^a	962	1,3
24	(o, m, p)-éthyltoluène ^b	-	0,3
25	3-méthylstyrène ^a	984	0,2
26	décène ^a	987	1,0
27	phénol ^a	1002	7,9
28	benzofurane ^a	-	1,8
29	triméthylbenzène ^b	-	0,8
30	triméthylbenzène ^b	-	0,3
31	indène ^b	-	0,7
32	o-crésol ^a	1044	1,5
33	p-crésol ^a	1055	1,1
34	m-crésol ^a	1064	2,2
35	undécène ^a	1135	1,3
36	naphtalène ^a	1161	1,8
37	1,2-benzediol ^b	-	3,5
38	2-méthylnaphtalène ^a	1276	0,9
39	1-méthylnaphtalène ^a	1291	0,3
40	2-méthoxy-4-vinylphénol ^b	-	0,7
41	2,6-diméthoxyphénol ^b	1319	2,4

IRa, Indice de rétention apolaire obtenus en utilisant la série des alcanes (C5-30) sur la colonne Rtx-1 (60 m x 0,25 mm) ; ^a Composés identifiés par comparaison avec la bibliothèque Arômes des IRa ainsi que des spectres de masse ; ^b Composés identifiés par comparaison avec les bibliothèques commerciales et/ou de la littérature ; % pourcentage moyen relatif du signal reconstitué des constituants identifiés.

Dans les fumées issues de la combustion de l'arbousier, 41 composés ont été identifiés. L'acide acétique, le benzène et le toluène représentent 37,6 % des molécules.

La figure 87 présente la proportion des principales familles chimiques présentes dans ces fumées.

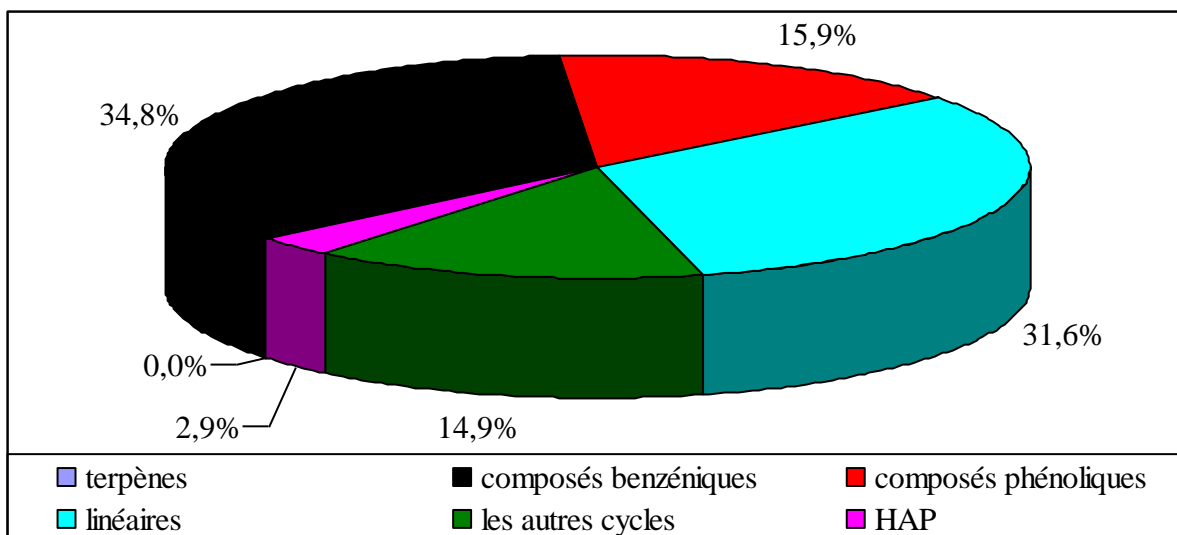


Figure 87 : Principales familles chimiques identifiées dans les fumées de l'arbousier.

Les composés dérivés du benzène sont les constituants majoritaires présents dans les fumées et constituent 34,8 % des composés identifiés. La seconde famille présentant une proportion intéressante sont les composés linéaires (31,6 %) avec comme principal constituant l'acide acétique. Les composés phénolés représentent 15,9 % des constituants du mélange. Le phénol en est le composé majoritaire (7,9 %) suivi des crésols (4,8 %) et de la 2,6-diméthoxyphénol. 14,9 % du mélange total sont des furanes (furfural), des indènes, des pyrroles et du benzonitrile (composé azoté). Enfin, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont représentés par le naphthalène et ses dérivés méthylés. On note, qu'il n'y a pas de composés terpéniques, l'arbousier étant non aromatique (chapitre VII).

III.1.2.5. Comparaison des fumées issues des cinq végétaux

Nous pouvons classer les composés contenus dans les fumées en 6 groupes de famille. Ces 6 groupes constituent la famille des COV et SCO. Chacun groupe possède une caractérisation chimique et chacune des molécules un pouvoir toxique ainsi que des valeurs d'exposition et d'inflammabilité spécifiques :

- ▶ Le benzène et ses dérivés ont un cycle aromatique en C6 ;
- ▶ Les terpènes, principalement constitués par des sesquiterpènes hydrocarbonés (pins) ;

- ▶ Le phénol et ses dérivés ont un cycle aromatique en C₆ avec au moins une fonction OH ;
- ▶ Les composés linéaires non terpéniques, à chaînes plus ou moins longues sont majoritairement des alcanes, des alcènes et des acides ;
- ▶ Les autres cycles, sont représentés par des furanes, des indènes, des pyrroles et des composés azotés non hétérocycles ;
- ▶ Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont composés de deux cycles aromatiques en C₆ accolés. Le naphthalène est le plus représenté.

Ces composés identifiés sont également décrits dans la littérature. Andreae et coll., [260] ont mis en évidence ces COV et ces SCOV dans les feux de forêt de type savane, tropicale et extratropicale. La pyrolyse de l'holocellulose et de la lignine a fait l'objet d'étude et permet d'expliquer la présence de ces composés [209-210, 261-265].

La combustion du matériel végétal passe par plusieurs phases qui peuvent se chevaucher et exister simultanément (pyrolyse, phénomènes d'oxydation, cf.chap VI). Les produits gazeux libérés sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone. Dans notre travail, nous nous sommes uniquement intéressés aux composés de masses moléculaires plus élevées (Da_{2,5}).

Les végétaux sont des composés ligno-cellulosiques. Leur processus de décomposition thermique et leur composition ont été étudiés [209-210, 261-267]. Les végétaux sont constitués de cellulose (polymère linéaire composé uniquement de résidus D-glucopy-ranose), d'hémicellulose (ensemble de polysaccharides), de lignine (polymère tridimensionnel riche en unité méthoxyle et phénolique) et d'extractibles (cf.chap VI).

Deux phénomènes entrent en jeu dans la composition des fumées : les phénomènes de distillation et de décomposition de la matière :

- ▶ Les composés terpéniques et certains composés linéaires sont issus des phénomènes de distillation. Lorsque le végétal est chauffé, la phase endothermique est due à la vaporisation de l'eau et des extractibles de faibles masses moléculaires.

- ▶ La dégradation thermique de la cellulose et de l'hémicellulose conduit à la formation des furanes et des pyrroles ainsi que de leurs dérivés [210, 261].

► La dégradation thermique de la lignine conduit à la formation du benzène et de ses dérivés (toluène, xylènes, styrène, benzaldéhyde, etc...) ainsi que des composés phénolés (phénol, crésol, éthylphénol, etc...) [209, 262]

De plus, Alén et coll., [261] montrent que la proportion de ces classes de famille varie lorsque la température de dégradation diffère. Butt [268] explique que la concentration des composés phénolés augmente en même temps que la concentration en dioxygène.

La figure 88 montre la proportion des constituants des végétaux obtenue par Cancellieri [183], pour le pin maritime, le ciste de Montpellier, la bruyère arborescente et l'arbousier issue de la végétation Corse.

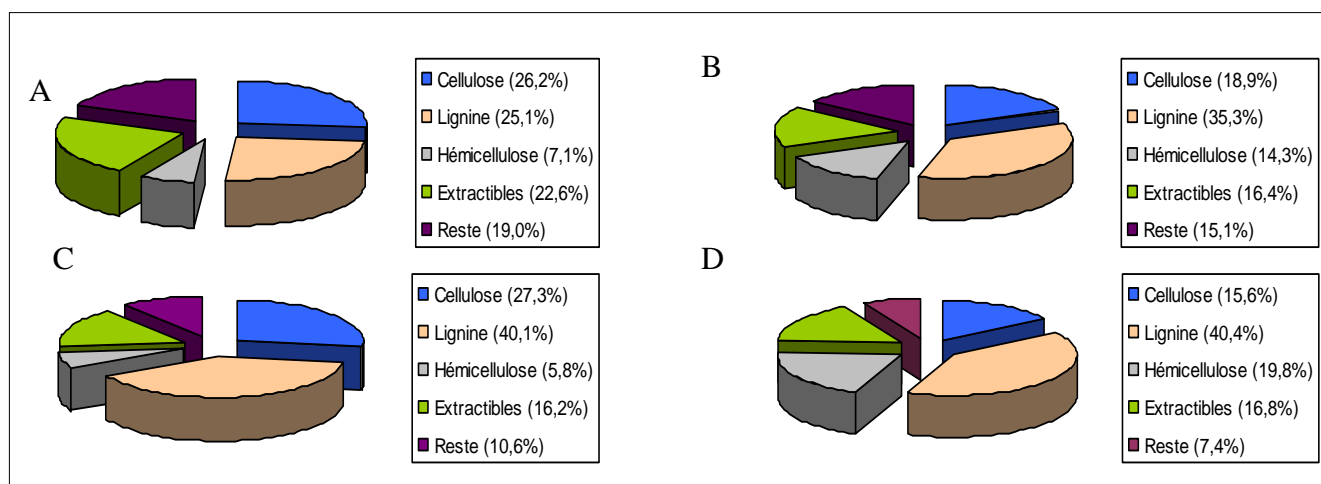


Figure 88 : Compositions du pin maritime (A), du ciste de Montpellier (B), de la bruyère arborescente (C) et de l'arbousier (D) [183].

En observant la composition des biopolymères, on note que le pin maritime est le composé ligno-cellulosique dont le pourcentage en lignine est le plus faible. Or, nous avons vu que la dégradation thermique de la lignine entraîne la formation des composés benzéniques et phénolés. Les fumées du pin maritime en sont constituées à 32,0 %, ce qui est le plus bas pourcentage après celui obtenu pour le ciste de Montpellier. Par contre, la bruyère et à l'arbousier ont la plus forte quantité de lignine (40,1 % et 40,4 %) et la plus forte proportion en composés benzéniques et phénolés (58,3 % et 50,7 %).

Le pin maritime contient le plus fort taux d'extractibles. Ses fumées sont principalement constituées de composés linéaires (51,5 %). Ces derniers peuvent provenir des procédés de distillation et de dégradation.

Alén et coll., [261] indiquent que les produits de dégradation thermique de l'hémicellulose de synthèse sont des composés linéaires comme l'acide acétique, les composés furaniques, les pyrroles ainsi que des traces de HAP (bien que les HAP soient surtout des produits de dégradation de la lignine). L'arbousier est le végétal qui possède le plus d'hémicellulose. Il possède les quantités de HAP les plus importantes (2,9 %) ainsi qu'une quantité non négligeable de composés pyrroliques (2,1 %).

Les produits de la dégradation thermique de la cellulose et de l'hémicellulose sont en grande partie des composés furaniques et linéaires. La bruyère est le biocombustible possédant le plus faible pourcentage en composés à hétérocycles (1,5 %) correspondant au plus bas pourcentage d'hémicellulose. Par contre, le ciste et l'arbousier produisent la proportion la plus importante en composés à hétérocycles (18,1 % et 14,9 %) et ont les taux d'hémicellulose les plus forts (14,3 % et 19,8 %).

Dans la littérature [209-210, 262-264], les produits brûlés sont des produits de synthèse qui ne correspondent pas forcément aux composés ligno-cellulosiques des végétaux. Les comparaisons entre les constituants des végétaux et les produits de dégradation doivent être interprétés avec précaution. Les variations entre les biopolymères pourraient par ailleurs expliquer les différences observées au niveau des proportions des composés.

De plus, on note qu'il n'y a pas de traceurs permettant de caractériser un végétal. En effet, ce sont les mêmes COV et SCOV qui sont présents dans les 5 végétaux à des proportions variables.

Les fumées ne contiennent pas de composés minéraux (fluorés, chlorés, cyanhydriques) contrairement aux fumées issues de feux urbains [269]. Ceci s'explique par la faible présence de minéraux dans les plantes [183]. On retrouve néanmoins des molécules présentes dans les feux de forêt dans l'atmosphère des maisons ayant subi un incendie [267]. Parmi les composés toxiques, l'ensemble des fumées contient des BTEX (Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylènes), de l'acide acétique, du styrène, du phénol, du benzofurane et du naphtalène. Ces molécules sont toutes irritantes pour les muqueuses et la peau [270-271].

III.1.2.6. Les BTEX dans les fumées des cinq végétaux

Les BTEX sont des molécules toxiques et font partie des COV les plus abondants [272-274]. Leur dosage en DTA/CPG/SM est assez simple car ce sont des molécules commerciales. Elles sont aussi pré-dosées ce qui diminue l'erreur lors des analyses.

Les risques toxiques des BTEX varient suivant leur nature. Le tableau XXXV regroupe les caractéristiques des BTEX. La Valeur Limite d'Exposition VLE (la concentration dans l'air avec un temps d'exposition de 15 minutes) et la Valeur Moyenne d'Exposition (limite de concentration dans l'air pendant un temps d'exposition de 8 heures) sont des critères de sécurité.

► Le benzène est un irritant ainsi qu'un déprimeur du système nerveux central. L'inhalation des vapeurs entraîne des céphalées, des vertiges, des nausées, des confusions ainsi que l'irritation des voies respiratoires. À long terme, c'est un déprimeur de la moelle osseuse et il est cancérigène.

► Le toluène est un irritant pour la peau et les muqueuses. En cas d'inhalation, il y a un risque de pneumopathie. Il provoque un psychosyndrome organique (fatigue, troubles du sommeil, perte de mémoire, etc...) et une cardiomyopathie à long terme.

► L'éthylbenzène sous forme de vapeur est très mal absorbé. Aucun effet néfaste des métabolites n'a été rapporté chez l'Homme.

► Les xylènes entraînent des vomissements répétés, des risques d'œdème pulmonaire, une atteinte neurologique (excitation puis effet narcotique) et à long terme une sécheresse nasale, une toux, une bronchite [275].

Parmi les autres composés toxiques et cancérigènes, on cite les HAP et plus particulièrement le naphthalène. Ce composé fait partie des particules fines pouvant être inhalés.

Tableau XXXV. Caractéristiques des BTEX

Nom	Toxicité	Inflammabilité	VME (mg.m ⁻³)	VLE (mg.m ⁻³)
benzène	élevée	élevée	16	30
toluène	moyenne	moyenne	375	550
éthylbenzène	moyenne	moyenne	435	650
xylènes	moyenne	moyenne	435	650

La quantification des BTEX se fait par injection liquide directe dans les tubes Tenax TA. L'étalonnage est effectué sur une gamme de masse comprise entre 5 et 500 µg. La quantification se fait en mode SIR, c'est-à-dire que le balayage se fait sur trois ions caractéristiques de chaque composé. Cette méthode permet une meilleure sensibilité. Le tableau XXXVI donne les caractéristiques de cet étalonnage.

Tableau XXXVI. Étalonage des BTEX

Nom	Mode SIR ion sélectionné	Gamme d'étalonnage (µg)	Equation de la droite d'étalonnage	R ²	LD pg	LQ pg
benzène	57, 77, 78	5-500	$y = 1,7 \cdot 10^7 x - 2180091$	0,999	0,23	0,76
toluène	65, 91, 92	5-500	$y = 4,7 \cdot 10^7 x + 4198154$	0,987	0,65	2,20
éthylbenzène	65, 91, 106	5-500	$y = 8,9 \cdot 10^6 x + 386236$	0,996	0,66	2,20
(m+p)-xylène	91, 105, 106	5-500	$y = 1,3 \cdot 10^7 x + 6485123$	0,988	0,46	1,55
o-xylène	91, 105, 106	5-500	$y = 4,4 \cdot 10^7 x - 1709302$	0,998	0,66	2,21

LD : limite de détection en mode SIR, définie comme étant le rapport signal sur bruit égal à 3 ; LQ : limite de quantification en mode SIR, définie comme étant le rapport signal sur bruit égal à 10

La figure 89 est un profil chromatographique de la solution étalon des BTEX en mode SIR. Toutes les analyses précédemment décrites ont été faites selon les deux modes d'identification des constituants du mélange (mode scan et mode SIR).

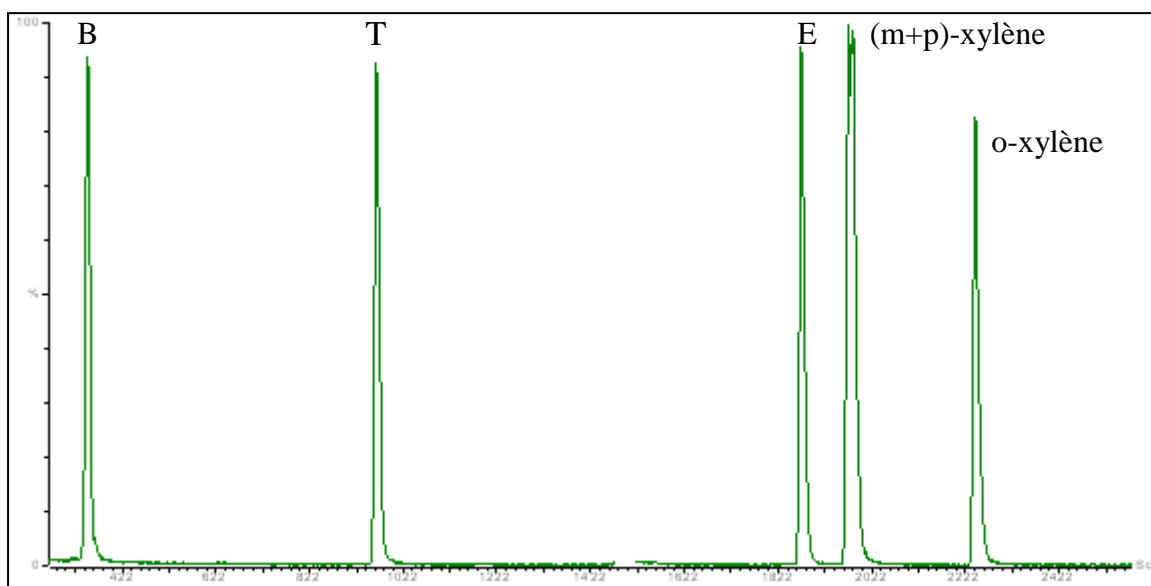


Figure 89 : Profil chromatographique reconstitué des BTEX en mode SIR.

Le tableau XXXVII présente les résultats des concentrations de BTEX présents dans les fumées des différents végétaux étudiés. La teneur est exprimée en microgramme par gramme du végétal frais.

Tableau XXXVII. Teneur des BTEX

Végétal	B ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	T ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	E ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	(m+p)-X ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	o-X ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Total ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	%
Pin laricio	462,6	259,7	0,0	188,8	7,4	918,5	45
Pin maritime	274,5	24,7	25,2	42,0	7,0	373,4	46
Ciste de Montpellier	402,5	151,6	31,2	154,7	18,3	758,3	52
Bruyère arborescente	471,3	496,5	49,0	38,7	36,9	1092,4	50
Arbousier	476,5	147,4	85,0	101,2	14,5	824,6	46

%, pourcentage moyen d'humidité des végétaux mesuré après passage à l'étuve pendant 24 heures [173].

La bruyère, le pin laricio, l'arbousier et le ciste sont les végétaux qui émettent le plus de BTEX. Le pin maritime par contre en émet moins. Ces résultats sont en accord avec les proportions de lignine. Le benzène est le composé le plus toxique de cette quantification. Sa teneur est comprise entre 274,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ et 476,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ suivie de celle du toluène qui varie entre 24,7 $\mu\text{g.g}^{-1}$ et 496,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$, les xylènes entre 49 $\mu\text{g.g}^{-1}$ et 196,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$ et de l'éthylbenzène comprise entre 0,0 $\mu\text{g.g}^{-1}$ et 85 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (figure 90).

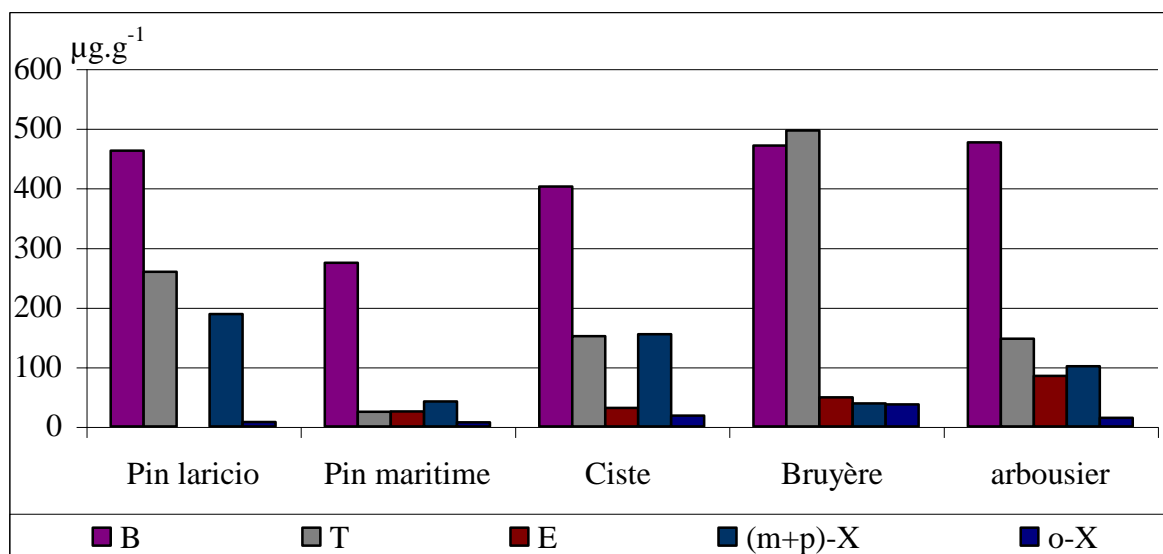


Figure 90 : Concentrations des BTEX en fonction des végétaux.

La concentration de benzène est relativement constante bien qu'elle soit légèrement plus faible dans le pin maritime. Le toluène est en quantité importante dans la bruyère. Les xylènes sont en faible quantité dans le pin maritime et la bruyère. L'éthylbenzène est le composé le moins abondant, avec toutefois une concentration plus forte dans l'arbousier.

Ces concentrations sont en accord avec celles données en bibliographie. Andreae et coll., [260] et Ciccioli et coll., [273] identifient ces composés dans les forêts de savane, tropicale et extratropicale. Ils montrent que le benzène varie entre 230 mg.Kg^{-1} et 490 mg.Kg^{-1} , le toluène entre 130 mg.Kg^{-1} et 400 mg.Kg^{-1} , l'éthylbenzène entre 13 mg.Kg^{-1} et 48 mg.Kg^{-1} et les xylènes entre 45 mg.Kg^{-1} et 200 mg.Kg^{-1} .

Les concentrations en BTXE sont liées aux teneurs de lignine des végétaux. Il existe d'autres facteurs influençant la production de fumées. Tous nos végétaux ont été brûlés de la même façon (même protocole). Toutefois, la taille du combustible est différente. Les combustibles de plus petits diamètres brûlent quasiment intégralement dans la phase de combustion alors que ce n'est pas le cas pour les plus gros combustibles. Cette différence de taille peut également être responsable de la variation des BTEX observée en laboratoire. Les autres paramètres pouvant faire varier les concentrations sont les facteurs météorologiques et la concentration en O₂. Ces grandeurs ont une forte importance dans les feux de forêt.

La première approche réalisée sur les fumées au laboratoire nous a permis d'identifier les fumées par espèces et de les classer en six groupes de famille, nous passons maintenant à l'échelle de « terrain » par l'analyse des fumées issues de brûlages dirigés.

III.2. Analyse de terrain

III.2.1. Dispositif expérimental

L'analyse des fumées s'est faite sur quatre parcelles instrumentées. Ces dernières sont équipées d'une pompe aspirante munie d'un tube Tenax TA fixé en avant du front de flamme. Le site 1 a été muni des deux dispositifs (dispositifs 1 et 2, description ci-dessous). L'analyse chimique est faite au moyen du couplage DTA/CPG/SM. La quantification des BTEX se fait en mode scan et en mode SIR (une seule analyse pour les deux modes). Par la suite, nous présentons succinctement les différentes parcelles, leurs situations géographiques, la composition végétale des parcelles ainsi que les dispositifs (figures 91 et 92) expérimentaux mis en place.

L'instrumentation mis en place sur le terrain est constitué de :

- Trois pompes de prélèvements : deux pompes réglées à 150 ml.min^{-1} pour l'analyse des fumées et une pompe de $2,5 \text{ l.min}^{-1}$ pour l'analyse des effluents gazeux ;
- Tubes Tenax TA ;
- Sacs Tedlar ;
- Un tuyau en téflon (inerte, T de fusion : 200°C) ;
- Un thermocouple.

Le dispositif 1 est constitué d'une pompe portative permettant d'aspirer un volume gazeux. Nous avons prélevé les fumées dans deux tubes Tenax TA pendant 15 minutes à un débit de 150 ml.min^{-1} . La zone de prélèvement est située en fin de parcelle de manière à analyser la composition de l'atmosphère en dehors de la zone de feu. Une fois le prélèvement établi, le tube est fermé avec des boulons en acier et placé dans une enceinte sous atmosphère non oxydante. Les gaz sont analysés le lendemain du prélèvement.

Le dispositif 2 est constitué d'une pompe portative permettant d'aspirer un volume gazeux de 25 litres dans la végétation via un tube résistant à la chaleur. Le gaz est transporté dans un sac (Tedlar) prévu pour les prélèvements gazeux. Deux sacs sont utilisés successivement afin de déterminer la composition de l'air à deux distances différentes du front de flamme. Nous disposons d'un thermocouple à l'endroit du prélèvement. Lorsque la température est inférieure à 200°C , nous remplissons le sac numéroté 1. Le sac numéroté 2 est rempli pour une température supérieure à 200°C . La zone de prélèvement est située en milieu de parcelle sur une hauteur comprise entre 20 cm et 2 m. Les sacs sont apportés au laboratoire et analysés au moyen du couplage DTA/CPG/SM en utilisant le système « online » du DTA (*cf.* chap.VI, figure 61).

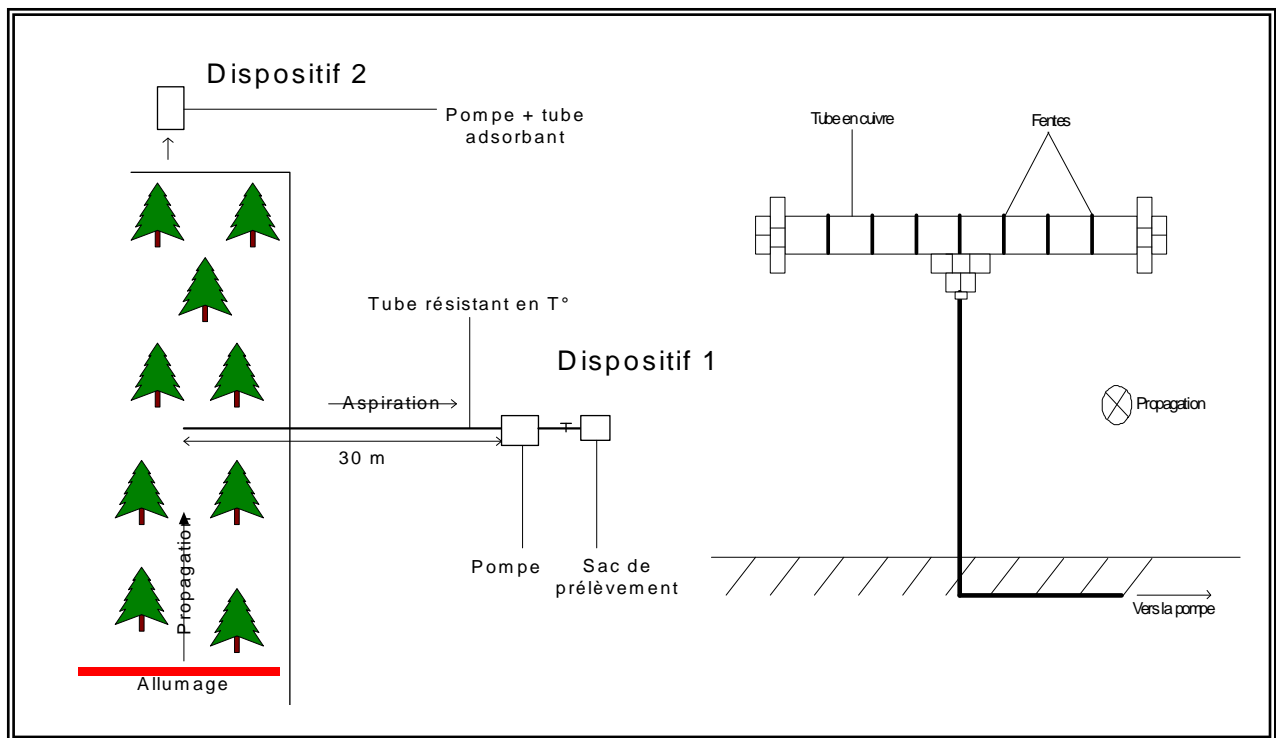


Figure 91 : Dispositif expérimental pour l'analyse des fumées sur le terrain.

La première parcelle (1) est située en Corse du Sud sur la commune de Sainte Lucie de Porto-Vecchio. Durant la période estivale, ce secteur est fréquemment soumis à des feux de forêt activés par des conditions venteuses, par une température estivale forte et par des états de sécheresse élevés. L'emplacement du site pour cette première expérience a été choisi par l'Office National des Feux (ONF). La parcelle expérimentale est de forme rectangulaire, de 30 mètres de long sur 80 mètres de large avec une pente. Une zone déserte a été établie tout autour de la parcelle afin d'éviter d'éventuel saut de feu pouvant propager le feu vers la vallée. La taille moyenne de la végétation a été estimée entre 2 et 3 mètres. La végétation se compose de plusieurs espèces à savoir le chêne (*Quercus ilex* L.), l'olivier (*Olea europaea* L.), l'arbusier (*Arbutus unedo* L.), le ciste de Montpellier (*Cistus monspeliensis* L.), la cytise (*Cytisus triflorus* L) et la bruyère (*Erica arborea* L.). La parcelle est équipée des deux dispositifs. L'allumage du feu a été réalisé le 02 juillet 2004 et l'analyse faite aussitôt.

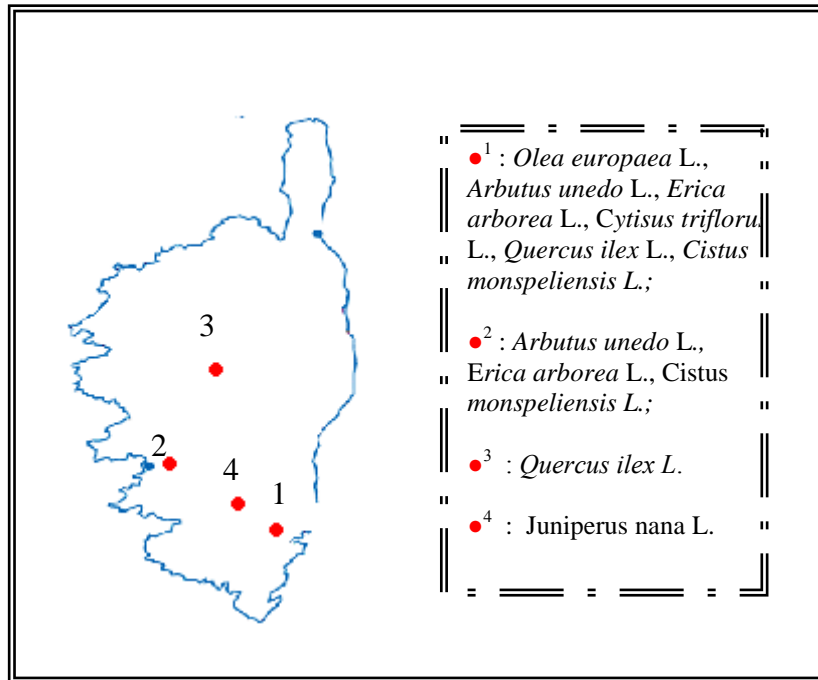


Figure 92 : Position géographique des quatre parcelles.

Le second site (2) est localisé au sud de la Corse (Cuttoli), proche de la ville d’Ajaccio. La station est caractérisée par plusieurs végétaux avec comme espèces dominantes l’arbousier (*Arbutus unedo* L.), la bruyère arborescente (*Erica arborea* L) et le ciste de Montpellier (*Cistus monspeliensis* L.). Le site a été équipé du dispositif 1. Le brûlage dirigé a été réalisé en collaboration avec l’ONF le 09 juin 2005.

La troisième parcelle (3) est localisée dans le nord de la Corse, à Corte (à 450 m d’altitude). La parcelle est rectangulaire (20 m x 10 m). Ce brûlage a été réalisé par l’Équipe Feux de l’Université de Corse en accord avec le préfet de Corse et les pompiers. La végétation n’est constituée que d’une seule espèce à savoir du chêne (*Quercus ilex* L.). L’allumage a eu lieu le 17 juin 2005.

Le quatrième site (4) est situé en Corse du Sud dans la région de Quenza à une altitude de 820 m (figure 93). La parcelle a été équipée du dispositif 1. Le brûlage dirigé a été réalisé par l’ONF le 21 juin 2005. La station est recouverte de genévrier (*Juniperus nana* L.).



Figure 93 : Photo du brûlage dirigé de Quenza sous la neige.

III.2.2. Analyses des fumées

III.2.2.1. Analyses des fumées sur le site 1

La figure 94 présente le profil chromatographique reconstitué des analyses faites selon les deux modes de prélèvements (1 et 2). Les composés analysés sont identiques quelque soit le mode de prélèvement (1 et 2) et leur quantité voisine. Les fumées sont présentes dans les deux sacs. Il nous a été difficile de prélever les composés volatils émis par les végétaux de la parcelle à une température inférieure à 200°C. Les fumées en amont poussées par le vent ont été aspirées par la pompe. Les deux sacs contiennent donc exclusivement des fumées. Le captage des fumées étant identique pour les deux dispositifs, nous avons choisi de n'utiliser que le premier dispositif pour la suite des prélèvements des différentes parcelles. Celui-ci est en effet plus simple à mettre en œuvre et présente moins de risque.

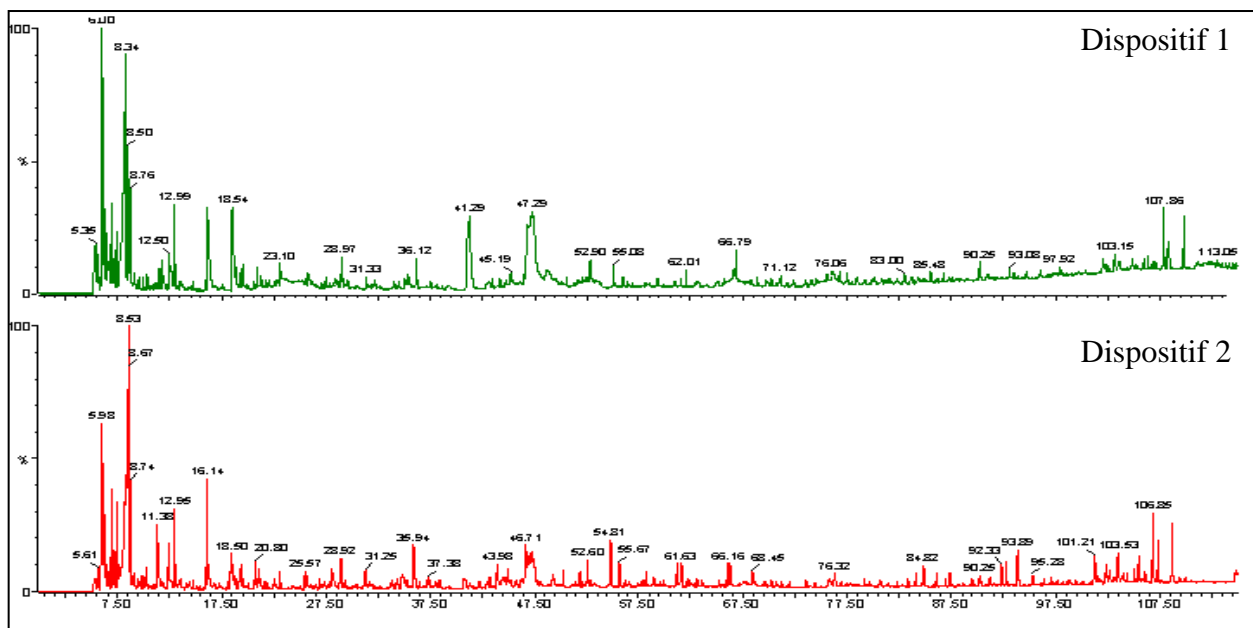


Figure 94 : Profils chromatographiques reconstitués des analyses faites selon le prélèvement 1 et le prélèvement 2.

La figure 95 représente la répartition des fumées issues de la parcelle 1 en six groupes.

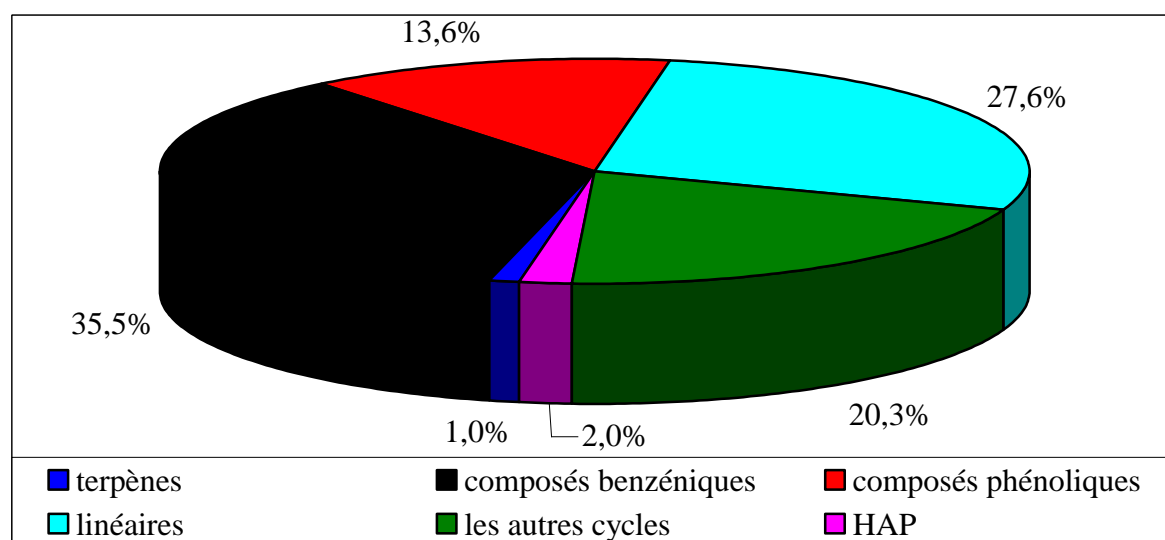


Figure 95 : Principales familles chimiques émises par les fumées dans la parcelle (1)

Nous avons identifié 37 composés. Les plus abondants sont le benzène, le toluène et le furfural. Ils représentent 39,6 % des composés identifiés. Les dérivés du benzène et du phénol constituent 49,1 % des molécules identifiées [276-277]. Le tableau XXXVIII présente les molécules émises sur cette parcelle (1).

Tableau XXXVIII. Analyses des fumées émises par le feu sur la parcelle (1)

N°	Nom	IRa	% (n=4)
1	butane ^a	400	1,0
2	furane ^a	490	3,8
3	acétone ^a	520	4,2
4	2-méthylpropanal ^b	-	1,1
5	méthylvinylketone ^a	520	0,7
6	2-méthylpentane ^b	-	0,3
7	2,3-butanedione ^a	565	6,2
8	heptane ^a	700	6,9
9	3-méthylbutanal ^b	-	1,2
10	benzène ^a	644	19,2
11	acide acétique ^a	651	1,3
12	heptène ^a	685	1,4
13	1-méthylpyrrole ^b	-	0,6
14	pyrrole ^b	-	1,5
15	toluène ^a	749	10,3
16	furfural ^a	836	10,1
17	éthylbenzène ^a	845	1,2
18	(m+p)-xylène ^a	853	1,7
19	styrène ^a	873	1,8
20	o-xylène ^a	880	0,7
21	nonène ^a	883	2,0
22	benzaldéhyde ^a	929	0,6
23	α -pinène ^a	931	1,0
24	5-méthylfurfural ^a	940	1,5
25	benzotrile ^a	962	0,9
26	décène ^a	987	0,7
27	phénol ^a	1002	3,6
28	benzofurane ^b	-	1,6
29	indène ^b	-	0,3
30	o-crésol ^a	1044	0,8

31	p-crésol ^a	1055	4,2
32	o-guaicol ^a	1065	0,4
33	naphtalène ^a	1161	2,0
34	décanal ^a	1185	0,6
35	4-éthyl-2-méthoxyphénol ^b	-	1,8
36	2-méthoxy-4-vinylphénol ^b	-	1,1
37	2,6-diméthoxyphénol ^b	1319	1,7

IRa, Indice de rétention apolaire obtenus en utilisant la série des alcanes (C5-30) sur la colonne Rtx-1 (60 m x 0,25 mm) ; ^a Composés identifiés par comparaison avec la bibliothèque Arômes des IRa ainsi que des spectres de masse ; ^b Composés identifiés par comparaison avec les bibliothèques commerciales et/ou de la littérature ; % pourcentage moyen relatif du signal reconstitué des constituants identifiés.

Les composés dérivés du benzène sont les constituants majoritaires présents dans les fumées et représentent 35,5 % des composés identifiés. La seconde famille présente en quantité importante est celle des linéaires (27,6 %). L' α -pinène est le seul composé représentant la famille des terpènes (1 %). Sa présence est certainement due au ciste de Montpellier (chapitre VII). 20,3 % du mélange total sont des furanes (furfural : 10,1 %), des pyrroles (2,1 %) ; des indènes (0,3 %) et le benzonitrile (0,3 %). Les pyrroles sont fortement présents et ont été notamment identifiés dans l'arbousier. La proportion élevée de composés à hétérocycles tel le furfural s'explique par la présence du ciste de Montpellier et de l'arbousier qui en contenaient également en forte proportion dans notre précédente étude (III.1.2). Les composés phénoliques représentent 13,6 % des constituants du mélange, le phénol (3,6 %) étant le composé majoritaire.

Enfin, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont représentés par un seul composé à savoir le naphtalène en proportion élevée (2,0 %). Les composés identifiés sont sensiblement identiques à ceux présents dans les analyses du ciste, de la bruyère et de l'arbousier réalisées au laboratoire.

Les BTEX représentent 33,1 % des molécules identifiées. L'analyse quantitative est présentée dans le tableau XLII.

III.2.2.2. Analyses des fumées sur le site 2

Nous avons pu identifier 22 composés, parmi lesquels on trouve les BTEX, les dérivés benzéniques et les composés phénolés. On remarque également deux composés monoterpéniques hydrocarbonés, un composé azoté (pyridine) et deux HAP (tableau IXL). Les composés les plus abondants sont le furfural, la pyridine représentant à eux seuls, 44,9 % du mélange identifié. La pyridine et le pyrrole sont des amines hétérocycliques qui possèdent respectivement 6 et 5 chaînons. La présence de la pyridine à cette concentration forte est difficile à expliquer. Ce composé n'est pas décrit dans la littérature comme un composé de dégradation thermique de la biomasse. On note que l'azote n'est pas un atome constituant des végétaux.

À une faible concentration, il aurait pu se former par recombinaison d'atomes de carbone présents dans les suies avec le N₂ de l'air peu réactif. Toutefois, sa concentration ne permet pas de formuler une hypothèse quant à sa présence.

Tableau IXL : Composés présents dans les fumées du site (2)

N°	Nom	IRa	% (n=2)
1	butane ^a	400	2,2
2	hexane ^a	600	5,7
3	benzène ^a	644	5,2
4	toluène ^a	749	6,8
5	furfural ^a	836	23,1
6	éthylbenzene ^a	845	2,3
7	(m+p)-xylène ^a	853	4,0
8	styrène ^a	873	4,0
9	1-hydroxy-2-propanone ^b	-	4,4
10	α-pinène ^a	931	2,2
11	2-furanone ^a	-	8,5
12	décane ^a	1000	0,7
13	undécane ^a	1100	0,8
14	naphtalène ^a	1161	2,1
15	pyridine ^b	1170	21,8

16	dodécane ^a	1200	1,0
17	4-éthyl-2-méthoxy-phénol ^b	-	1,8
18	2,6-diméthoxy-phénol ^b	1319	0,3
19	biphényle ^b	1359	0,8
20	(Z ou E)-isoeugenol ^b	1379/1421	1,0
21	pentadécane ^a	1500	1,1
22	fluorène ^b	-	0,2

IRa, Indice de rétention apolaire obtenus en utilisant la série des alcanes (C5-30) sur la colonne Rtx-1 (60 m x 0,25 mm) ; ^a Composés identifiés par comparaison avec la bibliothèque Arômes des IRa ainsi que des spectres de masse ; ^b Composés identifiés par comparaison avec les bibliothèques commerciales et/ou de la littérature ; % pourcentage moyen relatif du signal reconstitué des constituants identifiés.

Les autres cycles est constitué par 53,5 % du mélange. Le furfural et la pyridine sont les deux composés ultra majoritaires puisqu'ils représentent 84,0 % de la famille des autres cycles (figure 96). Bien que la végétation de la parcelle soit constituée de ciste de Montpellier, de bruyère et d'arbousier, trois nouveaux composés ont été identifiés à savoir la pyridine, la 2-furanone et le biphényle.

Cette cétone furanique a pu être formée par oxydation. 23,2 % des composés identifiés sont représentés par le benzène et ses dérivés. On peut par ailleurs noter que le toluène a une concentration plus élevée que celle du benzène. Les hydrocarbures linéaires forment la troisième classe présente à 15,8 %. Les composés phénolés sont faiblement représentés (3,0 % seulement du mélange). Le phénol n'est pas présent dans le mélange. L' α -pinène représente 2,0 %, c'est le constituant majoritaire des terpènes du bois [241]. Deux HAP sont représentés à 2,3%, il s'agit du naphthalène et du fluorène.

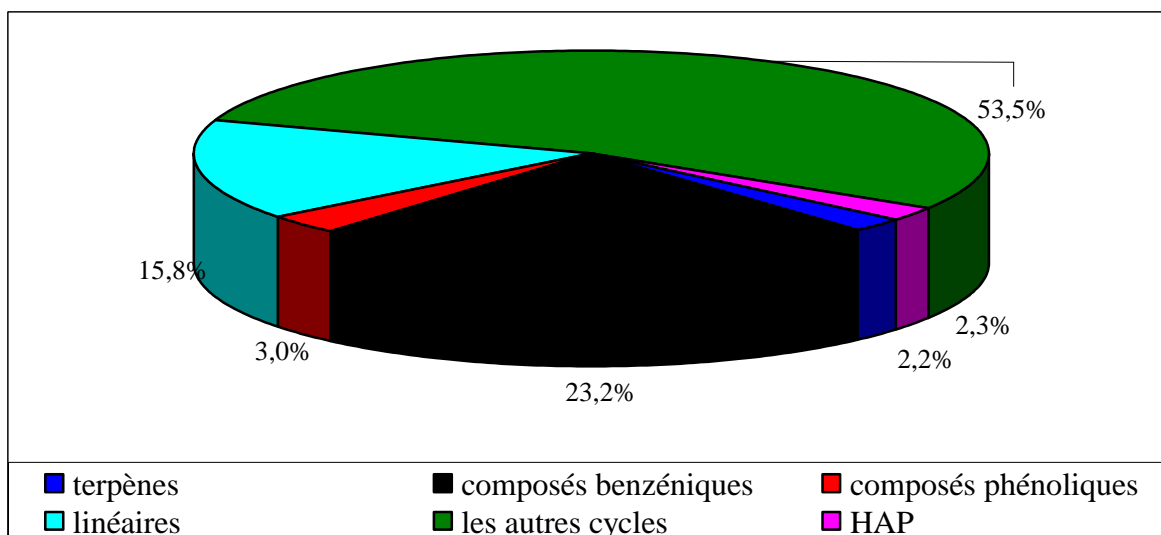


Figure 96 : Principales familles chimiques émises dans les fumées dans la parcelle (2).

III.2.2.3. Analyses des fumées sur le site 3

L'analyse des constituants du mélange a permis d'identifier 26 composés avec comme substances majoritaires le benzène et le toluène (tableau XL). Les molécules benzéniques composent 78,1 % du mélange. On retrouve quelques hydrocarbures cycliques représentant 0,5 % du mélange ainsi que quelques alcanes et alcènes linéaires (21,4 %). Ces molécules d'hydrocarbures n'ont été identifiées ni dans les fumées issues des cinq végétaux, ni dans celles des autres parcelles.

Les camions de pompiers à proximité du dispositif de prélèvement peuvent expliquer la présence de ces composés. Ce type d'hydrocarbures est en effet rencontré dans les fumées issues de pot d'échappement [278]. Les composés phénolés ne sont pas présents dans les fumées issues de cette parcelle constituée uniquement de chênes verts.

Tableau XL: Composés présents dans les fumées du site (3)

N°	Nom	IRa	% (n=2)
1	hexène ^a	550	2,0
2	benzène ^a	644	22,2
3	heptène ^a	685	8,5
4	heptane ^a	700	2,2
5	toluène ^a	749	34,7
6	hexanal ^a	780	0,8
7	octéne ^a	784	0,3
8	octane ^a	800	1,4
9	éthylbenzène ^a	845	8,6
10	(m+p)-xylène ^a	853	8,3
11	4-méthyl-octane ^b	-	0,8
12	2-méthyl-octane ^b	-	0,6
13	3-méthyl-octane ^b	-	0,8
14	styrène ^a	873	1,4
15	o-xylène ^a	880	2,0
16	éthylméthylcyclohexane ^b	-	0,4
17	éthylméthylcyclohexane ^b	-	0,1
18	éthylméthylcyclohexane ^b	-	tr
19	nonène ^a	890	0,3
20	nonane ^a	900	3,0
21	propylbenzène ^a	944	0,2
22	méthyl-nonane ^b	-	0,1
23	méthyl-nonane ^b	-	0,3
24	décane ^a	1000	1,0
25	méthyl-décane ^b	-	tr
26	undécane ^a	1100	tr

IRa, Indice de rétention apolaire obtenus en utilisant la série des alcanes (C5-30) sur la colonne Rtx-1 (60 m x 0,25 mm) ; ^a Composés identifiés par comparaison avec la bibliothèque Arômes des IRa ainsi que des spectres de masse ; ^b Composés identifiés par comparaison avec les bibliothèques commerciales et/ou de la littérature ; % pourcentage moyen relatif du signal reconstitué des constituants identifiés.

III.2.2.4. Analyses des fumées sur le site 4

29 composés ont été identifiés (tableau XLI). Parmi eux, on retrouve les BTEX ainsi que les dérivés benzéniques et phénoliques.

Tableau XLI : Composés présents dans les fumées du site (4)

N°	Nom	IRa	% (n=2)
1	acide acétique ^a	651	11,3
2	2,3-dihydrofurane ^b	-	1,5
3	benzène ^a	644	16,5
4	hexan-3-ol ^a	680	1,3
5	pyrrole ^b	-	1,7
6	2-cyclopenténone ^b	-	0,4
7	furfural ^a	836	3,9
8	éthylbenzène ^a	845	2,4
9	(m+p)-xylène ^a	853	2,8
10	styrène ^a	873	1,9
11	o-xylène ^a	880	1,6
12	benzaldehyde ^a	929	2,5
13	benzonitrile ^a	962	1,3
14	phénol ^a	1002	4,1
15	benzofurane ^b	-	2,3
16	4-hydroxybenzaldehyde ^b	-	1,0
17	indène ^b	-	2,7
18	o-crésol ^a	1044	3,3
19	p-crésol ^a	1055	2,8
20	guaicol ^a	1065	1,8
21	naphtalène ^a	1161	3,5
22	1,2-benzenediol ^b	1205	1,5
23	4-vinylphénol ^b	-	1,2
24	2-méthylnaphtalène ^a	1276	0,2
25	vinylgucyacol ^b	-	12,1

26	3-méthylnaphtalène ^a	1291	0,2
27	triacétine ^b	-	13,8
28	2,6-diméthoxyphénol ^b	1319	0,2
29	4-acetoxybenzaldehyde ^b	-	0,1

IRa, Indice de rétention apolaire obtenus en utilisant la série des alcanes (C5-30) sur la colonne Rtx-1 (60 m x 0,25 mm) ; ^a Composés identifiés par comparaison avec la bibliothèque Arômes des IRa ainsi que des spectres de masse ; ^b Composés identifiés par comparaison avec les bibliothèques commerciales et/ou de la littérature ; % pourcentage moyen relatif du signal reconstitué des constituants identifiés.

On a identifié un composé azoté (le benzonitrile) et d'autres qui n'ont fait l'objet d'aucune étude de toxicité chez l'Homme comme l'indène et la triacétine. La triacétine est en forte proportion puisqu'elle représente 13,8 % du mélange des composés identifiés. C'est un triester contenu dans les produits de dégradation des aérosols. Bien que la parcelle semblait être « propre », il devait y avoir à proximité de notre prélèvement des déchets de type aérosols. La figure 97 représente la proportion des différentes classes chimiques.

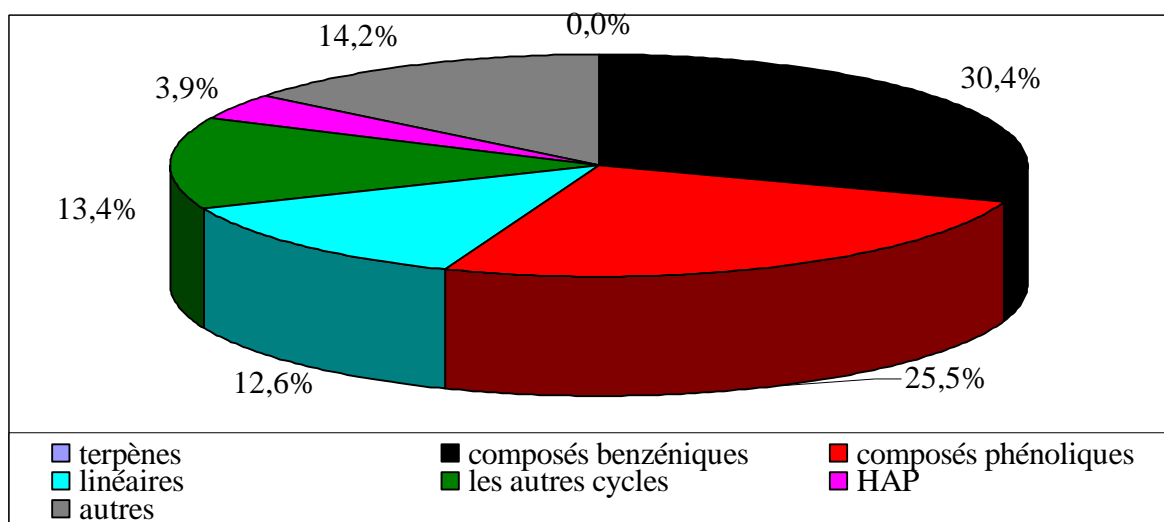


Figure 97 : Principales familles chimiques émises dans les fumées dans la parcelle (4).

Les composés dérivés du benzène sont les constituants majoritairement présents dans les fumées. Ils représentent 30,4 % des composés identifiés. La seconde famille présente en proportion importante est la famille des composés phénolés (25,5 %). Le 4-hydroxybenzaldehyde et surtout le vinylgucyacol sont en forte concentration. Ces composés ont été identifiés comme des produits de la dégradation de la lignine [209, 262]. Le *Juniperus nana* doit avoir une teneur en lignine importante ce qui expliquerait la forte quantité des dérivés du benzène et du phénol (55,9 %). La proportion en HAP est également importante et est due au naphthalène et à ses dérivés méthylés (3,9 %).

13,4 % du mélange total sont des furanes (furfural : 3,9 %), des pyrroles (1,7 %) , des indènes (2,7 %), du benzonitrile (1,3 %) et du benzofurane (2,3 %).

Les composés linéaires représentent 12,6 % du mélange des composés identifiés dont l'acide acétique est le composé majoritaire (89,7 % des composés linéaires).

Les BTEX représentent 23,2 % du mélange. L'analyse quantitative est présentée dans le tableau XLII. On note que le toluène n'est pas présent dans ces fumées.

III.2.2.5. Analyses des BTEX présents dans les fumées des différents sites

Comme précédemment (tableau XXXVI), nous allons doser la quantité de BTEX. Connaissant le débit de la pompe et la durée de prélèvement (15 minutes), nous allons comparer leurs quantités volumiques aux VLE. Le tableau XLII et la figure 98 présentent les résultats de cette analyse.

Tableau XLII : Concentration des BTEX dans les différentes parcelles expérimentales

Composés	Concentration (mg.m ⁻³)					
	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Déviaton (%)	VLE
benzène	30	27	54	40	0,21	30
toluène	6	13	78	0	0,11	550
éthylbenzène	4	23	62	23	0,18	650
xylènes	3	26	54	32	0,31	650

La concentration des BTEX varie d'une parcelle à l'autre. Ces variations sont dues essentiellement aux espèces végétales (proportions des constituants, phytovolume) et en moindre importance à l'hydrométrie, à l'hygrométrie et au vent.

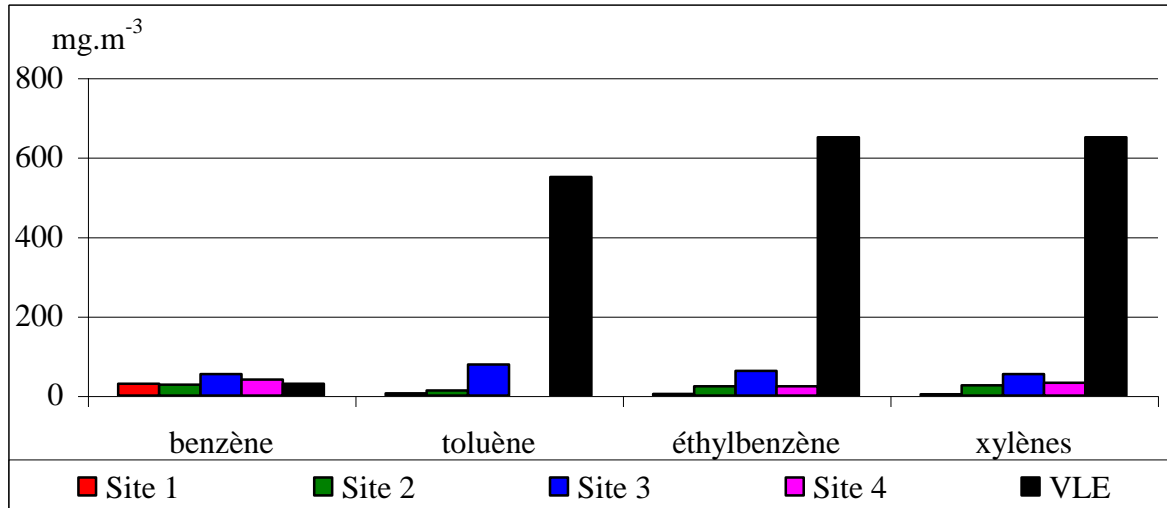


Figure 98 : Concentration des BTEX dans les différentes parcelles.

La concentration la plus forte en benzène se situe au niveau des parcelles 3 et 4. Leur quantité en benzène est supérieure à la valeur limite d'exposition. Pour les parcelles 1 et 2, les teneurs en benzène sont proches de cette valeur limite. On rappelle que le benzène est le composé le plus toxique de notre étude. La teneur la plus importante de TEX se situe au niveau de la parcelle 3 mais leur taux reste très inférieurs à la valeur limite d'exposition.

Les pompiers sont donc exposés à un environnement toxique dû essentiellement au benzène dans notre étude.

Timothy et coll., [279] établissent le potentiel toxique (Pt) en sommant la concentration des différents composés ayant un même pouvoir toxique. Si la somme est supérieure à 1, alors il y a un réel danger. Nous avons appliqué l'équation de Timothy aux TEX (toluène, éthylbenzène et xylènes).

$$Pt = \frac{[T] + [E] + [X]}{VLE[T] + VLE[E] + VLE[X]} \quad \{10\}$$

Pour l'ensemble des parcelles, le potentiel toxique P_t des TEX est inférieur à 1. Les TEX sont des molécules avec un pouvoir toxique relativement faible et de plus, leurs valeurs limites d'exposition sont élevées. Sur les sites de prélèvement, les TEX sont donc en proportion acceptable pour le personnel intervenant dans les feux de forêt.

Ces résultats indiquent que le personnel de lutte peut être sujet à des intoxications aiguës ou chroniques s'il est régulièrement appelé à intervenir. C'est pour cela, et par principe de précaution, le personnel intervenant lors de feux de végétation devrait porter un masque de protection.

Nous nous sommes intéressés aux BTEX, mais il existe parmi les composés présents dans les fumées étudiées dans cette thèse, de nombreuses molécules dont la toxicité a été établie. Nous pouvons citer par exemple : le phénol (VME : 19 mg.m^{-3}) qui pose des problèmes respiratoires, et ses dérivés comme les crésols (VME : 22 mg.m^{-3}) qui provoquent une sécheresse des muqueuses et à long terme entraînent une intoxication systémique. Le naphthalène (VME : 50 mg.m^{-3}) est absorbé par toutes les voies, l'inhalation en concentration importante provoque des céphalées et des malaise. Enfin, le furfural (VME : 8 mg.m^{-3}) provoque des irritations des muqueuses oculaires et des voies respiratoires.

À contre exemple, il existe des constituants présents dans les fumées et dont l'effet sur la santé humaine n'a pas été étudiée, on peut évoquer les diméthoxyphénols et le benzonitrile.

Toutefois, l'USDA (Département de l'Agriculture des États-Unis) [280] indique que les effets des fumées sont classés en 3 catégories. Les effets à court terme provoquant des irritations, des maux de tête et une réduction des capacités de travail. Les effets intermédiaires entraînant une réduction temporaire de la fonction pulmonaire, des bronchites chroniques, etc... Enfin, les effets à long terme sont comparés à ceux engendrés par la fumée de cigarette. Ce qui suggère la possibilité de développement de cancer (comme le benzène) ou des défaillances cardiaques. Toutefois, les effets à long terme sont malheureusement peu étudiés ce qui rend difficile la corrélation entre le pouvoir toxique des fumées et les risques inhérents.

III.3. Analyses des fumées par le dispositif mis en place en collaboration avec les pompiers

III.3.1. Méthode

Les prélèvements sont réalisés au moyen de tubes à diffusion passive (figure 62) pendant la campagne 2005 (de juillet à septembre). La collaboration pour cette étude a été faite avec les pompiers du centre de Secours de Corte travaillant dans le Centre-Corse.

Chaque pompier est équipé de ce dispositif. Lors d'une intervention, ils préparent le tube comme cela est décrit en annexe 3. Le temps d'intervention et le type de végétation sont relevés *a posteriori*. Les tubes utilisés sont récupérés et aussitôt analysés. La figure 99 présente la répartition des tubes dans l'équipe d'intervention.

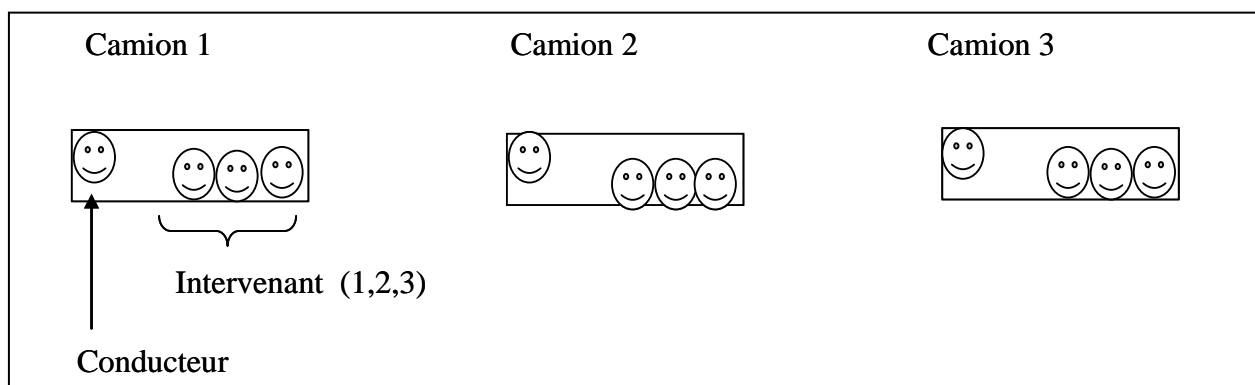


Figure 99 : Répartition des tubes sur une équipe de trois camions de pompiers de Corte.

III.3.2. Résultats

La saison 2005 n'a pas connu beaucoup d'incendie. Nous n'avons pu réaliser qu'une seule analyse de terrain. Le feu a eu lieu sur une surface inférieure à un hectare. La flore est une végétation basse composée de ciste et de bruyère. L'extinction du feu a pris moins d'une heure. Le tableau XLIII présente les analyses réalisées lors cette intervention.

Tableau XLIII. Analyse des composés émis lors d'une intervention de terrain

Nom	IRa	Conducteur (%)	Intervenant 1 (%)	Intervenant 2 (%)	Intervenant 3 (%)
acide acétique ^a	651	+	+	+	+
butanol ^a	658		+	+	+
toluène ^a	749		+		
hexanal ^a	780	+	+	+	+
octane ^a	800		+	+	+
γ-butyrolactone ^a	867		+	+	+
heptanal ^a	876		+	+	+
nonane ^a	900		+	+	+
benzaldéhyde ^a	935	+	+	+	+
octanal ^a	980	+	+	+	+
4-hydroxybenzaldéhyde ^b	-	+			
acéthophénone ^a	1036	+	+	+	+
dérivé lactone ^b	-	+			+
octanol ^a	1063		+	+	+
nonanal ^a	1081	+	+	+	+
acide benzoïque ^b	-	+	+	+	+
décanal ^a	1185	+	+	+	+
dodécane ^a	1200	+	+	+	+
undécanal ^a	1277	+			
tridécane ^a	1300	+			
dodécanal ^a	1379	+			
total		14	16	15	16

IRa, Indice de rétention apolaire obtenus en utilisant la série des alcanes (C5-30) sur la colonne Rtx-1 (60 m x 0,25 mm) ; ^a Composés identifiés par comparaison avec la bibliothèque Arômes des IRa ainsi que des spectres de masse ; ^b Composés identifiés par comparaison avec les bibliothèques commerciales et/ou de la littérature ; +, molécules identifiées.

Le feu de faible intensité n'a nécessité qu'un seul camion de pompier. On remarque néanmoins que 21 composés ont été identifiés. Le conducteur, placé près du camion, a été intoxiqué principalement par des hydrocarbures issus vraisemblablement du pot

d'échappement du véhicule. Les intervenants 1, 2 et 3 ont eux œuvré près du feu. Les analyses des tubes de ces trois pompiers sont proches mais sont très différentes de celle du conducteur. Les analyses des tubes sur les trois intervenants montrent deux nouvelles molécules que nous n'avons pas identifiées dans les diverses études réalisées sur les fumées dans ce chapitre, à savoir la γ -butyrolactone et un dérivé de lactone.

Bien que les lactones n'aient pas été identifiées dans les fumées au laboratoire et lors de brûlages dirigés, Faix et coll., [210] trouvent la γ -butyrolactone et de nombreuses molécules dérivées des lactones, lors de la dégradation de polysaccharide. La faible ampleur du feu et le manque de données rend difficile l'interprétation de ces résultats. Toutefois, il serait intéressant de multiplier ce genre d'études, qui pourrait nous donner des informations sur les quantités ainsi que sur la nature des molécules présentes dans les fumées lors d'incendie de grande ampleur. Ces données manquent, en effet, lors des différentes discussions avec les différents partenaires intervenants (pompiers, sapeurs-forestiers, ONF) suite aux incendies de végétations, ils s'interrogent sur la toxicité des fumées. En effet, après une intervention, ils ressentent généralement une gêne respiratoire.

III.3. Bibliographie sur les études épidémiologiques

Il existe peu d'études sur la relation qui existe ou non entre le métier de « pompier » (des personnels intervenant lors d'incendie de végétation) et le risque de cancers lié à cette activité. Les études sont généralement réalisées aux Etats-Unis au moyen de données statistiques. Parmi lesquels, on peut citer les travaux de Demers et coll., [281] qui cohortes une étude historique sur les pompiers employés entre 1927 et 1987 à Edmonton et Calgary et concluent que le risque à l'égard de l'ensemble des cancers augmente.

En 1994, Burnett et coll., [282] ont réalisé une enquête particulièrement vaste sur la mortalité due aux cancers chez les pompiers aux Etats-Unis, en utilisant le système national de surveillance des maladies professionnelle (NOMSS : National Occupational Mortality Surveillance System). Ils ont conclu que le risque de tous les cancers (combinés) augmentait chez les pompiers et même chez les pompiers de moins de 65 ans.

Therriault et coll., [283] montrent une augmentation de 35 % du risque de cancer du cerveau.

Le 31 octobre 2005, au Canada, la Ministre de l'immigration et du travail Madame Nancy Allan annonce des modifications sur la liste des maladies présumées augmentant les risques de cancer chez les pompiers. Les indemnisations concernent les cancers primitifs du colon, du rectum, de l'uretère, des poumons (chez les non fumeurs) pour un emploi cumulatif de 15 ans. Cette liste vient s'ajouter à celle comprenant les cancers primitifs du cerveau, de la vessie et du rein ainsi que de la leucémie.

IV. Conclusion

Dans notre première partie de ce chapitre, nous avons analysé les fumées issues de cinq végétaux au moyen d'un épiradiateur. La composition des fumées est semblable quelque soit le végétal, la différence vient des composés issus de la distillation (COVb notamment, pour les pins) ainsi que des proportions de chacune des familles chimiques établies. On note, que la proportion des composés benzéniques est plus importante dans les fumées issues du pin laricio, de la bruyère arborescente et de l'arbousier. Les composés à hétérocycles sont très présents dans les fumées issues de la dégradation thermique du ciste de Montpellier et de l'arbousier. La proportion des composés phénolés est comprise entre 9,7 et 16,3 % pour les différents végétaux. Les quantités de composés dit « linéaires » sont variables d'une espèce à l'autre. En effet, elle est importante dans le pin maritime, le ciste de Montpellier, la bruyère arborescente et l'arbousier. On retrouve la présence de quelques terpènes, notamment des sesquiterpènes dans les fumées des pins. Enfin, les HAP détectés sont en faible quantité et c'est du naphthalène.

La présence des différents groupes chimiques ainsi que leur quantité relative s'explique par la dégradation des différents constituants des végétaux (cellulose, hémicellulose et lignine) ainsi que des extractibles. Sur les cinq végétaux, il n'y a pas de traceur spécifique.

La quantification des BTEX sur les cinq végétaux est en accord avec les mesures réalisées dans la littérature. Le benzène est le composé majoritaire, et la quantité de BTEX varie de 373,4 $\mu\text{g.g}^{-1}$ à 1092 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Cette quantité est la plus faible pour le pin maritime et la plus élevée pour la bruyère arborescente.

Dans un second temps, nous avons instrumentalisé des parcelles qui ont subi un brûlage dirigé au moyen de tube adsorbant. On retrouve les groupes chimiques pré-établis dans notre échantillonnage au laboratoire. Nous avons trouvé dans ces parcelles cinq nouvelles molécules à savoir la pyridine, la triacétine, le biphényle, le fluorène et la 2-furanone. Pour les deux premières molécules, leur présence est due à des produits de combustions autres que la combustion de la biomasse, les trois dernières ont été décrites dans la littérature. Sur une parcelle, on remarque, que les pompiers sont également exposés aux vapeurs d'hydrocarbures issus des pots d'échappement de leurs véhicule. La quantification des BTEX et la comparaison avec la VLE a permis de conclure que le personnel intervenant dans les feux de végétation était exposé à une atmosphère dépassant cette valeur limite pour ce qui concerne le benzène et quelque soit le site de prélèvement. Les fumées issues des parcelles ayant subies un brûlage dirigé ont une composition plus riche en composés très volatils c'est-à-dire des molécules à faible masse moléculaire.

La troisième partie de ce chapitre concerne l'analyse des fumées issues des végétaux lors d'incendie réel et de grande ampleur. Malheureusement nous ne disposons que d'un seul prélèvement sur un feu de faible intensité. Néanmoins nous avons identifié parmi les 21 composés, deux lactones et démontré que les différentes personnes intervenant dans un feu n'absorbaient pas les mêmes composés. Le conducteur restant près du camion n'est pas exposé à la même atmosphère.

Les produits composants les fumées sont nombreux et variés. Leur composition dépend de différents facteurs tels le type de végétation, les conditions météorologiques. Malgré ces variations, on retrouve dans l'ensemble des fumées étudiées, des composés benzéniques, terpéniques, phénolés, des composés linéaires, des hétérocycles, ainsi que des HAP et des lactones. Ces molécules proviennent de la distillation et de la décomposition des biopolymères. Parmi ces composés, certains sont toxiques ou nocifs pour l'Homme tels les BTEX. Bien que la toxicité des fumées issues des feux de forêt ne soit pas clairement établie, nous avons montré qu'il existe une possibilité d'intoxication. À court, moyen et long terme, cette exposition peut provoquer des problèmes de santé plus ou moins graves pouvant aller jusqu'au cancer. Il est donc nécessaire de continuer à étudier la composition des fumées afin de connaître leurs effets sur l'organisme humain. Ce genre d'étude pourrait permettre la mise

en place, si nécessaire, de système de prévention auprès des pompiers ; multiplier les études épidémiologiques permettant la corrélation entre l'absorption des molécules présentes dans les fumées et le développement de certains types de cancers sur le personnel intervenant.

D'autres études sur la quantification des composés les plus toxiques présents dans les fumées sont en projet avec la mise en place de méthodes de travail, l'un concernant les sapeurs-forestiers pratiquant le brûlage dirigé pendant les phases de combustion avec et sans flamme, l'autre concernant les pompiers sur des feux de grande ampleur avec comme dispositif les tubes à diffusion passive.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le but de ce travail est double, il s'agit d'une part d'une étude sur la caractérisation de fruit à fort valeur identitaire et économique et, d'autre part une étude sur le risque encouru par le personnel intervenant lors d'un feu de végétation.

Cette première partie réalisée en collaboration avec l'INRA de San-Ghjulianu et le laboratoire de chimie des produits naturels ainsi que le programme interreg IIIA a permis de caractériser deux fruits par l'analyse des composés volatils qui forment l'arôme et l'identification de molécules à fort pouvoir anti-oxydant que sont les flavonoïdes.

Le premier fruit étudié est un hybride issu d'un croisement entre un clémentinier et un mandarinier. La clémentine est le premier produit d'exportation de l'île. L'analyse des volatils a permis de mettre en évidence 44 composés, les monoterpènes sont les molécules les plus abondantes dans la fraction volatile des jus de clémentine, de mandarine et des 65 hybrides issus de ce croisement. Le limonène, le γ -terpinène, le myrcène et l' α -pinène sont les composés majoritaires.

Nous avons comparé les deux modes d'obtention des jus de fruits frais et conclu que le zeste influençait significativement sur la quantité de volatils. En effet, les teneurs des huit principaux composés volatils diminuent significativement et cette diminution est comprise entre 23,5% et 54,7 % lorsque le jus est obtenu sans la peau en comparaison avec celui obtenu par pressage avec la peau.

L'étude du suivi des principaux composés volatils des fruits a montré que quelque soit le mode d'obtention des jus et quelque soit l'échantillon considéré, les concentrations des volatils augmentent tout au long de la phase de maturation. Puis, lors de la phase post-récolte les composés contenus dans l'écorce pallie la dégénérescence du fruit.

Les flavonoïdes sont des molécules reconnues pour leur pouvoir anti-oxydant et nous avons identifié trois flavanones glycosides et deux flavones polyméthoxylées dans les différents jus de fruit. Nous avons montré que la concentration des flavonoïdes est égale quelque soit le mode d'obtention des jus de fruit. De plus, leur quantités augmentent pendant la phase de pré-récolte puis diminuent sensiblement au-delà.

Le deuxième fruit étudié est les baies du myrte qui sont utilisés lors de l'élaboration des liqueurs et des vins de myrte. L'analyse de la fraction volatile a mis en évidence 36 constituants riches en monoterpènes. L' α -pinène, l'eucalyptol, le limonène et le (Z)-hex-3-èn-1-ol sont les composés volatils majoritaires. On note qu'il existe une variation inter-station ainsi qu'une variation sur les trois années d'études permettant d'inclure la notion de millésime. Il en est de même pour les composés polyphénoliques. On note la présence de deux acides phénoliques, de quatre flavanols, de cinq flavonols glycosides et de trois flavonols dans les baies du myrte. La myricétine et ses dérivés glycosides sont les principaux constituants.

Une étude sur la composition en volatils et en flavonoïdes des liqueurs et des vins de myrte est en cours de réalisation avec les différents producteurs. Cette analyse permettra de mettre en évidence d'éventuelle corrélation entre les baies et la flaveur des liqueurs et des vins. Ainsi, nous suivrons l'évolution des volatils et des flavonoïdes pendant la conservation des produits.

La deuxième partie est consacrée d'une part à l'analyse des COVb émis avant la pyrolyse des combustibles ligno-cellulosiques responsables d'EGE et d'autre part, à l'étude des polluants issus de la combustion incomplète des végétaux et leur toxicité sur le personnel intervenant lors d'un incendie.

Le préchauffage de la végétation dû a un front de flamme permet l'évaporation de l'eau et des COVb. Ces composés possèdent des points éclairés et des limites inférieures d'inflammabilité bas. L'émission de ces composés à différentes températures ($\leq 200^\circ\text{C}$) a permis d'identifier 24 et 26 COVb respectivement dans le pin laricio et le pin maritime. L' α -pinène est le composé majoritaire dans les deux pins. Dans le ciste de Montpellier, 37 composés ont été identifiés, les diterpènes sont les composés les plus importants et l'oxyde de 13-épi-manoyl est le constituant majoritaire. L'émission totale en équivalent α -pinène montre que le pin laricio est l'espèce qui émet le plus de COVb dans notre étude, en effet, il émet 13 fois plus de composés volatils que le pin maritime et 2,4 fois plus que le ciste. Ces quantités sont suffisantes pour former une poche de gaz comprise entre la valeur limite inférieure et supérieure d'inflammabilité.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux polluants émis par les fumées issues de la combustion des végétaux comme les COV, les SCOV et les HAP. On les classe en 6 groupes. La présence des différents groupes chimiques ainsi que leur quantité relative s'explique par la dégradation des différents constituants des végétaux (cellulose, hémicellulose et lignine) ainsi que des extractibles. L'étude sur cinq végétaux représentatifs du couvert végétal Corse au laboratoire a été entreprise, les molécules sont sensiblement de même nature mais diffèrent par leur proportion. En effet, les proportions des composés benzéniques sont plus importantes dans les fumées issues du pin laricio, de la bruyère arborescente et de l'arbousier. Les composés à hétérocycles sont très présents et plus particulièrement dans les fumées issues du ciste de Montpellier et de l'arbousier. La proportion des composés phénolés est comprise entre 9,7 et 16,3 % pour les différents végétaux. La quantification des BTEX sur les cinq végétaux est en accord avec les mesures réalisées dans la littérature. Le benzène est le composé majoritaire, et la quantité de BTEX varie de 373,4 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ à 1092 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

L'instrumentalisation de capteurs sur des parcelles ayant subi un brûlage dirigé a permis de mettre en évidence les mêmes sous classes de famille chimique que dans les fumées en laboratoire. La quantification des BTEX montre que le benzène est en concentration supérieure à la valeur limite d'exposition (VLE). Cette étude indique que les personnels intervenant dans les feux de végétation sont exposés à une atmosphère toxique.

Le dispositif de capteur à diffusion passive équipant les pompiers a permis d'identifier 21 composés, ce mode de prélèvement est à renouveler et permettra d'analyser les fumées issues de feux de végétation réels. Ainsi nous pourrions comparer les concentrations absorbées par les différents acteurs aux valeurs moyennes d'exposition (VME). Ces concentrations sont plus réelles, en effet, les pompiers sont exposés aux fumées de façon saccadée lors d'un incendie et le temps d'intervention dépend de l'ampleur du feu. De plus, la composition des fumées dépend de différents facteurs tels le type de végétation, les conditions météorologiques et la topographie ainsi que la puissance du feu. Ce dispositif devrait mesurer l'importance de ces différents facteurs dans la composition et la quantité de fumées émises.

D'autres études sur la quantification des composés les plus toxiques présents dans les fumées sont en projet avec la mise en place de méthodes de travail, l'un concernant les sapeurs-forestiers pratiquant le brûlage dirigé pendant les phases de combustion avec et sans flamme, l'autre concernant les pompiers avec la mise en place du dispositif ci-dessus cité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Ohloff G., Scent and fragrances, The fascination of odors and their chemical perspectives, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [2] Mori K., Nagao H., Yoshihara Y., Science, 286, 711-715-,1999.
- [3] Maarse H., Volatile compounds in foods and beverages, Food Science and technology, New York, 1991.
- [4] Kok M., Yong F., Lim G., Journal of Agricultural and Food Chemistry, 35, 779-781, 1987.
- [5] Macku C., Jennnings W., Journal of Agricultural and Food Chemistry, 35, 845-848, 1987.
- [6] Miszczak A., Forney C., Prange R., Journal of American Society for Horticultural Science, 120, 650-655, 1995.
- [7] Ferreira V., Fernandez P. Melendez J., Cacho J., Journal of Chromatography A, 695, 41-55, 1995.
- [8] Kok M.F., Yong F.M., Lian G., Journal of Agricultural and Food Chemistry, 35, 779-781, 1987.
- [9] Macleod J.L., De Troconi G., Phytochemistry, 21, 2523-2526, 1982.
- [10] Ibáñez E., López-Sebastián S., Ramos E., Tabera J., Reglero G, Food Chemistry, 63, 281-285, 1998.
- [11] Aubert C., Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53, 8881-8895, 2005.
- [12] Sugisawa H, Flavor Research Recent Adams, 1981.
- [13] Arthur C.L., Pawliszyn J., Analytical Chemistry, 62, 2145-2146, 1990.
- [14] Stevenson R.J., Chen X.D., Mills O.E., Food Research Institute, 29, 265-290, 1996.
- [15] Matish A.J., Rowan D.D., Banks N.H., Analytical Chemistry, 68, 4114-4118, 1996.
- [16] Kataoka H., Lord H.L., Pawliszyn J., Journal of Chromatography A, 880, 35-62, 2000.

- [17] Pellati A., Benvenuti S., Yoshizaki F., Bertelli D., Rossi M.C., *Journal of Chromatography A*, 1087, 265–273, 2005.
- [18] Riu-Aumatell M., Castellari M., Lopez-Tamames E., Galassi S., Buxaderas S., *Food Chemistry*, 87, 627–637, 2004.
- [19] Augusto F., Valente A.L.P., Tada E.D.S., Rivellino S.R., *Journal of Chromatography A*, 873, 17–127, 2000.
- [20] Paliyath G., Whiting M.D., Stasiak M.A., Mum D.P., Clegg B.S., *Food Research International*, 30, 95-103, 1997.
- [21] Zabetakis I., Holden M., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 74, 421-434, 1997.
- [22] Le Loch-Bonazzi C., Won E., *Lebensmittel-wissenschaft und technologie*, 24, 386-390, 1991.
- [23] Cannac-Arteaga D., Thèse de troisième cycle, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, 2001.
- [24] Bianchi F., Careri M., Musci M., *Food Chemistry*, 89, 527-532, 2005.
- [25] Mamede M.E.O., Pastore G.M., *Food Chemistry*, 96, 586-598, 2006.
- [26] Rosillo L., Salinas M.R., Garijo J., Alonso G.L., *Journal of Chromatography A*, 847, 155–159, 1999.
- [27] Blanch G., Reglero G., Herraiz M., Tabera J., *Journal of Chromatographic Science* 29, 11-15, 1991.
- [28] Burger B.V., Le Roux M., Munro Z.M., Wilken M.E., *Journal of Chromatography*, 552, 137-151, 1991.
- [29] Noij T., Van Es A., Cramers C., Kijjks J., *Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications*, 10, 60-66, 1987.
- [30] Nùñez A.J., Gonzalez L.F., Janak J., *Journal of Chromatography*, 300, 127-162, 1987.
- [31] Grob K., *Journal of Chromatography*, 84, 255-273, 1973.
- [32] Kolab B., *Journal of Chromatography A*, 842, 163-205, 1999.
- [33] Hallama R.A., Rosenberg E., Grasserbauer M., *Journal of Chromatography A*, 809, 47-63, 1998.
- [34] Bicchi C., Cordero C., Liberto E., Rubiolo P., Sgorbini B., *Journal of Chromatography A*, 1024, 217-226, 2004.
- [35] Arpino P., Prévôt A., Serpinet J., Tranchant J., Vergnol A., Witier P., *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, Ed. Masson, Paris, 1995.

- [36] Kováts E., Gas Chromatographic characterization of organic substances in the retention index system, in *Advances in Chromatography*, Chap. 7, 229-247, 1965.
- [37] Van Den Dool H., Kratz P.D., *Journal of Chromatography*, 11, 463-471, 1963.
- [38] Jennings W., Shibamoto T., Qualitative analysis of flavour and fragrance volatiles by glass-capillary gas chromatography, Ed. Jovanovitch H.B., Academic Press, New-York, 1980.
- [39] McLafferty F.W., Stauffer D.B., *The wiley/NB registry of mass spectral data*, A wiley Interscience Publication, 7 vol., Ed. Wiley & sons, New-York, 1989.
- [40] Joulain D., König W.A., *The atlas of spectral data of sesquiterpene hydrocarbons*, Ed. E.B.-Verlag, Hambourg, 1998.
- [41] Adams R.P., *Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy*, Allured Publishing Corporation, Carol Stream, Illinois, 1995.
- [42] König W.A., Hochmuth D.H., Joulain D., *Terpenoids and related constituents of essential oils*, University of Hamburg, Institute of Organic Chemistry, Hamburg, Germany, 2001.
- [43] Grundschober F., *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und –Forschung*, 92, 530-534, 1991.
- [44] Marriott P., Shellie R., Fergus J., Ong R., *Flavour and Fragrance Journal*, 15, 225-239, 2000.
- [45] Marriott P., Shellie R., Cornwell C., *Journal of Chromatography A*, 936, 1-22, 2001.
- [46] Casabianca H., Graff J.B., Jame P., Perruchietti C., *Journal of High Resolution Chromatography*, 18, 279-286, 1995.
- [47] Casabianca H., Graff J.B., Faugier V., Fleig F., Grenier C., *Journal of High Resolution Chromatography*, 21, 107-112, 1998.
- [48] König W.A., Bülow N., Saritas Y., *Flavour and Fragrance Journal*, 14, 367-378, 1999.
- [49] McLafferty F.W., Michnowicz J.A., *Chemtech*, 19, 182-189, 1992.
- [50] De Hoffmann E., Charette J., Stroobant V., *Spectrométrie de Masse*, 2^e édition, Ed. Dunod, Paris, 1999.
- [51] McLafferty F.W., Tureček F., *Interpretation of mass spectra*, Fourth edition, University Science Books, Sausalito, California, 1993.
- [52] Cambon A., *Science, Technique, Technologie*, 11, 4-10, 1989.
- [53] Yost R.A., Enke C.G., *Analytical Chemistry*, 51, 1251-1264, 1979.
- [54] Cazaussus A., Pes R., Sellier N., Tabet J.C., *Chromatographia*, 25, 865-869, 1988.

- [55] Decouzon M., G ribaldi S., Rouillard M., Sturla J.M., *Flavour and Fragrance Journal*, 5, 147-152, 1990.
- [56] Coleman W.M., Gordon B.M., Lawrence B.M., *Applied Spectroscopy*, 43, 298-304, 1989.
- [57] Kubeczka K.H., Schultze W., Form cek V., Herres W., New developments in essential oils analysis by Fourier-Transform spectroscopy, 10th International Congress of Essential Oils, Fragrances and Flavours, Washington, 16-20 Nov., 1986, Proceedings, Ed. Elsevier Science, 931-950, 1988.
- [58] Bicchi C., Frattini C., Raverdino V., *Journal of Chromatography*, 411, 237-249, 1987.
- [59] Le Qu r  J-L., *Analisis*, 20, 46-49, 1992.
- [60] Coleman W.M., Gordon B.M., *Journal of Chromatographic Science*, 29, 371-376, 1991
- [61] Winkler F.J., Gula ar F.O., Mermoud F., Bushs A., *Helvetica Chimica Acta*, 66, 929-941, 1983.
- [62] Winkler F.J., Gula ar F.O., Mermoud F., Bushs A., *Helvetica Chimica Acta*, 67, 488-492, 1992.
- [63] Harborne J.B., Biochemical systematics of flavonoids. In: Harborne J.B., *The flavonoids*, Ed. Chapman and Hall 1975.
- [64] Adrian J., Frangne R., *La Science Alimentaire de A   Z*, Lavoisier, Paris, 1991.
- [65] Cheftel J.C., Cheftel H., *Introduction   la Biochimie et   la Technologie Alimentaire*, 1, Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, 1992.
- [66] Marfak A., Thèse de troisième cycle, Université de Limoges, 2003.
- [67] Hadi M., Thèse de troisième cycle, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 2004.
- [68] Harborne J.B., *A guide to Modern Techniques of Plant Analysis*, 2^{de} Edition, Chapman and Hall, N.Y., 1991.
- [69] Tapiero H., Tew K.D., Nguyen Ba G., Math  G., *Biomed Pharmacother*, 56, 200-207, 2002.
- [70] Szent-Gyorgy A., *Presse Medicale* 46, 1893-1971, 1938.
- [71] Aherne A.S., O'Brien Nora M., *Nutritional Sciences*, 18, 75-81, 2002.
- [72] Birt D.F., Hendrich S., Wang W., *Pharmacology and Therapeutics*, 90, 151-177, 1999.
- [73] Van De Wiel A., Van Golde P.H., *European Journal of Internal Medecine*, 12, 484-489, 2001.
- [74] Cook N.C., Samman S., *Journal Nutritional Biochemistry*, 7, 68-81, 1996.
- [75] Winkel-Shirley B., *Physiology and Metabolism*, 7, 218-223, 2002.

- [76] Remesy C., Manach C., Demigne C., Texier O., Regeat F., *Médecine et Nutriment*, 32, 17-27, 1996.
- [77] Shui G., Leong L.P., *Journal of Chromatography A*, 977, 89-96, 2002.
- [78] Heim K.E., Tagliaferro A.R., Bobilya D.J., *Journal of Nutritional Biochemistry*, 13, 572-584, 2002.
- [79] Rosenberg Zand R.S., Jenkins D.J.A., Diamandis E.P., *Journal of Chromatography B*, 777, 219-232, 2002.
- [80] Steinmetz K.A., Potter J.D., *Journal of the American Dietetic Association*, 96, 1027-1039, 1996.
- [81] Chen H., Zuo Y., Deng Y., *Journal of Chromatography A*, 913, 387-395, 2001.
- [82] Schieber A., Keller P., Carle R., *Journal of Chromatography A*, 910, 265-273, 2001.
- [83] Justesen U., Knuthsen P., Torben L., *Journal of Chromatography A*, 799, 101-110, 1998.
- [84] Escarpa A., Gonzalez M.C., *Journal of Chromatography A*, 823, 331-337, 1998.
- [85] Belajová E., Suhaj M., *Food Chemistry*, 86, 339-343, 2004.
- [86] Kuti J., *Food Chemistry*, 85, 527-533, 2004.
- [87] Baranowski R., Kabut J., Baranowska I., *Analytical Letters*, 37, 157-165, 2004.
- [88] Careri M., Elveri L., Mangia A., Musci M., *Journal of Chromatography A*, 881, 449-460, 2001.
- [89] Adrian A.F., Laurie J., Arakaki C., Murphy S.P., *Journal of Food Composition and Analysis*, 17, 1-35, 2004.
- [90] Carbonne V., Montoro P., de Tommasi N., Pizza C., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 34, 295-304, 2004.
- [91] Materska M., Piacente S., Stochmal A., Pizza C., Oleszek W., Perucka I., *Phytochemistry*, 63, 893-898, 2003.
- [92] Le Nest G., Caille O., Woudstra M., Roche S., Guerlesquin F., Lexa D., *Inorganica Chimica Acta*, 357, 775-784, 2004.
- [93] Scheidt H.A., Pampel A., Nissler L., Gebhardt R., Huster D., *Biochimica et Biophysica Acta*, 1663, 97-107, 2004.
- [94] Rosset R., Cande M., Jardy A., *Chromatographie en phase liquide et supercritique*, Masson, Paris, 1991.
- [95] Chiaramonti N., thèse de Troisième Cycle, Université de Corse, 1996.
- [96] Cremin P., Donnelly D.M.X., Wolfenser J.L., Hostettmann K., *Journal of Chromatography A*, 710, 273-285, 1995.

- [97] Wolfenser J.L., Hostettmann K., Spectroscopy Europe, 8, 7-12, 1996.
- [98] Loru F., Thèse de troisième cycle, Université de Nice Sophia Antipolis, 1999.
- [99] Carini M., Aldini G., Furlanetto S., Stefani R., Maffei Facino R., Journal of Pharmacology Biomedical Analytical, 24, 517-526, 2001.
- [100] Baldi A., Rosen R.T., Fukuda E.K., Ho C.T., Journal of Chromatography A, 718, 89-97, 1995.
- [101] Ruberto G., Renda A., Daguino C., Amico V., Spatafora C., Tringali C., De Tommasi N., Food Chemistry, 100, 203-210, 2007.
- [102] Roberts J.K., Smith R.J., Journal of Chromatography A, 677, 385-389, 1994.
- [103] Albert K., Journal of Chromatography A, 703, 123-147, 1995.
- [104] Sidemann U.G., Lenz E.M., Analytical Chemistry, 68, 106-110, 1996.
- [105] Korhammer S.A., Bernreuther A., Journal of Analytical Chemistry, 354, 131-135, 1996.
- [106] Albert K., Schlotterbeck G., Tseng L.H., Braumann U., Journal of Chromatography A, 750, 303-309, 1996.
- [107] Praloran J.C., Les agrumes, Maisonneuve G.P., Larose, Paris, 1971.
- [108] Swingle W.T., Reece P.C., the botany of *Citrus* and Relatives in « The citrus Industry », Univ. of California, Berkeley W., Reuther L.D., Batchelor and Webber H.G., 1967.
- [109] De Rocca Serra D., Ollitrault P., Fruits, 47, 115-134, 1992.
- [110] Tanaka T., Citologia : Semi Centennial Commemoration Papers on *Citrus* Studies, Citologia supporting foundation, Osaka, Japan, 1961.
- [111] Mazza G., Sciences des Aliments, 7, 459-479, 1987.
- [112] Praloran J.C., Les Agrumes, Maisonneuve G.P. & Larose, Paris, 1971.
- [113] Verzera A., Trozzi A., Mondello L., Dellacassa E., Lorenzo D., Flavour and Fragrance Journal, 13, 189-195, 1998.
- [114] Aurel M., Le marché des petits agrumes en Europe, Fruits, numéro spécial agrumes, 110-114, 1992.
- [115] Loeillet D., la dynamique actuelle du marché mondiale des agrumes, fruits, numéro spécial agrumes, 103-109, 1992.
- [116] Loussert R., Les agrumes, Ed. Baillièrre J.B., Paris, 1985.
- [117] Moshonas M.G., Shaw P.E., Journal of Agricultural and Food Chemistry, 45, 3545-3549, 1997.

- [118] Toledo H.E., Naim M., Zehavi U., Rouseff, R.L., *Journal of Food Science*, 64, 838-841, 1999.
- [119] Evans K.C., Rouseff R.L., Abstracts of papers, 222 nd ACS national Meeting, United States, août, 26-30, 2001.
- [120] Selli S., Kürküoğlu M., Kafkas T., Demirci B., Baser C., Canbas A., *Flavour and Fragrance Journal*, 19, 413-416, 2004.
- [121] Pérez A.G., Luaces P., Oliva J., Rios J.J., Sanz C., *Food Chemistry*, 91, 19-24, 2005.
- [122] Moshonas M.G., Shaw P.E., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 35, 161-165, 1987.
- [123] Nisperos-Carriedo, M.O., Shaw, P.E., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38, 1048-1052, 1990a.
- [124] Nisperos-Carriedo, M.O., Shaw, P.E., *Food Technology*, 44, 134-138, 1990b.
- [125] Moshonas M.G., Shaw P.E., *Lebensmittel-wissenschaft und technologie*, 25, 236-239, 1992.
- [126] Moshonas M.G., Shaw P.E., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 1525-1528, 1994.
- [127] Artander S., *Perfume and flavour chemicals*, Montclair N.J., vol. III, 1969.
- [128] Steffen A., Pawlisyn J., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44, 2187-2193, 1996.
- [129] Jia M., Zhangn Q.H., Min D.B., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 2744-2747, 1998.
- [130] Bazemore R., Goodmer K., Rouseff R., *Journal of Food Science*, 64, 800-803, 1999.
- [131] Miller M.E., Stuart J.D., *Analytical Chemistry*, 71, 23-17, 1999.
- [132] Jordan M.J., Tillman T.N., Mucci B., Laencina J., *Lebensmittel-wissenschaft und technologie*, 34, 244-250, 2001.
- [133] Rega B., Fournier N., Guichard E., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 7092-7099, 2003.
- [134] Mouly P., Gaydou E.M., Auffray A., *Journal of chromatography A*, 800, 171-179, 1998.
- [135] Pupin A.M., Dennis M.J., Toledo M.C.F., *Food Chemistry*, 61, 275-280, 1998.
- [136] Oufedjikh H., Lacroix M., Mahrouz M., Amiot M.J., *Journal of agricultural and Food Chemistry*, 48, 559-565, 2000.
- [137] Swatsitang P., Tucker G., Robards K., Jardine K., *Analytica Chimica Acta*, 417, 231-240, 2000.

- [138] Gorinstein S., Belloso O.H., Park V.S., Haruenkit R., Lojek A., Cíž M., Caspi A., Libman I., Trokhtenberg S., *Food Chemistry*, 74, 309-315, 2001.
- [139] Whitman S.C., Kurowsky E.M., Manthey J.A., Daugherty A., *Atherosclerosis*, 178, 25-32, 2005.
- [140] Scortichini M., *Rivista di Frutticoltura*, 12, 47-53, 1986.
- [141] Mazza G., *Journal of Chromatography*, 264, 304, 1983.
- [142] Flamini G., Cioni P.L., Morelli I., Maccioni S., Baldini R., *Food chemistry*, 85, 599-604, 2004.
- [143] Lawrence B.M., *Essential oils*, 1976-1977.
- [144] Boelens M.H., Jimenes R., *Journal of essential oil Research*, 3, 173-177, 1991.
- [145] Bradesi P., Tomi F., Casanova J., Costa J., Bernardini A.F., *Journal of essential oil Research*, 9, 283-288, 1997.
- [146] Chalchat J.C., Garry R.F., Michet A., *Journal of essential oil Research*, 10, 613-617, 1998.
- [147] El-Sissi H.I., El-Ansary H., *Planta Medica*, 1, 41-51, 1967.
- [148] Diaz A.M., Aberger A., *Plantes médicinales et phytothérapie*, 21, 317-322, 1987.
- [149] Martin T., Rubio B., Villaescusa L., Fernandez L., Diaz A.M., *Pharmaceutical Biology*, 37, 28-31, 1999.
- [150] Romani A., Pinelli P., Mulinacci N., Vincieri F.F., Tattini M., *Chromatographia*, 49, 17-20, 1999.
- [151] Montoro P., Tuberoso C.I.G., Piacente S., Perrone A., De Feo V., Cabras P., Pizza C., *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 12, 33-39, 2006.
- [152] Montoro P., Tuberoso C.I.G., Perrone A., Piacente S., De Feo V., Cabras P., Pizza C., *Journal of Chromatography A*, 1112, 232-240, 2006.
- [153] Huet R., *Les huiles essentielles d'agrumes*, *Fruits*, 46, 551-576, 1991.
- [154] Patricia M.N., Ceva-Antumes P.M.N., Bizzo H. R., Silva A.S., Carvalho C.P.S., Antunes O.A.C., *Lebensmittel-wissenschaft und technologie*, 39, 437-443, 2006.
- [155] Demyttenaere J.C.R., Dagher C., Scndra P., Kallithraka S., Verhe R., Dekimpe N., *Journal of Chromatography A*, 985, 233-240, 2003.
- [156] Guillot S., Peytavi L., Bureau S., Boulanger R., Lepoutre J.P., Crouzet J., Schorr-Galindo S., *Food Chemistry*, 96, 147-155, 2006.
- [157] Mingyu J., Zhang Q.H., Min D.B., *Food chemistry*, 65, 445-451, 1999.
- [158] Pérez A.G., Luaces P., Oliva J.J., Rios J., Sanz, C., *Food Chemistry*, 91, 19-24, 2005.

- [159] Pellati F., Benvenuti S., Yoshizaki F., Bertelli D., Rossi, M.C., *Journal of chromatography A*, 1087, 265-273, 2005.
- [160] Pillonel L., Bosset J.O., Tabacchi R., *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 35, 1-14, 2002.
- [161] Vichi S., Castellote A.I., Pizzali L., Conte L.S., Buxaderas S., López-Tamames E., *Journal of Chromatography A*, 983, 19-33, 2003.
- [162] Yang X., Peppard, T., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 1925-1930, 1994.
- [163] Zhang Z., Yang M.J., Pawlisyn J., *Analytical Chemistry*, 66, 844-853, 1994.
- [164] Shirey R.E., *Journal of Chromatographic Science*, 38, 109-116, 2000.
- [165] Buchholz K. D., Pawlisyn J., *Analytical Chemistry*, 66, 160-166, 1994.
- [166] Multon J.L., *Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agroalimentaires*, Lavoisier, Paris, 1991.
- [167] Jelen H., Wlazly K., Waasowicz E., Kaminski E., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46, 1469-1473, 1998.
- [168] Riu-Aumatell M., Castellari M., López-Tamames E., Galassi S., Buxaderas S., *Food Chemistry*, 87, 627-637, 2004.
- [169] Andrade E.H.A., Maia J.G.S., Zoghbi M.G.B., *Journal of Food Composition and Analysis*, 13, 27-33, 2000.
- [170] Mahmood U., Kaul V.K., Acharya R., *Phytochemistry*, 65, 2163-2166, 2004.
- [171] Snedecor G.W., Cochran W.G., *Statistical methods*, Ed. Iowa state University Press, Ames, 1967.
- [172] Santoni P.A., thèse de troisième cycle, Université de Corse, 1996.
- [173] Leoni E., thèse de troisième cycle, Université de Corse, 2002.
- [174] Marcelli T., thèse de troisième cycle, Université de Corse, 2002.
- [175] Owen S., Boissard C., Strett A., Duckham S.C., Csiky O., Hewitt C.N., *Atmospheric Environment*, 31, 101-118, 1997.
- [176] Holzke C., Hoffmann T., Jaeger L., Koppmann R., Zimmer W., *Atmospheric Environment*, 40, 3174-3185, 2006.
- [177] Ruud J.B.P., Johannes A.D.V., Renesse V., Duivenbode J.H.D., Henk L.M.V., *Atmospheric Environment*, 28, 2413-2419, 1993.
- [178] Weiland J.J., Guyonnet R., Gibert R., *Journal of Thermal Analytical Calorimetry*, 51, 265-274, 1998.

- [179] La sécurité lors des feux de forêts: les composés organiques volatils, CEREN, Rapport d'étude, Ed. CEREN, 2003.
- [180] Carbonnel G., Embrasement généralisé éclair en feu de forêt, Ecole des Mines d'Alès-Sdis 13, 2004.
- [181] Potentialités d'inflammation des formations végétales méditerranéennes, mécanismes d'émission dans l'air ambiant des molécules terpéniques par les végétaux méditerranéens, Ed. CEREN, 1998.
- [182] Lyon R.E., Walters R.N., *Journal Analytical Pyrolysis*, 71, 27-46, 2004.
- [183] Cancellieri, thèse de troisième cycle, Université de Corse, 2005.
- [184] Grishin A.M., Publishing base of the tsk state university, Ed. Albini, 1996.
- [185] Ward D.E., characteristic emission of smoke from prescribed fires for source apportionment, the 23rd Annual meeting, Eugene, Oregon, 19-21 november, 160-166, 1986.
- [186] Amandier L., Dureau R., Joffre L.M., Joffre R., Laurent J.L., *Eléments pour un zonage agro-sylvo-pastoral de la Corse*, SRAF, SODETEG, 1978.
- [187] Dupias G, *Carte de la végétation de la France au 1/200 000, Feuille de la Corse*, CNRS, Toulouse, 1965.
- [188] Pokorný J., Tousova D., Matousova V., *Arbres*, Ed. Gründ, 1997.
- [189] Gamisans J., Monod D.J., *Catalogue des plants vasculaires de la Corse*, Ed. des conservatoires botaniques, Genève, 1993.
- [190] Bornier G., *Flore complète de France, Suisse et Belgique, Tome II*, Ed. Librairie Générale de l'enseignement Orlhac, 1934
- [191] Guittoneau G., Huon A., *La flore et la végétation méditerranéenne*, Ed. Ouest-France, Rennes, 1992.
- [192] Brun B., Brun L., Conrad M., Gamisans J., *La nature de France*, Ed. Paris, Horizon de France, 1975.
- [193] Mitchell A., *Tous les arbres de nos forêts*, Ed. Bordas Paris, 1986.
- [194] Esch M., Hofmann D., Wunsch R., Maier R., Kuzel M., Schosnig M., Groeneveld K.O., *Nuclear Instrument Method Physics Research*, 109-110, 328-331, 1996.
- [195] Peterssen R.C., *Chemical composition of wood, Chemistry of solid wood*, Ed. Roxell R.M., Washington D.C., 1984.
- [196] Bryam G.M., *combustion of forest fuels* In: Davis K.P., Ed. *Forest fire : Control and use*, McGraw-Hill, New York, 1959.
- [197] Kifani-Sahban F., Belkbir L., Zoulalian A., *Thermochimica Acta*, 284, 341-349, 1996.

- [198] Raimo A., Kuoppala E., Oesch P., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 36, 137-148, 1996.
- [199] Dimitrakopoulos A.P., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 60, 123-130, 2001.
- [200] Órfão J.J.M., Figueiredo J.L., *Thermochimica Acta*, 380, 67-78, 2001.
- [201] Órfão J.J.M., Antunes F.G.A., Figueiredo J.L., *Fuel*, 78, 346-349, 1999.
- [202] Methacanon P., Chaikumpollert O., Thavorniti P., Suchiva K., *Carbohydrate Polymers*, 54, 335-342, 2003.
- [203] Weiland J.J., Guyonnet R., Gibert R., *Journal of Thermal Analysis*, 51, 265-274, 1998.
- [204] Irigoyemborde X., *Les produits retardant, rapport d'étude interne*, Ed. CEREN, 2000.
- [205] Roberts A.F., *Combustion and Flamme*, 14, 261-272, 1970.
- [206] Di Blasi C., Branca C., Santoro A., Gonzalez Hernandez E., *Combustion and Flamme*, 124, 165-177, 2001.
- [207] Owen S.M., Boissard C., Hewill C.N., *Atmospheric Environment*, 35, 5393-5409, 2001.
- [208] Arrabal C., Certijo M., Fernández De Simon B., Vallejo M.C.G., Cadahéa E., *Biochemical Systematics and Ecology*, 33, 1007-1016, 2005.
- [209] Faix O., Meier D., Fortman I., *Holz als Roh-und Werkstoff*, 48, 281-285, 1990.
- [210] Faix O., Meier D., Fortman I., *Holz als Roh-und Werkstoff*, 49, 213-219, 1991.
- [211] Dewulf J.O., Langenhe H.V., *Trends in Analytical Chemistry*, 21, 637-645, 2002.
- [212] Roy H.J., *Odor and VOC control handbook*, Ed. McGraw-hill, New-York, 1998.
- [213] Tolnai B., Hlavay J., Möller D., Prümke H., Becker H., Dostler M., *Microchemical Journal*, 67, 163-169, 2000.
- [214] Luque De Castro M.D., Gamiz-Gracia L., *Chromatographia*, 52, 265-272, 2000.
- [215] Medes M.A., Sparrapan R., Eberlin M.N., *Analytical Chemistry*, 72, 2166-2170, 2000.
- [216] Hathenberg H., Schmidt A.P., *La forêt*, Heyden, 1979.
- [217] Nieziella S., Rudkin S., Cooke M., *Journal of Chromatography A*, 885, 457-464, 2000.
- [218] Zhou M., Robards K., Glennie-Holmes M., *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 3941-3953, 1999.
- [219] Lhuiller F., Maulut O., Protois J.C., INRS, *Cahiers de notes documentaires-hygiène et sécurité du travail*, N°179, 2000.
- [220] Grote A.A., Kennedy E.R., *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 679-684, 2002.
- [221] Rafson H.J., *Odor and VOC control handbook*, Ed. McGraw-Hill, New York, 1998.
- [222] Backeet E.Y., *Pytochemical Analysis*, 9, 134-140, 1998.

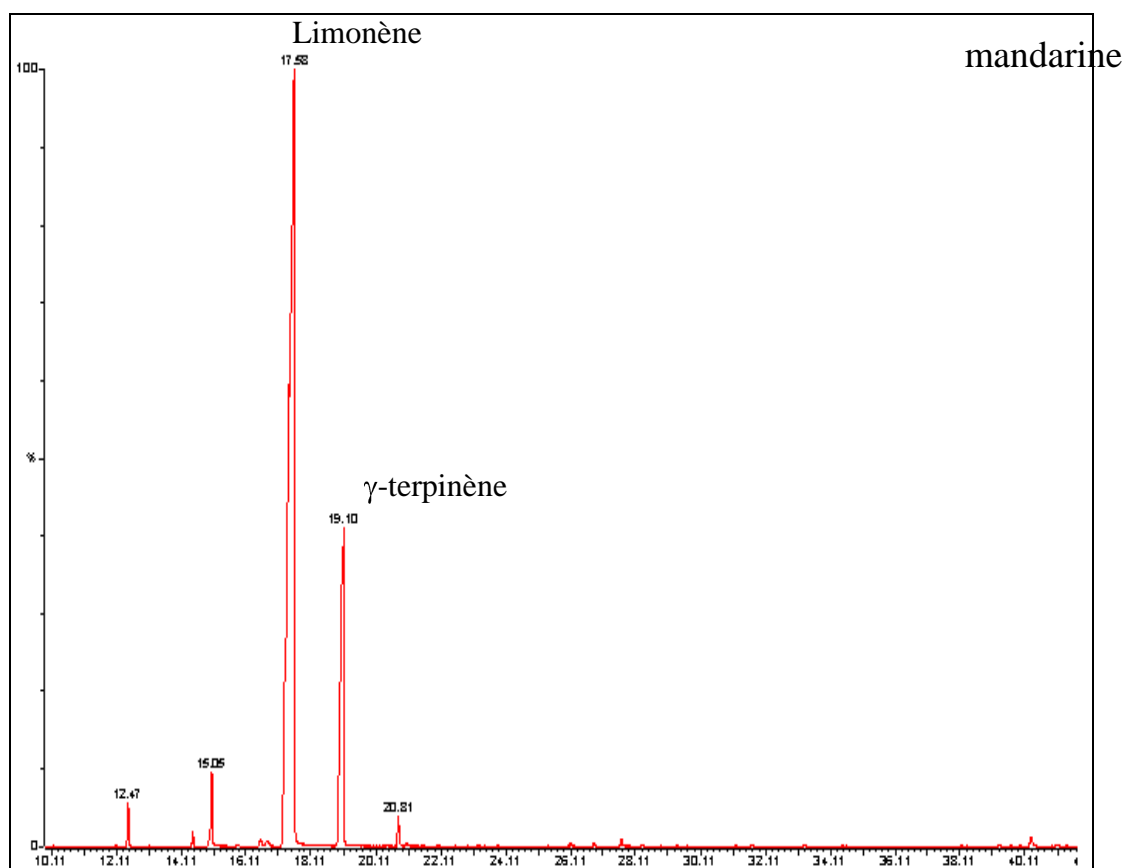
- [223] Beenen A., Niessner R., *Amerian Institute of Pysics*, 463, 211-213, 1996.
- [224] Yang J., Tsai S.S., *Analytica Chimica Acta*, 462, 235-244, 2002.
- [225] Arnau G., Leon J.A., Centrich F., *Quimica Analitica*, 16, 59-62, 1997.
- [226] Krichmar S.I., Bardachev Y.N., Afendik K.F., *Industrial laboratory*, 65, 290-291, 1999.
- [227] Pivarnik L.F., Thiam M., Ellis P.C., *Journal of Food Science*, 66, 945-952, 2001.
- [228] Lugg G.A., *Analytical Chemistry*, 40, 1072-1077, 1968.
- [229] Nimour N.E., Thèse de troisième cycle, Université de Provence, Marseille, 1997.
- [230] Carbonell G., *Embrasement généralisé éclair en feu de forêt, Rapport d'étude, EMA-SDIS*, 2004.
- [231] Maurin C., *L'utilisation du retour d'expérience pour la prévention des risques professionnels chez les pompiers*, Ed. Conservatoire national des arts et métiers (CNAM), Paris, 2003.
- [232] Drouet J.C., *Feux de forêts : applications des modèles de propagation, note technique servant de support de cours à l'IUT d'Hygiène et Sécurité Environnement de La Ciotat*, 2002.
- [233] *Rapport synthétique de l'accident survenu lors du feu situé sur la commune de PALASCA du 17 septembre 2000*, Service Départemental d'Incendie et de Secours de Haute-Corse, 2000.
- [234] Raffalli N., Picard C., Giroud F., *Forest Fire Research & Wildland Fire Safety*, Rotterdam, SBN, 90-77017-72-0, 2002.
- [235] Butler B.W., Bartlette R.A., Bradshaw L.S., Cohen J.D., Andrews P.L., Putman T., Mangan R.J.K., *Fire behaviour Associated with the 1994 South Canyon Fire storm King Mountain*, Ed. USDA, Colorado, 1994.
- [236] Albin F.A., *Estimating wildfire behavior and effects. USDA Forest Service Report INT-30*, 1976.
- [237] Connolly J.D., Hill R.A., *Dictionary of Terpenoids*, Ed. Chapman and Hall, London, 1991.
- [238] Salin F., Thèse de troisième cycle, Université de Bordeaux, 1997.
- [239] Ormeño E., Mévy J.P., Bousquet-Mélou A., Vila B., Greff S., Bonin G., Fernandez C., *First international symposium on environment identities and Mediterranean area, IEEE*, juillet 10-13, Corte-Ajaccio, 2006.

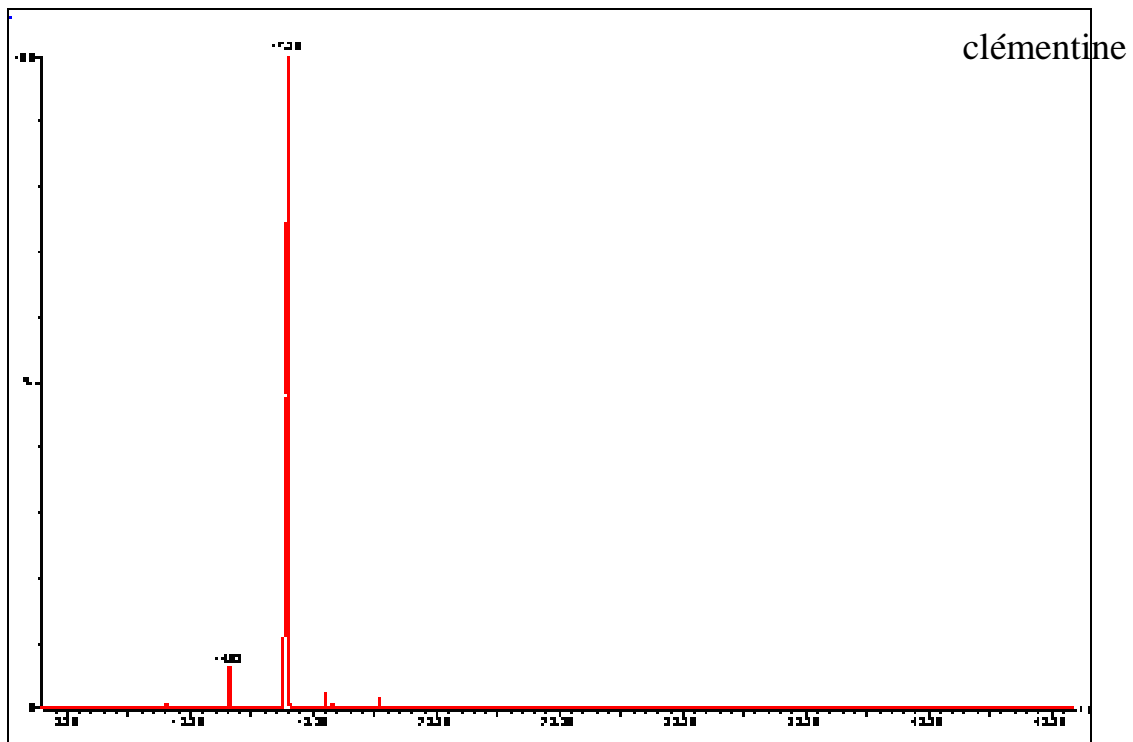
- [240] Para R., Gasso S., Baldasano J.M., Estimaing the biogenic emmissions of non-methane volatile organic compounds from the North Western Mediterranean vegetation of Catalonia, Ed. Science of the Total Environment, Madrid, 2004.
- [241] Owen S., Harley P., Guenther A., Hewitt C.N., Atmospheric Environment, 36, 3147-3159, 2002.
- [242] Lefrançois B., Chimie industrielle : combustions et explosions des mélanges gazeux, Ed., Lavoisier, Paris, 1999.
- [243] Ducros M., Sannier H., Journal of hazardous materials, 19, 33-49, 1988.
- [244] Dalmazzone D., Laforest J.C., Petit J.M., Oil and Gas Science and Technology, 56, 365-372, 2001.
- [245] Masson T., Wheeler M., Journal of the chemical Chemistry Society, 45, 113-118, 1918.
- [246] Martel N., Risque chimique: Identification, évaluation, maîtrise, Ed. Dunod, Paris, 2002.
- [247] High M.S., Danner R.P., Engineering. Resource, 26, 1395-1399, 1987.
- [248] Bodurtha F.T., Industrial explosion prevention and prediction, Ed. McGraw-hill, New-York, 1980.
- [249] Roussis V., Petrakis P.V., Ortiz A., Mazomenos B.E., Phytochemistry, 39, 357-361, 1995.
- [250] Rezzi S., Bighelli A., Mouillot D., Casanova J., Flavour and Fragrance Journal, 16, 379-383, 2001.
- [251] Funes A., Sánchez-Medina F., Mayor F., Phytochemistry, 12, 1391-1394, 1973.
- [252] Scott K.I., Benjamin M.T., Development of a biogenic volatile organic compounds emission inventory for the scos97-narsto domain., Ed. Atmospheric environment, 2003.
- [253] Mariotti J.P., Tomi F., Bernardini A.F., Costa J., Casanova J., 12ème journées internationales Huiles essentielles, Digne-les-Bains, 3-4 septembre 1993.
- [254] Mariotti J.P., Thèse de troisième cycle, Université de Corse, 1994.
- [255] Angelopoulou D., Demetzos C., Perdetzoglou D., Biochemical Systematics and Ecology, 30, 189-203, 2002.
- [256] Bozabalian J.J., Contribution à l'analyse pyrotechnique du feu de Cazan, Ed. Ddsc/EMZ Sud, Gardanne, 2003.
- [257] Armand D., Étienne M., Legrand C., Marechal J., Valette J.C., Analytical Science Forch, 50, 79-89, 1992.

- [258] Kozłowski T.T., Ahlgren C.E., *Fire and Ecosystems*, Ed. Academic Press, 1974.
- [259] Alves A., Schwanninger M., Pereira H., Rodrigues J., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76, 209-213, 2006.
- [260] Andreae M.O., Merlet P., *Global Biogeochem Cycles*, 15, 955-956, 2001.
- [261] Alén R., Kuoppala E., Oesch P., *Journal of analytical and Applied Pyrolysis*, 36, 137-148, 1996.
- [262] Struppe H.G., Franke F., Hofmann J., Ondruschka B., *Journal of chromatography A*, 750, 239-244, 1996.
- [263] Ferlay-Ferrand V., Picard C., Prim C., *Approche toxicologique des fumées de feux de forêts*, Article medical 4, 2000.
- [264] Simoneit B.R.T., *Applied Geochemistry*, 17, 129-162, 2002.
- [265] Font R., Esperanza M., García A.N., *Chemosphere*, 52, 1047-1058, 2003.
- [266] Trabaud L., *Les feux de forêt : mécanismes, comportement et environnement*, Ed. France-Sélection, 1992.
- [267] Tsuchiya Y., *Journal Fire Sciences*, 10, 58-71, 1992.
- [268] Butt D., *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76, 48-54, 2006.
- [269] Tsuchiya Y., *journal of fire Sciences*, 10, 58-71, 1992.
- [270] Bernier S., Diers B., Freyria A.M., Karli M., Picot A., Vaganay E., *Fiches Pratiques, Sécurité des Produits Chimiques au Laboratoire*, Ed. Dunod, Paris, 2001.
- [271] Bernier S., Aubert M.H., Boisset M., Brendel A., Diers B., Freyria A.M., Munch S., Vaganay E., *Fiches Pratiques, Sécurité des Produits Chimiques au Laboratoire*, Ed. Dunod, Paris, 2004.
- [272] Hoerning J.M., Evans M.A., Aerts D.J., Ragland R.W., *Energy Fuel*, 10, 299-304, 1996.
- [273] Cicioli P., Brancaleoni E., Fruttoni M., Cecinato A., Pinciarelli L., *Analytical Letters*, 34, 937-955, 2001.
- [274] Friedli H.R., Atlas E., Stroud V.R., Giovani L., Campas T., Radke L.F., *Global Biochemistry Cycles*, 15, 435-452, 2001.
- [275] Margossian N., *Risque Chimique*, Ed. Dunod, Paris, 2002.
- [276] Barboni T., Leoni E., Cancellieri D., Silvani X., Chiaramonti N., Santoni P.A., *Sampling and Quantitative Analysis of Smoke during a Fire Spreading Trough a Mediterranean Scrub*, 8th International Symposium on Fire Safety Science, 9p. on CD-ROM, Beijing, Chine, 18-25 septembre, 2005.

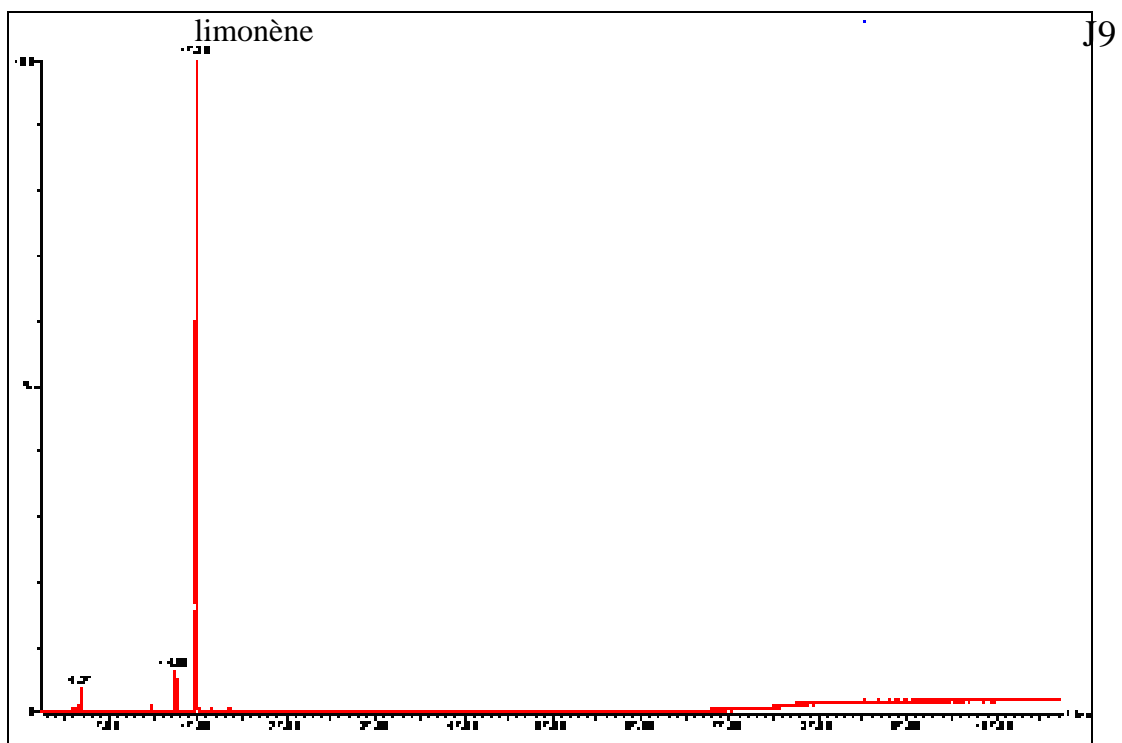
- [277] Barboni T., Chiaramoni N., Leoni E., Desjobert J.M., Santoni P.A., Analysis of smoke during prescribed fires, First international symposium on environment identities and Mediterranean area, IEEE, Corte-Ajaccio, 10-13 juillet, 2006.
- [278] Zielinska B., Sagebiel J.C., Harshfield G., Gertler A.W., Pierson W., Atmospheric Environment, 30, 2269-2286, 1996.
- [279] Timothy E., Reinhardt R., Ottmar D., Andrew J.S., Hanneman D., Smoke Exposure Among Firefighters at Prescribed Burns in the Pacific Northwest, USDA, 2000.
- [280] USDA, Health Hazards smoke, USDA Forest Fire Service, Missoula Technology and Development, 1991.
- [281] Demers P.A., Checkoway H., Vaughan T.L., Cancer Causes Control, 5, 129-135, 1984.
- [282] Burnett C.A., Halperin W.E., Lalick N.R.N., Sestito J.P., Journal Indexing Mediterranean., 26, 831-833, 1994.
- [283] Theriault G., Guertler R.W., Cancer du cerveau chez les pompiers : une méta-analyse, « La santé et la sécurité de travail au Québec », ACFAS, Canada, 2004.

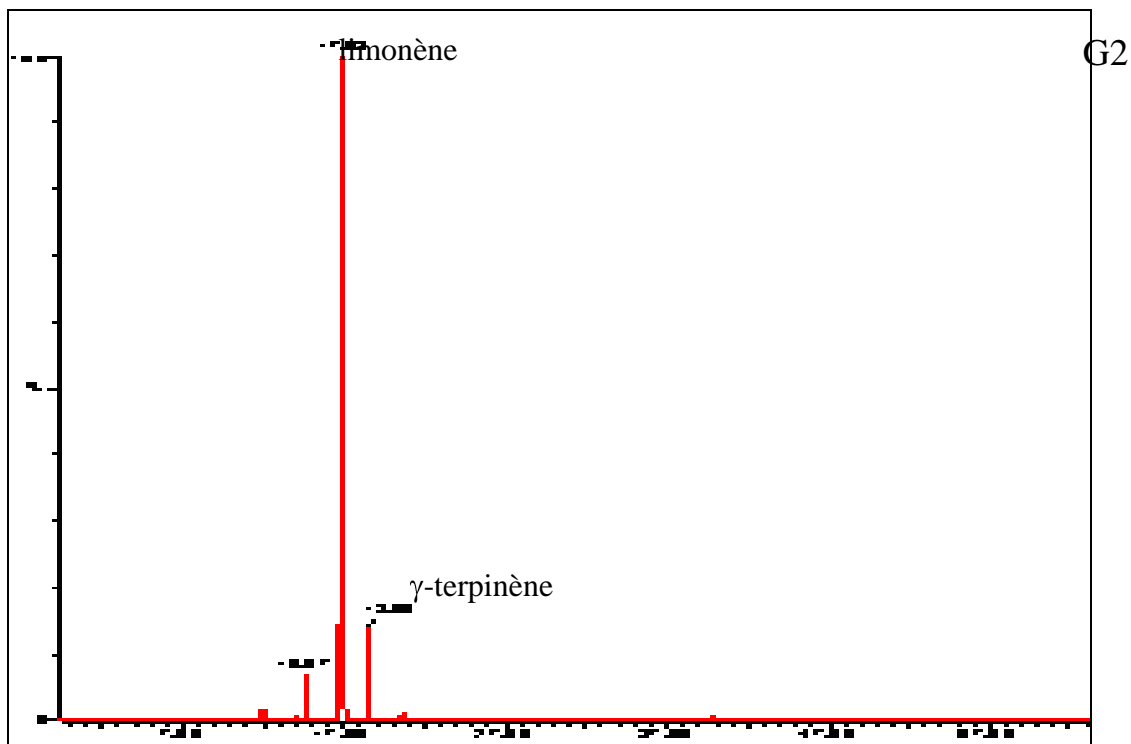
Annexe 1 : Profils chromatographiques des composés volatils des jus de mandarine et de clémentine





Annexe 2 : Profils chromatographiques des composés volatils des jus d'hybrides





Annexe 3 : Analyses des fumées émises lors d'un incendie de feux de forêt en vue d'une approche toxicologique.

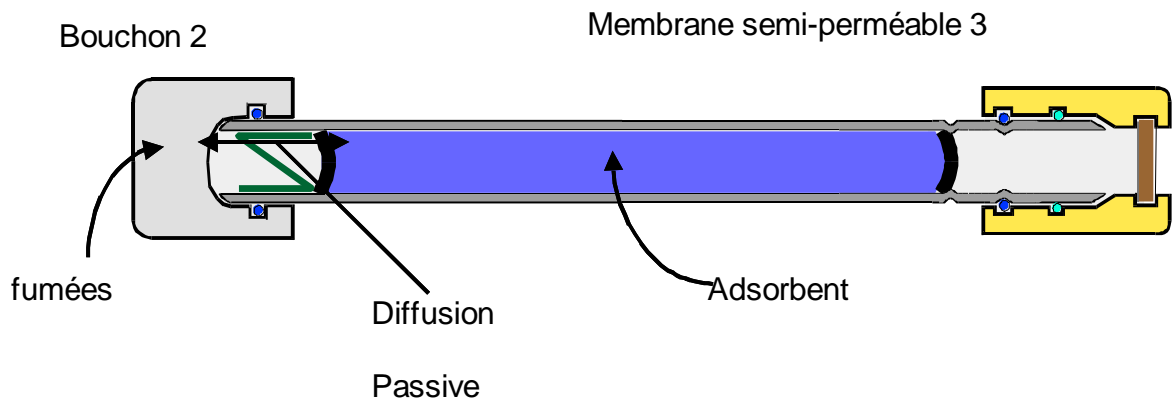
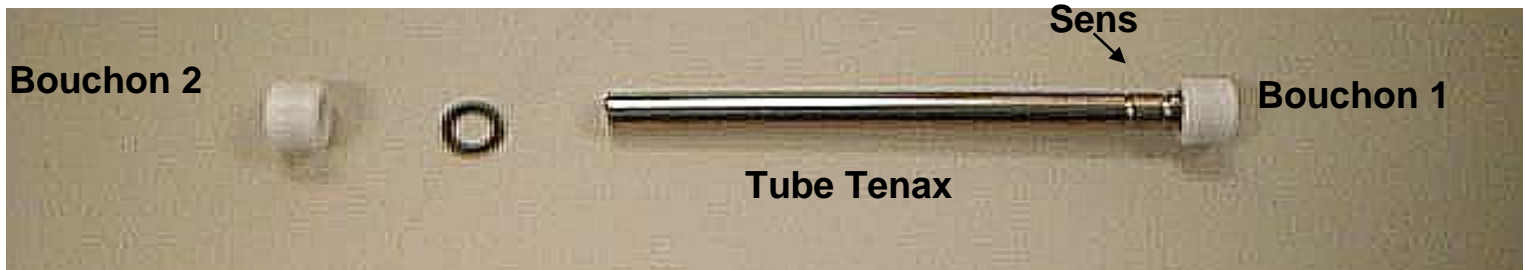
Plus de 70 % des victimes d'incendies de feux de forêt périssent sous l'effet des gaz chauds émis et de l'inhalation des fumées; sans compter que l'exposition prolongée des intervenants à ces composés ont un effet dégradant sur la santé, qui à l'heure d'aujourd'hui est encore mal défini. Bien que l'identification de ces molécules est décrite dans la littérature, il n'y a pas de données sur la concentration des composés respirés par le personnel intervenant.

Au sein du laboratoire de l'équipe feux des analyses sur la composition des fumées émises par la végétation a été entreprises sur diverses espèces majoritaires présentes dans notre région (ciste, pin, arbousier, bruyère, etc...). Mais une analyse par la méthode décrite par la première loi de Fick (notion de temps, contact d'une durée longue, plus proche des conditions d'intervention) permettra une quantification et ainsi mieux mesurer le risque sur le personnels intervenant.

Le but est d'identifier et quantifier les composés à haut degré toxicologique afin de mieux prévenir et protéger toutes personnes au contact d'un feu, pour cela le matériel est un tube (

tube Tenax basé sur l'adsorption à diffusion passive) se présentant comme un stylo placé dans la poche du pompier (dispositif ci-dessous).

Présentation du dispositif



doivent enlever le bouchon 1 (voir figure et sens) et le remplacer par la membrane semi-perméable 3 (voir figure).

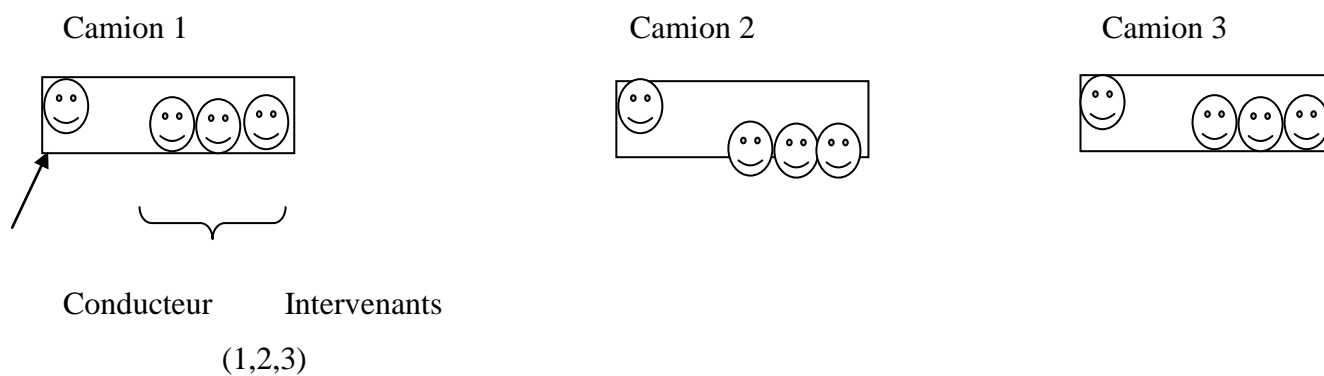
Lors de la fin de l'intervention les intervenants enlèvent la membrane semi perméable 3 et remettent le bouchon 1.

Les tubes ainsi prêts devront être confiés à un pompier responsable (nommé au préalable) afin d'être récupérés et analysés au plutôt, l'analyse prend 3 heures par tube et ainsi être réutilisés.

Si les tubes prêts ne peuvent pas être rendus, il y a possibilité de les conserver en les plaçant dans un pot de confiture vide scellé et poser au réfrigérateur.

Les relevés du temps d'intervention et du type de végétation seront entrepris à posteriori.

Répartition des tubes



Chaque intervenant (1,2,3) des camions (1,2,3) devra avoir le dispositif décrit ci-dessus. Au total, il y aura 9 tubes à disposition.

Ces données seront à disposition SDIS.

Cette étude comporte deux parties, la première concerne l'analyse des arômes et des flavonoïdes sur deux fruits insulaires et la deuxième est consacrée à l'étude du risque encouru par le personnel intervenant lors d'un feu de forêt. Ces deux thèmes correspondent à une attente au niveau des différents protagonistes et s'inscrivent dans le cadre de différents projets auquel le laboratoire est associé.

La première partie concerne l'analyse des composés volatils et des flavonoïdes d'un hybride du genre *Citrus* ainsi que des baies du myrte commun. En Corse, la production annuelle des clémentines est importante, elle constitue le premier produit d'exportation ; les baies du myrte sont utilisées dans l'élaboration des liqueurs et des vins. Ces deux fruits constituent une dynamique économique importante dans l'île.

Les arômes sont des substances responsables des propriétés organoleptiques d'une denrée alimentaire. Nous avons identifiés 44 composés volatils dans les jus de clémentine, de mandarine et des hybrides. Les molécules les plus abondantes sont les monoterpènes hydrocarbonés dont principalement le limonène et le γ -terpinène. Les flavonoïdes sont des substances à fort potentiel antioxydant, nous avons déterminé deux flavones polyméthoxylées et trois flavanones glycosides.

Les baies du myrte sont caractérisées par 36 composés volatils avec majoritairement de l' α -pinène, de l'eucalyptol, du cis hex-3-èn-1-ol et par 14 composés phénoliques parmi lesquels, la myricétine et ses dérivés glycosides sont les plus abondants.

La deuxième partie présente une autre préoccupation de l'île durant la saison estivale, il s'agit des feux de forêt. Chaque année, des milliers d'hectares de forêt brûlent en Europe et plus précisément dans le bassin méditerranéen.

L'observation des phénomènes d'embrasement généralisé a été reportée mais le mécanisme reste mal défini. Le but de ce travail est de connaître les molécules terpéniques émises par cinq végétaux représentatifs du couvert végétal Corse à savoir le pin laricio et le pin maritime, le ciste de Montpellier, la bruyère arborescente et l'arbousier. Il s'agit dans un premier de temps de valider la possibilité d'une inflammation subite d'une poche de gaz de composés organiques volatils biogéniques (COVb). Les analyses réalisées montrent que l' α -pinène est le composé majoritaire dans les pins, ce sont les diterpènes qui sont les plus émis par le ciste de Montpellier.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux émissions de polluants dues aux feux de végétation et à leur pouvoir toxique sur le personnel intervenant. Pour cela, nous analysons les molécules présentes dans les fumées et nous dosons les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) puis nous les comparons aux valeurs limites d'exposition (VLE). Nous avons démontré que la concentration en benzène est supérieure à la VLE, les pompiers seraient donc exposés à un environnement toxique.

Mots clés : CPG/SM, MEPS, Arômes, CLHP-DAD, Flavonoïdes, *Citrus*, *Myrtus communis*, DTA/CPG/SM, COVb, EGE, Fumées, BTEX.