# Caractérisation des fumées issues de feux de végétation contrôlés : termes sources, phases d'émissions et impact sur les opérationnels

Lara Leonelli

▶ **To cite this version:**

Lara Leonelli. Caractérisation des fumées issues de feux de végétation contrôlés : termes sources, phases d'émissions et impact sur les opérationnels. Sciences de la Terre. Université Pascal Paoli, 2018. Français. NNT : 2018CORT0003 . tel-03448827

**HAL Id: tel-03448827**
**https://theses.hal.science/tel-03448827**

Submitted on 25 Nov 2021

**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.

**UNIVERSITE DE CORSE-PASCAL PAOLI**
**ECOLE DOCTORALE ENVIRONNEMENT ET SOCIETE**
**UMR CNRS 6134 (SPE)**

**Thèse présentée pour l'obtention du grade de**

**DOCTEUR EN COMBUSTION**
**Mention : Energétique et génie des procédés**

**Soutenue publiquement par**
**LARA LEONELLI**
Le 5 avril 2018

---

# Caractérisation des fumées issues de feux de végétation contrôlés : termes sources, phases d'émission et impact sur les opérationnels

---

**Directeur(s) :**
M. Paul-Antoine SANTONI, Pr, Université de Corse
M. Toussaint BARBONI, Dr, Université de Corse

**Rapporteurs :**
M. Laurent FERRY, Pr, IMT Mines Alès
Mme Céline MARI, DR, Université de Toulouse III

**Jury :**
M. Dominique MORVAN, Pr, Aix-Marseille Université
Mme Céline MARI, DR, Université de Toulouse III
M. Laurent FERRY, Pr, IMT Mines Alès
Mme Natalie CHIARAMONTI, Dr, Université de Corse
M. Paul-Antoine SANTONI, Pr, Université de Corse
M. Toussaint BARBONI, Dr, Université de Corse

*Vis comme si tu devais mourir demain…*

*Apprends comme si tu devais vivre toujours*

*Gandhi*

# *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des Sciences pour l'Environnement de l'Université de Corse, associé à l'Unité Mixte de Recherche 6134 du CNRS, dirigé par le Professeur Paul-Antoine Bisgambiglia à qui j'exprime mes sincères remerciements pour son accueil.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Professeur Paul-Antoine Santoni, ancien Directeur de l'équipe Feux, actuel Directeur du laboratoire SPE et Directeur scientifique de ma thèse, pour m'avoir accueillie dans son équipe et avoir dirigé mes travaux dans la bienveillance.

Je souhaite également dire toute ma reconnaissance à Monsieur Toussaint Barboni, Maître de Conférences de l'Université de Corse et co-directeur scientifique de ma thèse, pour son soutien et sa confiance.

Plus qu'un encadrement, c'est un véritable accompagnement qu'ils m'ont apporté tout au long de ce parcours. Je les remercie sincèrement pour leur disponibilité et leurs précieux conseils. Leurs qualités scientifiques, leur patiente et leurs encouragements m'ont été d'une aide indispensable pour mener à bien cette thèse dans les meilleures conditions.

Je suis très reconnaissante envers Madame Céline Mari-Bontour, Directrice de recherche du laboratoire d'aérologie de l'Observatoire Midi-Pyrénées (Université de Toulouse) et Monsieur Laurent Ferry, Professeur de l'IMT Mines d'Alès, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs pour mes travaux de thèse.

Je suis également très honorée que Monsieur Dominique Morvan, Professeur de l'Université d'Aix-Marseille, ait accepté de juger mon travail en tant que Prédisent de mon jury.

Je voudrais remercier Madame Nathalie Chiaramonti, Maître de Conférences de l'Université de Corse, pour avoir accepté de participer à mon jury ainsi que pour m'avoir accueillie auprès d'elle et conseillée durant cette thèse.

Que le Professeur Jean Costa, ancien Directeur du laboratoire « chimie des produits naturels » et de l'Ecole Doctorale de l'Université de Corse, trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour m'avoir permis de réaliser cette thèse.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Gilles Planelle, Chef de service DFCI, sans qui une partie de ce travail n'aurait pas été possible, pour sa gentillesse et ses conseils. Merci de m'avoir amenée sur le terrain et de m'avoir intégrée à l'équipe « brûlages dirigés », dont je voudrais également remercier tous les membres (ONF, pompiers et forestiers-sapeurs) pour leur accueil chaleureux.

Que les membres de l’équipe Feux de Forêt, de l’équipe du laboratoire « chimie des produits naturels » et des personnels administratifs du SPE trouvent ici l’expression de mes remerciements.

Je voudrais également remercier Monsieur Yann Quilichini, expert du microscope électronique, ainsi que Madame Virginie Tihay-Felicelli, Madame Yolanda Perez-Ramirez, Monsieur Frédéric Morandini, Monsieur Jean Baptiste Filippi, Monsieur Frédérique Bosseur, Monsieur Jean-Marie Desjobert et Monsieur Franck Renucci, pour leur aide, leur conseils et l’intérêt qu’ils ont porté à mon travail.

Que mes collègues doctorants trouvent ici l’expression de mon amitié, pour leur présence et leur sympathie, les conseils des anciens et l’enthousiasme des nouveaux. Mention spéciale pour notre groupe des pauses café, pour leur soutien et leur bonne humeur et pour mon co-bureau, qui m’a supportée tout au long de cette aventure.

Enfin, je profite de cette occasion pour exprimer ma profonde reconnaissance à ma famille et mes amis pour leur soutien et leur patiente, durant cette thèse et depuis toujours. Un grand merci à vous qui avez été présents pour assister à l’aboutissement de toutes ces années d’étude et avez fait de ce moment une fête malgré tout. Une pensée particulière pour mon oncle.

# Tables des matières

**TABLES DES MATIERES** ..... **5**

**LISTE DES TABLEAUX** ..... **8**

**LISTE DES FIGURES** ..... **9**

**NOMENCLATURE** ..... **13**

**INTRODUCTION** ..... **16**

**CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE** ..... **19**

**1.1. DESCRIPTION DES PHENOMENES DE COMBUSTION** ..... 19
**1.2. LES COMBUSTIBLES VEGETAUX** ..... 22
1.2.1. Composition des combustibles ligno-cellulosiques ..... 22
1.2.2. Dégradation thermique des combustibles ligno-cellulosiques ..... 22
**1.3. ETUDE DU COMPORTEMENT AU FEU OU « FLAMMABILITY » DES VEGETAUX** ..... 24
1.3.1. Allumabilité ..... 24
1.3.2. Combustibilité ..... 26
1.3.3. Durabilité du feu ..... 28
1.3.4. « Consumability » ..... 28
**1.4. CARACTERISATION DES FUMEES** ..... 29
1.4.1. Opacité des fumées ..... 29
1.4.2. Composition des fumées ..... 30
1.4.3. Conditions d'étude des fumées ..... 37
1.4.4. Facteurs d'Emission (FE) des produits de combustion et MCE ..... 39
**1.5. MODELISATION DE LA PROPAGATION DES INCENDIES ET COUPLAGE FEU/ATMOSPHERE** ..... 43
1.5.1. Les modèles de propagation d'incendie ..... 43
1.5.2. Les modèles couplés feu/atmosphère ..... 45
**1.6. EFFET DES FUMEES SUR LA SANTE HUMAINE** ..... 46
1.6.1. Toxicité des polluants ..... 46
1.6.2. Conditions de travail et règlementation ..... 51
**1.7. PROBLEMATIQUE ET INTERET DES RECHERCHES** ..... 54

**CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES** ..... **56**

**2.1. LES COMBUSTIBLES VEGETAUX ET LEUR CONDITIONNEMENT** ..... 56
2.1.1. *Cistus monspeliensis* ..... 57
2.1.2. *Pteridium aquilinum* ..... 60
2.1.3. Analyse élémentaire ..... 62
2.1.4. Pouvoirs calorifiques ..... 63
2.1.5. Combustibles présents sur le terrain ..... 63
**2.2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX** ..... 65
2.2.1. Présentation des calorimètres et technique de calorimétrie par consommation d'oxygène ..... 65

2.2.2. Vue d'ensemble des dispositifs expérimentaux complémentaires des calorimètres ..... 71
2.2.3. Techniques d'analyses pour la caractérisation des gaz et des COV ..... 73
2.2.4. Techniques d'analyses pour la caractérisation des aérosols ..... 82
**2.3. DETERMINATION DE LA TOXICITE DES FUMEES ..... 88**
2.3.1. Toxicité aiguë ..... 89
2.3.2. Toxicité chronique ..... 90
**2.4. RECAPITULATIF DES EXPERIMENTATIONS ..... 92**

**CHAPITRE 3 : ETUDE DE LA REACTION AU FEU DES VEGETAUX ..... 94**

**3.1. ALLUMABILITE THERMIQUE ..... 96**
3.1.1. Temps d'ignition ..... 96
3.1.2. Température d'ignition ..... 100
**3.2. DEGRADATION THERMIQUE AVANT INFLAMMATION ..... 104**
3.2.1. Analyse des produits de dégradation et LII du mélange ..... 104
3.2.2. Débit massique ..... 111
**3.3. DYNAMIQUE DE COMBUSTION ..... 114**
3.3.1. Etude de la dynamique de combustion à l'échelle du cône calorimètre ..... 114
3.3.2. Etude de la dynamique de combustion d'un ciste à l'échelle du LSHR ..... 122

**CHAPITRE 4 : CARACTERISATION DES FUMEES EMISES LORS DE LA COMBUSTION DE VEGETAUX – ETUDE A TROIS ECHELLES ..... 128**

**4.1. ECHELLE DE MESURE ET D'ANALYSE MACROSCOPIQUE : L'OPACITE DES FUMEES ..... 128**
4.1.1. Etude à l'échelle expérimentale du cône calorimètre ..... 129
4.1.2. Etude à l'échelle d'expérimentation du LSHR ..... 139
**4.2. ECHELLE DE MESURE ET D'ANALYSE MICROSCOPIQUE : CARACTERISATION ET QUANTIFICATION DES AEROSOLS ..... 142**
4.2.1. Caractérisation morphologique des aérosols ..... 142
4.2.2. Caractérisation granulométrique des aérosols par mesure optique ..... 148
4.2.3. Mesure du carbone élémentaire et du carbone organique ..... 150
4.2.4. Quantification des aérosols et facteurs d'émission associés ..... 151
**4.3. ECHELLE DE MESURE ET D'ANALYSE MOLECULAIRE : FACTEURS D'EMISSIONS DES GAZ ET DES COV ..... 158**
4.3.1. Facteurs d'émission des espèces gazeuses et des COV ..... 159
4.3.2. Facteurs d'émission dynamiques ..... 165
4.3.3. Bilan massique de carbone ..... 167
4.3.4. Analyse de l'effet d'échelle ..... 169

**CHAPITRE 5 : ETUDE DE L'EFFET DES FUMEES SUR LES OPERATIONNELS INTERVENANT LORS DE BRULAGES DIRIGES ..... 172**

**5.1. ETUDE DE L'ATMOSPHERE DE TRAVAIL DES OPERATIONNELS EN CONDITION DE BRULAGE DIRIGE ..... 173**
5.1.1. Composition de l'atmosphère de travail des opérationnels ..... 173

5.1.2. Comparaison des concentrations en polluants avec les VLEP ..... 175
**5.2. MESURE DE LA TOXICITE AIGUË** ..... 181
5.2.1. Détermination d'un potentiel toxique ..... 181
5.2.2. Détermination du pourcentage de carboxyhémoglobine chez les opérationnels ..... 182
**5.3. ANALYSE DE LA TOXICITE CHRONIQUE** ..... 185
5.3.1. Choix des métabolites urinaires ..... 185
5.3.2. Préparation des échantillons avant dosage des métabolites urinaires ..... 187
5.3.3. Quantification des métabolites urinaires chez les opérationnels en fin de poste ..... 188
**5.4. PRINCIPALES CONTRIBUTIONS DE CE CHAPITRE ET RECOMMANDATIONS POUR REDUIRE L'EXPOSITION AUX FUMEES LORS DES BRULAGES DIRIGES** ..... 190

**CONCLUSION ET PERSPECTIVES** ..... **194**

**BIBLIOGRAPHIE** ..... **197**

**ANNEXES** ..... **215**

**ANNEXE 1 : ANALYSE CHIMIQUE PAR CPG/SM DES GOUDRONS ISSUS DE LA COMBUSTION DU CISTE DE MONTPELLIER ET DE LA FOUGERE AIGLE A L'ECHELLE DU CONE CALORIMETRE** ..... 215
**ANNEXE 2 : FACTEURS D'EMISSION DES COMPOSES PAR PHASE DE DEGRADATION/COMBUSTION A L'ECHELLE DU CONE CALORIMETRE** ..... 218
**ANNEXE 3 : ETUDE DES FUMEES A L'ECHELLE DU LSHR** ..... 221
**ANNEXE 4 : ETUDE DES FUMEES A L'ECHELLE DU TERRAIN** ..... 224

**RESUME** ..... **227**

# Liste des tableaux

TABLEAU 1 : FACTEURS D'EMISSION (G.KG$^{-1}$) MESURES POUR DIFFERENTS TYPES DE VEGETATIONS ..... 40
TABLEAU 2 : ANALYSES ELEMENTAIRES DES COMBUSTIBLES ETUDIES ..... 62
TABLEAU 3 : POUVOIRS CALORIFIQUES INFERIEURS ET SUPERIEURS DES COMBUSTIBLES ETUDIES ..... 63
TABLEAU 4 : RECAPITULATIF DES CHANTIERS DE BRULAGES DIRIGES ..... 64
TABLEAU 5 : CARACTERISTIQUES DES ANALYSEURS DE GAZ DE TERRAIN ..... 76
TABLEAU 6 : EFFETS DE L'EXPOSITION AU CO EN LIEN AVEC LE TABAGISME ..... 89
TABLEAU 7 : RECAPITULATIF DES EXPERIENCES REALISEES ..... 93
TABLEAU 8 : LIMITES D'INFLAMMABILITE ET CONCENTRATION DU MELANGE COMBUSTIBLE AU RAS DU LIT ..... 110
TABLEAU 9 : DEBITS MASSIQUES A L'ALLUMAGE ET PERTE DE MASSE AVANT L'ALLUMAGE POUR DIFFERENTES EPAISSEURS CARACTERISTIQUES DES PARTICULES ..... 113
TABLEAU 10 : VARIABLES RELATIVES A LA DYNAMIQUE DE COMBUSTION DU CISTE A L'ECHELLE DU LSHR ..... 124
TABLEAU 11 : PHRR MOYEN (KW.KG$^{-1}$) OBTENUS AVEC LE CONE CALORIMETRE POUR DIFFERENTES CLASSE DE PARTICULES ET AVEC LE LSHR POUR LE CISTE ENTIER ..... 127
TABLEAU 12 : MESURE DES QUANTITES DE OC ET EC ..... 151
TABLEAU 13 : VALEURS DE $\sigma\varphi$ OBTENUES EN FONCTION DES PHASES DE DEGRADATION, POUR LES FEUILLES ET LES BRINDILLES DE CISTE ..... 152
TABLEAU 14 : FACTEURS D'EMISSION TOTAUX (G.KG$^{-1}$) MOYENS DES COMPOSES IDENTIFIES EN LABORATOIRE ..... 164
TABLEAU 15 : BILAN MASSIQUE DE CARBONE POUR LA COMBUSTION DU CISTE ET DES FOUGERES A L'ECHELLE DU CONE CALORIMETRE ..... 168
TABLEAU 16 : FE (G.KG$^{-1}$) DES PRINCIPAUX COMPOSES IDENTIFIES AUX TROIS ECHELLES ET MCE ..... 170
TABLEAU 17 : BILAN MASSIQUE DE CARBONE ($G_C$.$KG_{VB}^{-1}$) AUX TROIS ECHELLES ..... 171
TABLEAU 18 : COMPARAISON ENTRE LES QUANTITES DE POLLUANTS PRESENTS DANS L'ATMOSPHERE DE TRAVAIL DES OPERATIONNELS ET LES VLECT ..... 178
TABLEAU 19 : ETAPES DE PURIFICATION DES ECHANTILLONS D'URINE AU MOYEN DE CARTOUCHES EPS ..... 188

# Liste des figures

FIGURE 1 : CORRELATION ENTRE PERTE DE MASSE ET COMPOSITION DU VEGETAL (LEROY 2007) ..... 23
FIGURE 2 : STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DES SUIES ..... 32
FIGURE 3 : SCHEMA DE FORMATION DES SUIES D'APRES BORCKHORN (1994) ..... 33
FIGURE 4 : SYNTHESE DES DIFFERENTS DIAMETRES INTERVENANT DANS LA DESCRIPTION D'UN AGREGAT DE SUIE ..... 34
FIGURE 5 : SCHEMA REPRESENTATIF DE LA METHODOLOGIE D'ANALYSE DES AEROSOLS (ALVES 2008) ..... 36
FIGURE 6 : SCHEMA DES EMISSIONS EN FONCTION DE LA ZONE CONCERNEE PAR L'INCENDIE ..... 42
FIGURE 7 : PHOTOGRAPHIE DE CISTE DE MONTPELLIER : A) ARBUSTE ENTIER EN FLEUR, B) FLEURS SECHES ET FEUILLES ..... 57
FIGURE 8 : EXEMPLE DE PHOTOGRAPHIES D'ECHANTILLONS DE CISTE DE DIFFERENTES EPAISSEURS CARACTERISTIQUES : A) 0,75 MM, B) 2 MM, C) 4 MM, D) 8 MM ET E) 15 MM ..... 59
FIGURE 9 : PHOTOGRAPHIES A) D'UN ARBUSTE DE CISTE ET B) DES PANNEAUX RADIANTS SOUS LE LSHR ..... 60
FIGURE 10 : PHOTOGRAPHIE DE FOUGERE AIGLE A) VERTE, B) SECHE ..... 61
FIGURE 11 : PHOTOGRAPHIES D'ECHANTILLONS DE A) FEUILLES ET B) TIGES DE FOUGERES ..... 62
FIGURE 12 : IMAGE SATELLITE DE LA PARCELLE BRULEE LORS DU CHANTIER DE VIVARIO ..... 64
FIGURE 13 : PHOTOGRAPHIE DU CONE CALORIMETRE ..... 66
FIGURE 14 : PHOTOGRAPHIE DE LA HOTTE DU LSHR ..... 67
FIGURE 15 : SCHEMA DES CONES CALORIMETRIQUES ET DISPOSITIFS DE MESURE DES FUMEES ..... 71
FIGURE 16 : VUE D'ENSEMBLE DU DISPOSITIF EXPERIMENTALE A L'ECHELLE DU CONE CALORIMETRE ..... 72
FIGURE 17 : SCHEMA DU POSITIONNEMENT DES PRELEVEMENTS DE FUMEES SUR LE TERRAIN ..... 73
FIGURE 18 : PHOTOGRAPHIE DE L'IRTF ..... 74
FIGURE 19 : PHOTOGRAPHIE DES ANALYSEURS DE GAZ DE TERRAIN ..... 77
FIGURE 20 : A) SAC TEDLAR, B) TUBE TENAX ..... 78
FIGURE 21 : DESORBEUR THERMIQUE AUTOMATIQUE ET GENERATEUR D'HYDROGENE ..... 79
FIGURE 22 : CHAINE ANALYTIQUE DTA-CPG-DIF/SM ..... 81
FIGURE 23 : PHOTOGRAPHIE DU COMPTEUR DE PARTICULES ..... 84
FIGURE 24 : DISPOSITIF DE PRELEVEMENT SUR FILTRES EN FIBRES DE VERRE ..... 85
FIGURE 25 : DISPOSITIF DE PRELEVEMENT SUR GRILLES MET ..... 85
FIGURE 26 : SCHEMAS A) DU MEB ET B) DU MET ..... 87
FIGURE 27 : PHOTOGRAPHIE DU MONTAGE POUR EXTRACTION AU SOXHLET ..... 88
FIGURE 28 : PHOTOGRAPHIE D'UN TESTEUR DE CO ..... 90
FIGURE 29 : PHOTOGRAPHIE DE LA HPLC ..... 91
FIGURE 30 : MASSE DE COMBUSTIBLE EN FONCTION DE L'EPAISSEUR CARACTERISTIQUE DES ECHANTILLONS ..... 95
FIGURE 31 : TEMPS D'IGNITION $t_{IG}$ EN FONCTION DE L'EPAISSEUR CARACTERISTIQUE DES ECHANTILLONS (EPAISSEUR DE FEUILLE ET DIAMETRE DES BRINDILLES) ..... 96

Liste des figures

FIGURE 32 : IMAGES ENREGISTREES EN CAMERA RAPIDE REPRESENTANT LES DIFFERENTS TYPES D'ALLUMAGE OBSERVES A) AUTO-INFLAMMATION DES GAZ ET B) ALLUMAGE PILOTE PAR ROUGEOIEMENT ..... 97
FIGURE 33 : TEMPS D'IGNITION $T_{IG}$ MOYEN EN FONCTION DE L'EPAISSEUR CARACTERISTIQUE DES ECHANTILLONS (LES SYMBOLES EN VERT ET EN MARRON REPRESENTENT LA FOUGERE VERTE OU SECHE RESPECTIVEMENT) ..... 99
FIGURE 34 : PHOTOGRAPHIES DES STRUCTURES DES COMBUSTIBLES : A) BRANCHE DE CISTE, B) TIGE DE FOUGERE VERTE ET C) SECHE ..... 99
FIGURE 35 : IMAGES THERMIQUES DE L'ALLUMAGE DES BRINDILLES DE A) 2 MM ET B) 8 MM D'EPAISSEUR ..... 100
FIGURE 36 : EVOLUTION DE LA TEMPERATURE POUR DES BRINDILLES DE CISTE DE 5 MM D'EPAISSEUR ..... 102
FIGURE 37 : TEMPERATURE D'IGNITION EN FONCTION DE L'EPAISSEUR CARACTERISTIQUE DES ECHANTILLONS ..... 103
FIGURE 38 : TEMPERATURE MOYENNE D'IGNITION EN FONCTION DE L'EPAISSEUR CARACTERISTIQUE DES ECHANTILLONS ..... 103
FIGURE 39 : COMPOSITION MOYENNE DES PRODUITS DE DEGRADATION DE $T_0$ A $T_{IG}$ DANS LE CONDUIT D'EXTRACTION DU CONE CALORIMETRE ..... 105
FIGURE 40 : COMPOSITION DU MELANGE A $T_{IG}$ DANS LE CONDUIT D'EXTRACTION DU CONE CALORIMETRE ..... 106
FIGURE 41 : COMPOSITION DU MELANGE GAZEUX A $T_{IG}$ AU RAS DU LIT DE BRINDILLES ..... 108
FIGURE 42 : COMPOSITION DES GOUDRONS EMIS PAR A) LE CISTE ET B) LA FOUGERE EN FONCTION DES DIFFERENTES FAMILLES CHIMIQUES PRESENTES ..... 109
FIGURE 43 : COURBES DE PERTE DE MASSE EN FONCTION DU TEMPS POUR DIFFERENTES EPAISSEURS CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS ..... 112
FIGURE 44 : DEBIT MASSIQUE SURFACIQUE A L'ALLUMAGE EN FONCTION DE L'EPAISSEUR CARACTERISTIQUE DES ECHANTILLONS DE CISTE ET DE FOUGERES ..... 114
FIGURE 45 : ENERGIE DEGAGEE PAR LA COMBUSTION EN FONCTION DE L'EPAISSEUR CARACTERISTIQUE DES ECHANTILLONS DE CISTE ET DE FOUGERE ..... 115
FIGURE 46 : EFFICACITE DE COMBUSTION EN FONCTION DE L'EPAISSEUR CARACTERISTIQUE DES ECHANTILLONS ..... 116
FIGURE 47 : COURBES DE HRR MOYENNEES POUR LES ECHANTILLONS DE CISTE DE DIFFERENTES EPAISSEURS ..... 118
FIGURE 48 : EXEMPLE DE COURBE DE HRR EN FONCTION DES PHASES DE COMBUSTION POUR DES BRINDILLES DE 5 MM D'EPAISSEUR (1 : PHASE DE DEGRADATION PRE-IGNITION, 2 : PHASE DE FLAMME « FLAMING » ET 3 : PHASE SANS FLAMME « GLOWING ») ..... 118
FIGURE 49 : PHOTOGRAPHIES OBTENUES EN CAMERA RAPIDE POUR LES DIFFERENTES ETAPES DE LA COMBUSTION 1) DEGRADATION PRE-IGNITION, 2) COMBUSTION EN PHASE DE FLAMME : A) DUE A L'EMISSION DE GAZ SUR LA PARTIE SUPERIEURE DES BRINDILLES, B) PYROLYSE DE LA PARTIE INFERIEURE DES BRINDILLES (ZONE DE DEGAZAGE ENCERCLEE EN BLANC), C) DUE A L'EMISSION DE GAZ PAR TOUTE L'ENVELOPPE DES BRINDILLES ET 3) COMBUSTION DES RESIDUS CHARBONNEUX SANS FLAMME « GLOWING » ..... 119
FIGURE 50 : PHRR ET DES PLHRR POUR TOUS LES ECHANTILLONS DE CISTE ..... 120

Liste des figures

FIGURE 51 : COMPARAISON DU HRR MOYEN DU CISTE ET DES FOUGERES POUR LES FEUILLES, LES BRINDILLES ET LES TIGES ..... 122
FIGURE 52 : COURBES DE HRR ADIMENSIONNEES POUR DES ARBUSTES ENTIERS DE CISTE ..... 125
FIGURE 53 : PHOTOGRAPHIES DES DIFFERENTES PHASES DE COMBUSTION : 1) PRECHAUFFAGE ET ALLUMAGE, 2) PHASE DE FLAMME, 3) PHASE DE SMOLDERING ..... 125
FIGURE 54 : COMPARAISON DES HRR AUX DEUX ECHELLES D'EXPERIMENTATION ..... 126
FIGURE 55 : PHOTOGRAPHIE DE LA COMBUSTION DU CISTE DE MONTPELIER. DETERMINATION DES TROIS PHASES DE DEGRADATION : A) PRE-IGNITION, B) COMBUSTION AVEC FLAMME, C) GLOWING ..... 129
FIGURE 56 : MESURE DU COEFFICIENT D'EXTINCTION (K) POUR : A) LES FEUILLES, B) LES BRINDILLES DE CISTE DE 2 MM, C) 4 MM ET D) 8 MM D'EPAISSEUR CARACTERISTIQUE (1 : PRE-IGNITION, 2 : COMBUSTION AVEC FLAMME ET 3 : GLOWING) ..... 131
FIGURE 57 : SPR ET HRR POUR A) LES FEUILLES, B) LES BRINDILLES DE CISTE DE 2 MM, C) 4 MM ET D) 8 MM D'EPAISSEUR CARACTERISTIQUE (1 : PRE-IGNITION, 2 : COMBUSTION AVEC FLAMME ET 3 : GLOWING) ..... 132
FIGURE 58 : SPR MOYEN EN FONCTION DE LA PHASE DE COMBUSTION ET DE L'EPAISSEUR DES ECHANTILLONS DE COMBUSTIBLE (PIC SPR PRE-IG : PIC DE SPR PENDANT LA PHASE DE PRE-IGNITION, PLATEAU SPR FLAM : PLATEAU DU SPR PENDANT LA PHASE DE FLAMME ET PIC SPR FLAM: PIC DE SPR PENDANT LA PHASE DE FLAMME) ..... 133
FIGURE 59 : TSP MOYEN EN FONCTION DE LA PHASE DE COMBUSTION ET DE L'EPAISSEUR DES ECHANTILLONS DE COMBUSTIBLE ..... 134
FIGURE 60 : DUREES DES PHASES DE PRE-IGNITION ET DE FLAMME EN FONCTION DE L'EPAISSEUR DES FEUILLES ET DES BRINDILLES DE CISTE ..... 135
FIGURE 61 : SEA EN FONCTION DES PHASE DE COMBUSTION ET DE L'EPAISSEUR DES ECHANTILLONS DE COMBUSTIBLE (PIC PRE-IGNITION : PIC DE SEA DURANT LA PHASE DE PRE-IGNITION, PLATEAU FLAMME : PLATEAU DE SEA PENDANT LA PHASE DE FLAMME ET PIC FLAMME : PIC DE SEA PENDANT LA PHASE DE FLAMME) ..... 136
FIGURE 62 : REPRESENTATION DU SPR ET DU HRR POUR LES FEUILLES (0,5 MM D'EPAISSEUR) ET LES TIGES DE FOUGERE (5 MM D'EPAISSEUR) (1 : PRE-IGNITION, 2 : COMBUSTION AVEC FLAMME ET 3 : GLOWING) ..... 138
FIGURE 63 : SPR POUR CINQ EXPERIENCES DE COMBUSTION D'ARBUSTES DE CISTES (1 : PRE-IGNITION, 2 : COMBUSTION AVEC FLAMME ET 3 : SMOLDERING) ..... 141
FIGURE 64 : SPR ET HRR SUR DES PIEDS DE CISTE (1 : PRE-IGNITION, 2 : COMBUSTION AVEC FLAMME ET 3 : SMOLDERING) ..... 141
FIGURE 65 : PHOTOGRAPHIE DES AEROSOLS PRELEVES SUR DES FILTRES DURANT LA PHASE DE PRE-IGNITION (FILTRE A GAUCHE SUR LA PHOTO) ET DURANT LA PHASE DE FLAMME (FILTRE A DROITE SUR LA PHOTO) ..... 142
FIGURE 66 : OBSERVATION AU MEB DES AEROSOLS PRELEVES SUR DES FILTRES EN FIBRE DE VERRE, A) DURANT LA PHASE DE DEGRADATION PRE-IGNITION ET B) ET DURANT LA PHASE DE FLAMME ..... 143
FIGURE 67 : OBSERVATIONS MEB DES AEROSOLS SUR FILTRES A) ET C) EN TEFLON® ET B) ET D) EN POLYCARBONATE ..... 144
FIGURE 68 : DISPOSITIF DE PRELEVEMENTS DES AEROSOLS POUR L'OBSERVATION AU MET ..... 145

Liste des figures

FIGURE 69 : OBSERVATIONS AU MET DES AEROSOLS POUR DES EXPERIENCES REALISEES AVEC LE CONE CALORIMETRE (LES FLECHES INDIQUENT LES PARTICULES DE SUIE) A) VUE D'ENSEMBLE, B), C) ET D) ZOOM SUR DIFFERENTES FORMES DE PARTICULES ..... 146
FIGURE 70 : OBSERVATIONS AU MET DES AEROSOLS POUR DES EXPERIENCES REALISEES AVEC LE LSHR A) VUE D'ENSEMBLE, B) PARTICULE DE SUIE, C) ET D) PARTICULE DE SUIE HYDRATEE ..... 147
FIGURE 71 : CONCENTRATIONS MASSIQUES DES TAILLES D'AEROSOLS EMIS POUR LES EXPERIENCES AVEC A) DES FEUILLES ET B) DES BRINDILLES DE CISTE DE 8 MM D'EPAISSEUR ..... 150
FIGURE 72 : MASSE D'AEROSOLS EMISE EN FONCTION DE L'EPAISSEUR DU COMBUSTIBLE ET DES PHASES DE COMBUSTION ..... 154
FIGURE 73 : FACTEURS D'EMISSION DES AEROSOLS EN FONCTION DES PHASES DE DEGRADATION ET DE L'EPAISSEUR DES ECHANTILLONS DE CISTE ET DE FOUGERE ..... 157
FIGURE 74 : TAUX D'AEROSOLS EMIS POUR CHAQUE PHASE DE COMBUSTION EN FONCTION DU DIAMETRE DES ECHANTILLONS ..... 158
FIGURE 75 : FACTEURS D'EMISSION DU $CO_2$ EN FONCTION DES PHASES DE DEGRADATION ET DE L'EPAISSEUR DU COMBUSTIBLE ..... 160
FIGURE 76 : FACTEURS D'EMISSION DU CO EN FONCTION DES PHASES DE DEGRADATION ET DE L'EPAISSEUR DU COMBUSTIBLE ..... 162
FIGURE 77 : EVOLUTION DE LA PRODUCTION DES PRINCIPAUX PRODUITS DE COMBUSTION AU COURS DE LA COMBUSTION D'ECHANTILLONS DE CISTE THERMIQUEMENT FINS (2 MM D'EPAISSEUR) ..... 166
FIGURE 78 : EVOLUTION DE LA PRODUCTION DES PRINCIPAUX PRODUITS DE COMBUSTION AU COURS DE LA COMBUSTION D'ECHANTILLONS DE CISTE THERMIQUEMENT EPAIS (8 MM D'EPAISSEUR) ..... 167
FIGURE 79 : COMPOSITION DE L'ATMOSPHERE DE TRAVAIL DES OPERATIONNELS (SANS EAU) 174
FIGURE 80 : COMPARAISON ENTRE LES CONCENTRATIONS MOYENNES DE POLLUANTS DANS LE PANACHE ET AU NIVEAU DES OPERATIONNELS ..... 174
FIGURE 81 : CONCENTRATION DU CO, DU $NO_2$, DU $NH_3$ ET DE HCN DANS L'ATMOSPHERE DE TRAVAIL DES OPERATIONNELS AU COURS DU TEMPS ..... 176
FIGURE 82 : CONCENTRATION DES AEROSOLS DANS LE PANACHE DE FUMEES ..... 180
FIGURE 83 : POURCENTAGE DE CARBOXYHEMOGLOBINE OBTENU EN FIN D'ACTIVITE EN FONCTION DES POSTES OCCUPES PAR LES OPERATIONNELS ..... 183
FIGURE 84 : POURCENTAGE DE CARBOXYHEMOGLOBINE EN FONCTION DU POSTE OCCUPE ..... 184
FIGURE 85 : CONCENTRATION EN CREATININE CHEZ LES POMPIERS EN FIN DE POSTE LORS DES BRULAGES DIRIGES ..... 189
FIGURE 86 : CONCENTRATION EN T,T-MA URINAIRE EN FIN DE POSTE LORS DES BRULAGES DIRIGES ..... 190

# Nomenclature

| | |
|---|---|
| ACGIH | American Conference of Governmental Industrial Hygienists |
| ANSES | Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail |
| BC | Black carbon |
| BEI | Biological exposure indices |
| $c$ | Capacité calorifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) |
| CIRC | Centre international de recherche sur le cancer |
| CLHP | Chromatographie liquide haute performance |
| %COHb | Carboxyhémoglobine (%) |
| COV | Composés organiques volatiles |
| COVNM | Composés organiques volatiles non méthanique |
| CPG | Chromatographie en phase gazeuse |
| $d$ | Diamètre (mm) |
| $\Delta E$ | Energie libérée par la combustion (kJ) |
| $\Delta E_{max}$ | Energie maximum libérée par la combustion (kJ) |
| $\Delta H_c$ | Enthalpie de combustion ($kJ.kg^{-1}$) |
| DIF | Détecteur à ionisation de flamme |
| DTA | Désorbeur thermique automatique |
| $E_{O_2}$ | Constante calorifique ($MJ.kg^{-1}$) |
| EC | Elemental carbon |
| FE | Facteur d'émission ($g.kg^{-1}$) |
| HAP | Hydrocarbure aromatiques polycycliques |
| HRR | Heat release rate |
| IA | Indice asphyxiant |
| IBE | Indice biologique d'exposition |
| INERIS | Institut national de l'environnement industriel et des risques |
| INRS | Institut national de la recherche et de la sécurité |
| IR | Indice d'irritation |
| IRND | Infrarouge non dispersif |
| IRTF | Infrarouge à transformée de Fourrier |
| $k$ | Coefficient d'extinction des fumées ($m^{-1}$) |

## Nomenclature

| | |
|---|---|
| $\lambda$ | Conductivité thermique du solide ($W.m^{-1}.K^{-1}$) |
| LII | Limite inférieure d'inflammabilité |
| LSHR | Large scale heat release |
| LSI | Limite supérieure d'inflammabilité |
| $m$ | Masse (g) |
| $\dot{m}$ | Débit massique ($kg.s^{-1}$) |
| $\dot{m}''$ | Débit massique surfacique ($kg.m^{-2}.s^{-1}$) |
| MCE | Modified combustion efficiency |
| MEB | Microscope électronique à balayage |
| MET | Microscope électronique à transmission |
| MLR | Mass loss rate ($kg.s^{-1}$) |
| NIOSH | National institute for occupational safety and health |
| OC | Organic carbon |
| OH-HAP | Hydroxy-HAP |
| 1-OH-Pyr | 1-hydroxypyrène |
| 3-OH-BaP | 3-hydroxybenzo[a]pyrène |
| PCI | Pouvoir calorifique inférieur ($kJ.kg^{-1}$) |
| PCS | Pouvoir calorifique supérieur ($kJ.kg^{-1}$) |
| PHRR | Pic de HRR |
| PlHRR | Plateau HRR |
| PM | Particulate matter |
| $\dot{q}$ | Puissance du feu (W ou $W.m^{-2}$) |
| $\dot{q}''$ | Densité de flux thermique ($W.m^{-2}$) |
| $\rho$ | Masse volumique ($kg.m^{-3}$) |
| $\sigma$ | surface d'extinction spécifique des aérosols ($m^2.kg^{-1}$) |
| SEA | Smoke extinction area ($m^2.kg^{-1}$) |
| SM | Spectromètre de masse |
| SPR | Smoke production rate ($m^2.s^{-1}$) |
| STEL | Short term exposure limit (equivalent VLECT) |
| $t$ | Temps (s) |
| $T$ | Température (°C ou K) |
| TC | Total carbon |
| THC | Total hydrocarbon |

## Nomenclature

| | |
|---|---|
| TSP | Total smoke production ($m^2$) |
| *t,t-MA* | Acide trans,trans-muconique |
| $\dot{V}$ | Débit volumique ($m^3.s^{-1}$) |
| VBI | Valeur biologique d'interprétation |
| VLEP | Valeur limite d'exposition professionnelle |
| VLECT | Valeur limite d'exposition professionnelle à court terme |
| $\chi$ | Efficacité (%) |

# Introduction

Les incendies de végétation sont une problématique majeure, avec près de 350 millions d'hectares brûlés chaque année au niveau mondial, dont 700000 ha en Europe. La France, avec ses 15 millions d'hectares de forêt, est particulièrement vulnérable aux incendies de végétation, notamment dans les régions Méditerranéennes. Durant ces vingt dernières années, près de 5200 incendies de forêt ont été dénombrés en moyenne chaque année sur le territoire français, représentant une surface moyenne de 30700 ha brûlés. Ces incendies peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. Ils provoquent des tragédies humaines, des pertes économiques importantes et des dégâts sur les écosystèmes. Le réchauffement climatique pourrait accroître leur fréquence et leurs conséquences. Récemment, la Corse a subi d'importants dommages, principalement causés par quelques incendies de grande envergure. Nous assistons à une recrudescence des grands incendies avec huit grands feux et plus de 7000 ha brûlés sur la seule année 2017. En effet, la période 2006-2016 avait connu une réelle diminution des surfaces parcourues par les incendies par rapport à la période 1998-2005. Ces dix dernières années, la moyenne annuelle était d'un peu moins de 1000 ha brûlés (sans prendre en compte l'année 2009 où deux grands feux ont détruit 4422 ha sur un total de 5800 ha brûlés), tandis que sur la période précédente cette moyenne atteignait plus de 5000 ha brûlés (sans prendre en compte l'année 2003, qui fût une année caniculaire et particulièrement destructrice avec sept grands feux pour un total de 27255 ha brûlés). L'année 2018 ne s'annonce guère plus clémente. En effet, en ce début d'année nous avons déjà subi trois incendies qui ont ravagé 2100 ha en plaine orientale entre le 2 et le 3 janvier, dont le feu de Sant'Andria-di-Cotone qui a parcouru 1400 ha et le feu de Chiatra qui a détruit une partie du village et parcouru 600 ha. Afin de pallier à ce genre de catastrophe naturelle majeure, les professionnels de la lutte incendie et les décideurs sont à pied d'œuvre et tentent de trouver des solutions. Depuis 2006, un plan de protection des forêts et des espaces naturels (PPFENI) a été élaboré en Corse par un groupe de travail interservices regroupant tous les partenaires de la protection incendies, dont font partie les chercheurs du projet Feux de l'Université de Corse. Il fixe la politique générale en matière de protection contre les incendies en Corse. Il définit également les orientations prioritaires et les actions concrètes à mettre en œuvre sur le terrain, notamment afin de renforcer la prévention des risques incendie par l'aménagement du territoire. Des brûlages dirigés, réalisés dans le but de réduire la charge de combustible au sol et de créer des zones coupe-feu pour l'appui à la lutte, sont l'un des exemples les plus probants de ces aménagements.

Au-delà de leur aspect destructeur, les incendies de forêt émettent également d'importantes quantités de fumées, et ces dernières présentent des risques pour les personnes exposées, en raison d'une part de leur toxicité et d'autre part de leur opacité, entraînant une diminution de la vision (Ward, 1986). Elles ont également une incidence sur la composition globale de l'atmosphère. Ces dernières années, les incendies ont entraîné de sérieux problèmes de santé et causé de nombreux décès suite à la pollution de l'air qu'ils ont engendrés en Indonésie, en Malaisie, en Amérique centrale, en Russie, au Mexique et aux Etats-Unis (WHO, 2014). Langmann et al. (2009) ont estimé que près de 40% du CO, 35% des particules carbonées et 20% des oxydes d'azote (NOx) totaux émis dans l'atmosphère étaient dus à la combustion de biomasse. Les feux de forêt produisent également des taux importants de particules fines ($PM_{2,5}$) et ultrafines ($PM_1$) (Lighty, Veranth, & Sarofim, 2000). Or, d'après Cohen et al., les $PM_{2,5}$ seraient responsables de 0,8 million de morts prématurées à travers le monde. Et selon l'OMS (2006), au moins 1,4 % des décès dans le monde seraient induits par les particules polluantes de l'air, qui figurent aussi comme facteur de diminution de l'espérance de vie (diminution de 8,2 mois dans l'Europe des quinze). Or, nous assistons à une récente prise de conscience des risques sanitaires induits par l'inhalation de fumées issues des feux de végétation, comme en témoigne un récent rapport de la CNRACL (Caisse Nationale de Retraites des Agents des Collectivités Locales) (2017) sur les risques relatifs aux fumées pour les pompiers. Ce rapport met en lumière plusieurs éléments relatifs à une déperdition progressive de la fonction respiratoire au fils des saisons ainsi qu'une dégradation de l'état de santé général des pompiers. Ces conclusions ont été jugées suffisamment inquiétantes par le ministère de l'intérieur pour déclencher l'ouverture d'une enquête sanitaire de l'IGAS (Inspection Générale des Affaires Sociales). Un précédent rapport des mêmes instances (CPRIM 2011), portant sur l'analyse de la mortalité des sapeurs-pompiers professionnels en France, avait conclu à « une mortalité par cancer non statistiquement différente de celle de la population générale globalement, avec toutefois des excès de décès modérés et non significatifs pour certains cancers ».

Ce sujet de thèse s'inscrit dans cette problématique incendie, ancrée dans les enjeux territoriaux de la Corse tels que la gestion et la préservation des forêts, ainsi que la prévention des risques pour la protection des personnes et des biens. Il a pour objectif de contribuer à l'amélioration des connaissances fondamentales relatives à la définition de critères d'inflammation et de termes sources, utilisables pour l'élaboration de supports d'aide à la décision en matière de prévision, de prévention et de lutte contre les incendies. Il tend également à apporter une contribution à une demande d'évaluation des risques sanitaires encourus suite à

l'exposition aux fumées lors des incendies et des brûlages dirigés, formulée par les services opérationnels. Après un état de l'art et une présentation détaillées des dispositifs expérimentaux mis en place, nous étudierons la réaction au feu des végétaux en fonction de leur épaisseur caractéristique selon trois critères : l'allumabilité thermique, la dégradation thermique et la dynamique de combustion. Ensuite nous présenterons une caractérisation globale des fumées émises à travers une étude détaillée de leur composition (gaz, COV, aérosols) à trois échelles d'étude : le cône calorimètre, le LSHR et le terrain. Enfin nous exposerons nos résultats concernant l'exposition des opérationnels aux fumées en conditions de brûlages dirigés, obtenus par l'étude de la composition de leur atmosphère de travail, la détermination d'un potentiel toxique et le suivi de biomarqueurs d'exposition aux fumées.

# Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

## 1.1. Description des phénomènes de combustion

Le feu est un processus physico-chimique complexe résultant de l'interaction entre un combustible (dans notre cas le végétal) et un comburant (le dioxygène de l'air dans notre étude). Cette réaction d'oxydoréduction nécessite une énergie d'activation et est caractérisée par une forte production de chaleur et de lumière. Ces trois éléments sont indispensables au maintien de la combustion (Statheropoulos et Karma 2007). Ce principe est couramment illustré par le triangle du feu.

La combustion est complète lorsque tout le combustible a été consommé. L'équation d'une telle réaction s'écrit :

$$C_xH_yO_z + \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)(O_2 + 3{,}76N_2) \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O + 3{,}76\left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)N_2 \quad (1)$$

Les produits formés par la combustion sont alors le dioxyde de carbone ($CO_2$) et l'eau ($H_2O$). En revanche, lorsque le comburant est en défaut par rapport à la composition stœchiométrique, le combustible ne brûle pas dans son intégralité et la combustion est dite incomplète ou réductrice. Les principaux produits de combustion sont alors le dioxyde de carbone ($CO_2$), l'eau ($H_2O$) et un ensemble complexe de gaz (dont les plus abondants sont le monoxyde de carbone (CO), le méthane ($CH_4$), le monoxyde d'azote (NO)), de composés volatils et non volatils et d'aérosols. Plusieurs étapes s'enchaînent lors du développement d'un feu de végétation, depuis son éclosion jusqu'à son extinction. Durant sa propagation, le combustible situé devant le front de feu est soumis à un flux thermique et on distingue alors les quatre étapes suivantes :

- Le préchauffage du combustible entre 60 et 200°C, incluant la déshydratation du végétal sans dégradation thermique. Au cours de cette phase de la vapeur d'eau est émise accompagnée d'extractibles (dépendants de la nature du végétal) comme par exemple des composés organiques volatiles de type biogénique (COVb) ou encore des phénols, etc.,
- La gazéification, également appelée pyrolyse par abus de langage, débute à partir de 200°C et s'établit selon les auteurs de 200 à 300 °C (White et Dietenberger 2001). Le végétal libère des gaz combustibles (CO, $CH_4$, etc.) et non combustibles ($CO_2$) qui diffusent depuis sa surface, créant ainsi un mélange inflammable au contact de l'air ambiant. La pyrolyse génère également des goudrons (Tihay 2007),

- L'oxydation en phase gazeuse survient au moment où ce mélange atteint sa limite d'inflammabilité. Il s'enflamme (c'est la phase d'ignition du combustible) lors d'une réaction de combustion homogène. L'inflammation peut survenir à des températures variables selon qu'elle soit pilotée ou non pilotée (auto-inflammation). La flamme rayonne ensuite en direction de la surface du végétal, entrainant une augmentation de sa température. L'énergie produite est également retransmise au combustible par convection, en fonction des conditions environnementales. Ces transferts entretiennent l'émission des gaz combustibles et la poursuite de la combustion (Lobert et Warnatz 1993),
- L'oxydation du résidu charbonneux se produit lorsque tout le gaz combustible a été consommé et que la flamme s'éteint, c'est le « flameout ». Le résidu charbonneux, constitué principalement de carbone pur et de cendres (Benkoussas, et al. 2007), se retrouve en contact direct avec le dioxygène. La combustion se poursuit, émettant principalement du monoxyde et du dioxyde de carbone, c'est la phase de combustion sans flamme ou combustion hétérogène gaz-solide aussi appelée « glowing ». Sous l'effet de la ventilation, (apport suffisant d'oxygène au sein du combustible) la combustion hétérogène peut avoir lieu de façon simultanée à la combustion en phase gazeuse (Schemel, et al. 2008).

Lorsque l'apport d'oxygène est insuffisant ou bien si le combustible a été consommé en totalité, la combustion prend fin. Il reste alors les cendres, formées par l'oxydation des minéraux du combustible et majoritairement composées de silice ($SiO_2$), alumine ($Al_2O_3$), oxyde ferrique ($Fe_2O_3$), oxyde de calcium (CaO), oxyde de magnésium (MgO), oxyde de sodium ($Na_2O$) et oxyde de potassium ($K_2O$) (Koukouzas N. 2007).

Le feu débute généralement au niveau de la litière et de la strate herbacée, puis s'amplifie au contact de la strate arbustive. La hauteur des flammes peut être trois fois supérieure à celle de la strate en combustion. Dans les forêts, ces flammes peuvent alors entrer en contact avec les houppiers de la strate arborée et conduire à un feu total (incluant l'ensemble des strates du complexe végétal considéré). Les brandons emportés par le vent peuvent également participer à la propagation lorsqu'ils retombent sur des litières et strates herbacées plus lointaines et les enflamment à leur tour. Une fois le feu établi, la propagation se fait par transferts thermiques selon différents modes (Fons 1950) :

- Le rayonnement émis par les flammes et les braises du front de feu (Quintiere 2006). En l'absence de pente et de vent, il s'agit du principal mode de transfert thermique, associé au préchauffage des végétaux situés en avant du front de feu,

- La convection provenant des gaz de combustion. En présence de pente ou de vent, les gaz de combustion peuvent être mis en mouvement en direction du combustible imbrûlé et contribuer notablement au préchauffage de ce dernier,
- La conduction joue un rôle sur l'intensité et la persistance du feu à l'intérieur des particules végétales les plus épaisses.

Les conditions météorologiques, la topographie du terrain, la structure et la composition de la végétation, peuvent fortement influencer la dynamique de la propagation et la puissance d'un feu de végétation. Le vent active la combustion (par apport de dioxygène) et accélère la propagation en couchant les flammes en direction du combustible imbrûlé et en transportant des particules incandescentes. La pente conditionne également l'inclinaison des flammes par rapport au sol et ainsi les transferts thermiques en direction des végétaux imbrulés. L'exposition a également un rôle indirect sur la progression du feu, car elle conditionne le type de végétation, le régime des vents et l'ensoleillement. Généralement, les versants sud et sud-ouest présentent les conditions les plus favorables pour une inflammation rapide et pour la propagation des flammes. Outre le vent, les conditions météorologiques journalières (température, humidité de l'air) et passées (période de sécheresse ou de fortes pluies) conditionne le taux d'humidité du végétal, modifiant ainsi considérablement son comportement au feu. Les caractéristiques du végétal telles que son humidité, sa géométrie (épaisseur ou encore rapport surface volume de ses particules) ou encore la proportion des parties vivantes et mortes vont également influencer l'intensité du feu, sa propagation, la hauteur de la flamme ainsi que l'inflammation du combustible. Enfin, la phytomasse est un paramètre clé de la propagation des feux de forêt, directement responsable de la puissance du front de flamme.

Bien que les mécanismes gouvernant la propagation des incendies ou les effets des facteurs environnementaux soient maintenant bien connus, de nombreuses incertitudes demeurent. Par exemple, la taille des particules végétales impliquées dans la dynamique des incendies n'a pas été suffisamment étudiée. La production et l'identification des composés des fumées (notamment les aérosols) méritent d'être approfondies. Dans cette thèse, nous porterons une attention particulière à ces problématiques.

## 1.2. Les combustibles végétaux

### 1.2.1. Composition des combustibles ligno-cellulosiques

Les combustibles végétaux sont des bio-polymères complexes contenant de la cellulose (38-50%), de la lignine (23-40%), de l'hémicellulose (5-15%), des extractibles (< 15% comme des terpènes, des tanins, des résines, des acides gras, des phénols, etc.) et des minéraux (< 5% contenu dans les cendres). Ces valeurs peuvent varier en fonction du type de végétal, de la partie du végétal considérée ou de son état, par exemple dans le cas des combustibles morts, le pourcentage de lignine sera alors plus important (Pyne, Andrew et Laven 1996), (Orfao, Antunes et Figueiredo 1999), (Aseeva, Thanh et Serkov 2005). La végétation herbacée contient plus d'extractibles mais moins de lignine et de cellulose que les végétations arborée ou arbustive (DeBano, Nearvy et Folliott 1998) ce qui peut impliquer des modifications dans la proportion des familles chimiques présentes dans les fumées émises lors d'incendies. L'eau dans le bois prend trois formes (Kollmann et Côté 1984). L'eau de constitution, qui appartient aux molécules des fibres cellulaires et ne peut s'extraire que par une dégradation thermique de ces dernières. L'eau liée, par des ponts hydrogènes ou des liaisons de Van Der Waals, qui se situe au niveau de la paroi cellulaire. Et l'eau libre, qui se trouve maintenue dans les pores par des phénomènes de capillarité, elle est fonction de la porosité du bois.

### 1.2.2. Dégradation thermique des combustibles ligno-cellulosiques

La composition des gaz produits par la dégradation des végétaux est liée à la structure et à la nature chimique de ces derniers. En effet, les proportions relatives des différents constituants des végétaux vont jouer sur la dynamique de pyrolyse et la production de résidus charbonneux (Aseeva, Thanh et Serkov 2005). La dégradation thermique de la cellulose et de l'hémicellulose libère des composés volatiles et entraîne la formation de dérivés polysaccharidiques tandis que la dégradation de la lignine favorise la formation d'hydrocarbures et de composés phénoliques. Une faible proportion de la lignine se volatilise, c'est la principale responsable du charbon produit. Tous ces composés participent à la combustion et à la propagation du feu (Orfao, Antunes et Figueiredo 1999), (Salis 2008), (Barboni, Pellizzaro, et al. 2010). Pour les végétaux, la proportion de gaz de dégradation varie entre 70 et 80% de la masse initiale du végétal, et la proportion de charbon est comprise entre 24 et 30% (Babrauskas 2006), (Leroy 2007). Pour illustrer la dégradation thermique des

végétaux, une courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère oxydante est représentée sur la Figure 1. Elle schématise l'action de chaque bio-polymère lors de la dégradation du végétal et représente la corrélation entre la composition d'un végétal et sa perte de masse en fonction de la température ainsi que les produits émis aux différents stades de cette dégradation. Ces résultats ont été obtenus avec une vitesse de chauffe de 20 $K.min^{-1}$ et pour une quantité de broyats de l'ordre de quelques milligrammes (Leroy 2007).

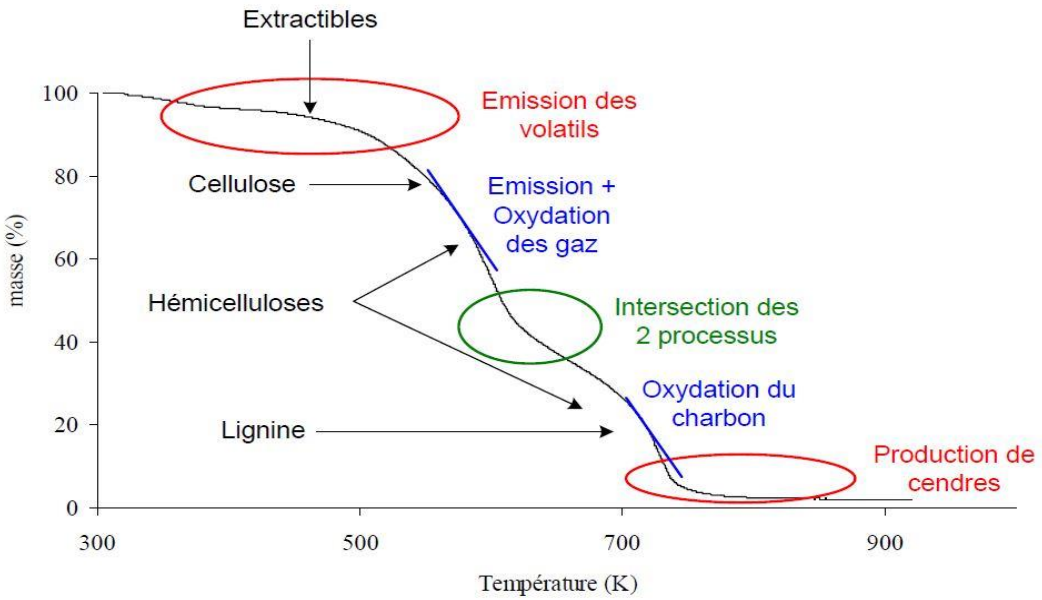



Figure 1 : Corrélation entre perte de masse et composition du végétal (Leroy 2007)

Ce type d'analyse réalisé à l'échelle de la matière nous renseigne sur les mécanismes fins de la dégradation. Toutefois il ne permet pas de représenter la dégradation des végétaux en condition d'incendie car ni les vitesses de chauffe ni les effets liés aux épaisseurs des matériaux (inertie thermique et diffusion des goudrons dans les pores des matériaux) rencontrés lors d'un incendie ne peuvent être étudiés à cette échelle. Il n'est donc pas possible d'extrapoler le comportement du végétal en condition d'incendie à partir des résultats obtenus à l'échelle de l'ATG. Il est important d'étudier la combustion des végétaux à d'autres échelles. Récemment, Romagnoli (2014) a par exemple étudié l'effet d'échelle sur la dynamique de combustion de litières d'aiguilles de pins à partir d'expériences réalisées dans trois configurations expérimentales. A l'échelle du matériau, la combustion était étudiée pour une quantité de quelques dizaines de grammes, au moyen d'un cône calorimètre (norme ISO 5660). A l'échelle du système, la combustion était étudiée pour des quantités de quelques centaines de grammes à deux kilos et la flamme pouvait atteindre une hauteur de l'ordre du mètre. Ce type d'approche

est couramment utilisée pour étudier le comportement au feu des combustibles (Weise, et al. 2005) (Schemel, et al. 2008), (Zaïda 2012) en se rapprochant des conditions de l'incendie. Nous privilégierons les approches à l'échelle matériaux et à l'échelle du système dans le cadre de ces travaux de thèse afin d'étudier la production des fumées.

## 1.3. Etude du comportement au feu ou « flammability » des végétaux

La « flammability » des combustibles forestiers peut être analysée en fonction de ses quatre critères et des paramètres associés (Anderson 1970), (Varner 2015) :

- « L'ignitability » ou allumabilité, correspond au temps nécessaire à ce que l'inflammation survienne à partir du moment où le combustible est exposé à une source de chaleur. Elle est mesurée par le temps et la température d'allumage,
- La « Sustainability », représente le maintien et la durée de la combustion avec ou sans source de chaleur. Elle est mesurée par la durée de flamme et de combustion des résidus charbonneux,
- La « Combustibility » ou combustibilité, traduit la rapidité et/ou l'intensité avec laquelle le combustible est consommé par le feu. Elle est mesurée par le débit de perte de masse, la température de flamme, l'intensité du front de flamme et sa vitesse de propagation,
- La « Consumability » est le « taux de consommation » du combustible. Elle est mesurée par la quantité de combustible consommée par le feu.

### 1.3.1. Allumabilité

L'inflammabilité d'un mélange combustible dans l'air dépend de la concentration des différents gaz qui le constituent. Pour chaque gaz combustible il existe une teneur dans l'air à partir de laquelle le mélange devient inflammable, c'est la Limite Inférieur d'Inflammabilité (LII). Il existe également une Limite Supérieur d'Inflammabilité (LSI) qui est la teneur maximale en gaz au-delà de laquelle le mélange ne va plus s'enflammer. Ces deux valeurs dépendent de la température et de la pression. Masson et Wheeler (1918) ont démontré que l'écart de température de 20° C à 100° C faisait varier la LII de l'ordre de 1%. Pour calculer la limite d'inflammabilité d'un mélange de gaz combustibles dans l'air il convient de connaitre les limites d'inflammabilité de tous les composés gazeux présents.

L'allumabilité thermique d'un combustible est déterminée par son temps d'allumage et/ou sa température d'inflammation. Le temps d'allumage ou temps d'ignition ($t_{ig}$) est mesuré

entre le moment où le combustible est soumis à une source de chaleur et l'instant où il prend feu (Martin, Gordon et Gutirrez 1994). Pour un solide comme le Ciste de Montpellier, le temps d'inflammation peut être vu comme la somme de trois temps (Quintiere 2006) :

$$t_{ig} = t_{deg} + t_{mix} + t_{chem} \quad (2)$$

où $t_{deg}$ représente le temps de chauffage nécessaire pour initier la dégradation du végétal, $t_{mix}$ est le temps de mélange nécessaire pour que la concentration en gaz combustibles atteigne la limite d'inflammabilité et $t_{chem}$ représente le temps d'induction pour que le mélange s'enflamme à partir de l'étincelle d'un pilote. Généralement, $t_{mix}$ et $t_{chem}$ sont négligeables et on peut écrire $t_{ig} \approx t_{deg}$ (en inflammation pilotée). Ainsi la température d'inflammation correspond à la température de dégradation du solide : $T_{ig} = T_{deg}$. Des modèles thermiques ont été développés pour estimer la valeur du temps d'inflammation, connaissant la température d'inflammation. Pour un solide thermiquement fin le temps d'inflammation est donné par (Quintiere 2006) :

$$t_{ig} = \frac{\rho c d}{\dot{q}''}\left(T_{ig} - T_a\right) \quad (3)$$

avec $T_a$ la température ambiante, $\rho$ la masse volumique du solide en kg.m$^{-3}$, $c$ la capacité calorifique massique en J.kg$^{-1}$.K$^{-1}$, $d$ le diamètre du solide en m et $\dot{q}''$ la densité de flux thermique en W.m$^{-2}$ reçue à la surface du solide.

Pour un solide thermiquement épais, le temps d'inflammation s'écrit (Quintiere 2006) :

$$t_{ig} = \frac{\pi}{4}\lambda\rho c\left(\frac{T_{ig}-T_a}{\dot{q}''}\right)^2 \quad (4)$$

avec λ la conductivité thermique du solide en W.m$^{-1}$.K$^{-1}$.

Le temps d'inflammation est donc dépendant de la température d'inflammation mesurée à la surface du solide. Toutefois, bien qu'il existe dans la littérature une grande quantité d'informations sur l'inflammabilité du bois, il est difficile d'y trouver des valeurs significatives pour les températures d'inflammation (Babrauskas 2002). Pour des allumages pilotés avec un flux radiatif, les températures d'allumage du bois varient de 296 à 497°C (Babrauskas 2002). Ces variations peuvent être expliquées par les critères (visuels ou thermiques) utilisés pour définir l'allumage, le type d'appareil utilisé pour réaliser les expériences, le type de combustible considéré et les conditions dans lesquelles il se trouve. Ces dernières années, de nombreuses études expérimentales et théoriques ont concerné les conditions d'inflammabilité des combustibles forestiers (Janssens 2003), (Fateh, et al. 2016). Toutefois, l'effet de la taille des particules végétales sur leur temps d'inflammation a été peu étudié (Burrows 2001), tout comme les températures de surface lors de l'inflammation des végétaux. Nous consacrerons une partie

de cette thèse à ces études. Ainsi il est important dans cette synthèse de donner quelques repères bibliographiques afin de cerner les études passées.

Des travaux ont été menés sur l'inflammation pilotée de différents types de bois et de végétaux. Elle dépend de plusieurs facteurs tels que l'espèce considérée, l'orientation des échantillons, la teneur en eau et les conditions d'exposition (Spearpoint et Quintiere 2001). Des expériences ont été réalisées pour mesurer le temps d'inflammation des combustibles forestiers en fonction du flux de chaleur incident (Mindykowski, et al. 2011), (Simeoni, et al. 2012), (Fateh, et al. 2016). Ces travaux ont permis de déterminer des corrélations entre la densité de flux incident et le temps d'allumage. Harada (2001) a mesuré les temps d'inflammation de plusieurs espèces de bois en fonction de leur densité. Si l'épaisseur des échantillons (comprise entre 10 et 40 mm) n'a pas d'impact sur le temps d'inflammation, ce dernier augmente en fonction de la densité du bois.

Simms a réalisé des travaux sur l'auto-inflammation des matériaux cellulosiques par irradiation thermique (Simms 1960), ainsi qu'une étude comparative de l'inflammation (pilotée ou non) de différentes espèces de bois en fonction de leur taux d'humidité (Simms et Law 1967). Shi et Chew (2013) ont mesuré le délai d'auto-inflammation de bois provenant de différentes espèces en fonction du flux (25, 50 et 75 $kW.m^{-2}$) pour des particules d'épaisseur caractéristique allant de 10 à 30 mm. Ils obtiennent des résultats en accord avec les équations de la littérature concernant la prédiction du temps d'inflammation (notamment le modèle développé par Babrauskas (2002)) pour des températures d'inflammation comprises entre 264 et 558 °C.

Une température d'inflammation moyenne du bois peut être obtenue à partir du flux de chaleur critique dérivé des mesures du temps d'allumage (Spearpoint et Quintiere 2001). Il convient également de mentionner que la température de surface d'un matériau n'est pas le seul critère utilisé pour définir les conditions d'inflammabilité. D'autres hypothèses ont été formulées pour représenter l'allumage en modélisation, telles que le débit massique surfacique critique (Melinek 1969), (Rasbash, Drysdale et Deepak 1986), (McAllister 2013). Nous examinerons ce critère dans le cadre de cette thèse.

### 1.3.2. Combustibilité

La combustibilité peut être étudiée sous deux aspects, à savoir en fonction de la rapidité de la combustion ou de son intensité. Cette dernière a été mesurée par différents critères en

fonction des auteurs. Certains ont par exemple utilisé la hauteur et la température des flammes (Santana et Marrs 2014) alors que d'autres ont utilisé la puissance libérée (Martin, Gordon et Gutirrez 1994).

Dans le cadre de ce travail de thèse, la combustibilité est qualifiée par la mesure de la puissance du feu, $\dot{q}$. Cette dernière sera obtenue par la technique de la calorimétrie par consommation d'oxygène. La puissance, généralement désignée sous le terme de HRR « *Heat Release Rate* », est désignée par Tewarson (2002) comme le paramètre le plus important pour décrire le comportement au feu d'un matériau. Elle peut être obtenue de deux manières différentes :

- A partir de la dérivée de la perte de masse du combustible désignée sous le terme de MLR « *Mass Loss Rate* » et de son enthalpie de combustion (Drysdale 1994) :

$$\dot{q} = \dot{m}_c \Delta H_c \quad (5)$$

où $\Delta H_c$ (kJ.kg$^{-1}$) est l'enthalpie de combustion et $\dot{m}_c$ (kg.s$^{-1}$) la vitesse de perte de masse. Cette formulation nécessite de mesurer la perte de masse durant la combustion, mesure qui peut être bruitée et imprécise pour de faibles masses de combustibles (Bartoli 2011).

- Par la technique de la calorimétrie par consommation d'oxygène :

$$\dot{q} = E_{O_2}(\dot{m}^{\circ}_{O_2} - \dot{m}_{O_2}) \quad (6)$$

où $E_{O_2}$ est une constante calorifique, représentant la quantité d'énergie dégagée par kilogramme d'oxygène consommé (MJ.kg$^{-1}$) et $\dot{m}^{\circ}_{O_2}$ et $\dot{m}_{O_2}$ (kg.s$^{-1}$) sont respectivement le débit massique de dioxygène mesuré sans combustion et lors de la combustion. Huggett (1980) a proposé 13,1 MJ.kg$^{-1}$ comme valeur de $E_{O_2}$ pour les combustibles solides organiques, lorsque leurs caractéristiques sont inconnues.

Les travaux menés ces dix dernières années ont permis de mieux comprendre le comportement au feu des végétaux en fonction de différentes variables. Nous savons désormais que l'aération d'un lit de combustible entraine une augmentation du pic de HRR tandis que la teneur en eau réduit significativement le HRR (Weise, et al. 2005). L'échelle des expérimentations influence également la dynamique de combustion, avec une augmentation du HRR observée de l'ordre de 24% pour des expérimentations réalisées à l'échelle du matériaux (cône calorimètre) par rapport à celles menées à l'échelle du système (LSHR) (Romagnoli 2014). L'espèce considérée influence également la dynamique de combustion.

L'efficacité de combustion $\chi$ est également un paramètre qui sera considéré dans ce travail de thèse pour qualifier la complétude de la combustion. Elle est définie par le rapport

entre l'énergie de combustion dégagée $\Delta E$ (kJ.kg$^{-1}$) et l'énergie maximale que pourrait dégager le combustible $\Delta E_{max}$ (kJ.kg$^{-1}$) :

$$\chi = \frac{\Delta E}{\Delta E_{max}} \quad (7)$$

Pour une combustion incomplète, l'efficacité de combustion varie généralement entre 70 et 90%, en fonction des conditions expérimentales (ventilation), du type de végétal et de son état (sec ou humide) (Babrauskas 2006), (Santoni, Morandini et Barboni 2010).

### 1.3.3. Durabilité du feu

La durabilité du feu représente la capacité d'un combustible à entretenir la flamme après l'ignition, avec ou sans source de chaleur extérieure (Anderson 1970). Pour la mesurer, certaines études ont utilisé le temps de résidence des flammes, mesuré entre l'inflammation et le « flameout », ainsi que le temps de combustion des résidus charbonneux, mesuré après le « flameout ». Burrows (2001) a étudié ces paramètres pour des feuilles et des branches d'Eucalyptus de différentes épaisseurs caractéristiques et a conclu que celles de moins de 6 mm étaient les plus inflammables. D'autres auteurs ont étudié la durabilité au travers de la capacité d'un feu à se propager. Par exemple, Fernandes (2008) a déterminé une teneur en eau maximum correspondant à une probabilité de maintien du feu de 50%. Cette valeur critique est de 35% et est en accord avec de précédents travaux (Gillon, et al. 1995). D'autres facteurs peuvent également influencer la durabilité d'un feu tels que la pente du terrain ou les conditions climatiques. Le vent peut notamment favoriser la propagation du feu (Lawson, Armitage et Dalrymple 1994), ou l'inflammation de la végétation en abaissant sa teneur en eau (Plucinski et Catchpole 2001). Enfin, Bartoli (2011) a étudié l'influence de l'écoulement d'air au sein de litières de combustible et a montré qu'un écoulement important avait pour effet de diminuer la durabilité du feu.

### 1.3.4. « Consumability »

La « consumability » est déterminée par la mesure de la masse perdue lors de la combustion. Le type de végétation a une influence sur la « consumability » (Ganteaume, et al. 2011) tout comme le taux d'humidité du combustible (Santana et Marrs 2014).

## 1.4. Caractérisation des fumées

### 1.4.1. Opacité des fumées

L'opacité représente la capacité des fumées à s'opposer au passage de la lumière. L'effet de l'opacité sur l'observateur se traduit par la visibilité, bien que la relation entre visibilité et opacité soit difficile à établir. La visibilité dépend de chacun mais également de l'objet à discerner au travers des fumées. Cette notion de visibilité est utilisée dans les approches d'ingénierie de la sécurité incendie pour évaluer l'impact des fumées sur l'évacuation des personnes. L'opacité est également utilisée pour qualifier la propension d'un combustible à produire des fumées. Dans le cadre de cette thèse, nous étudierons l'opacité des fumées produites par les végétaux à partir de la mesure du coefficient d'extinction. Nous en déduirons le taux de production des fumées ainsi que les quantités d'aérosols émises. Le coefficient d'extinction est mesuré dans l'écoulement des fumées au moyen d'un laser. Il permet de calculer le taux de production de fumées ou SPR pour « *Smoke Production Rate* », exprimé en $m^2.s^{-1}$, de la manière suivante :

$$SPR = k\dot{V}_{smoke} \quad (8)$$

avec $k$ le coefficient d'extinction en $m^{-1}$ et $\dot{V}_{smoke}$ ($m^3.s^{-1}$) le débit volumique des fumées dans le conduit d'extraction. Le SPR permet de calculer la surface d'extinction des fumées ou SEA pour « *Smoke Extinction Area* » qui correspond à la quantité de fumées produite par kg de combustible brûlé ($m^2.kg^{-1}$), ainsi que la masse de suies produite (kg), d'après les formules suivantes :

$$SEA = \frac{k\dot{V}_{smoke}}{\dot{m}_{fuel}} \quad (9)$$

$$m_s = \int_0^T \left(\frac{k\dot{V}_{smoke}}{\sigma_s}\right) dt \quad (10)$$

où $\dot{m}_{fuel}$ est le débit massique du combustible ($kg.s^{-1}$) et $\sigma_s$ représente la surface d'extinction spécifique par unité de masse de suies ($m^2.kg^{-1}$). Pour le bois, la valeur moyenne utilisée pour $\sigma_s$ est généralement de 8300 $m^2.kg^{-1}$ (Babrauskas et Mulholland 1987). Toutefois, il n'existe pas de valeur de $\sigma_s$ en fonction des différents types de végétaux, bien que la nature du combustible soit déterminante pour ce paramètre (Mulholland et Croarkin 2000).

Il existe une abondante littérature concernant ces différentes grandeurs dans le contexte des feux de bâtiments (Wickström et Göranson 1992), (Östman et Tsantardis 1993), où les liens entre SPR et HRR ont été examinés. Toutefois, ces grandeurs ont été peu étudiées dans le

contexte des feux de forêt, à l'exception d'une récente étude menée en laboratoire sur des aiguilles de pins (Santoni, Romagnoli, et al. 2015) où a été analysée la relation entre le HRR et le SPR lors de la phase de combustion.

### 1.4.2. Composition des fumées

L'émission de polluants issus de la combustion des végétaux soulève une importante question de santé publique aussi bien pour les populations que pour les intervenants. En 2016, le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) a classé la pollution de l'air extérieur comme cancérogène avéré pour l'Homme (Groupe 1) (IARC 2017). Et l'agence Santé Publique France confirma les chiffres de l'Agence Européenne de l'Environnement indiquant que 48 000 décès en France sont imputables à la qualité de l'air. Face à cette problématique il apparaît donc nécessaire d'approfondir nos connaissances sur la composition des fumées émises et sur les effets sanitaires engendrés par ces émissions à court et à long terme afin de mettre en place des systèmes de prévention et de gestion efficaces. Une grande partie des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit sera consacrée à l'étude de la composition des fumées. Nous aborderons également la problématique de leur potentiel toxique et de leurs effets.

Les feux de végétation, qui se déroulent en atmosphère libre, émettent des fumées qui sont des produits issus de combustions incomplètes et de recombinaisons de résidus solides en suspension (Barboni 2006). Ces fumées contiennent un mélange complexe de gaz, de COV et d'aérosols de différentes natures (Dokas, Statheropoulos et Karma 2007). Ces polluants primaires subissent des transformations physicochimiques dans l'atmosphère pour donner naissance à des polluants secondaires. Dans cette thèse nous nous focaliserons sur le terme source des fumées qui correspond aux polluants primaires. Les incendies de forêt libèrent des quantités importantes de gaz et de particules toxiques dans l'atmosphère dont des gaz à effet de serre. Ce mélange complexe comprend :

- Des gaz, parmi lesquels le dioxyde de carbone ($CO_2$), l'eau ($H_2O$), le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NOx), le méthane ($CH_4$), l'ammoniac ($NH_3$), etc. Leur quantité et leur composition dépendent des espèces végétales et du régime de combustion (ventilation, ratio entre les phases de combustion avec flamme (flaming) et sans flamme (glowing)) (ANSES 2012). Certains gaz sont émis seulement durant la phase de flamme et d'autres durant le glowing. Cette caractéristique peut être intégrée dans les modèles d'émission. Le $CO_2$ et le CO sont les composés les plus abondants émis par les feux de végétation. Ils représentent entre 90 et 95% de la quantité totale de carbone émise dans les fumées (Andreae

et Merlet 2001). L'émission des principaux gaz en fonction des différentes phases de combustion est connue (Burling, et al. 2010). Le $CO_2$ ainsi que les $NO_x$ et d'autres composés présents dans de moindres quantités, tels que le chlorure d'hydrogène (HCl), le dioxyde de soufre ($SO_2$) ou le protoxyde d'azote ($N_2O$), sont majoritairement émis lors de la combustion avec flamme. Le CO, le $CH_4$ et le $NH_3$ sont des produits majoritairement issus de la combustion des résidus charbonneux. L'acide cyanhydrique (HCN), tout comme les acides organiques et les aldéhydes (qui font partie des COV), proviennent de combustions à basse température (pour des combustibles riches en azote dans le cas de HCN) (Guidotti 2017),

- Des composés organiques volatiles (COV) et semi-volatils (SCOV) en plus faible proportion, qui incluent des hydrocarbures aliphatiques comme le propane et le pentane, des hydrocarbures aromatiques comme le benzène et ses dérivés (toluène, etc.), des composés dérivés du phénols comme par exemple les crésols, des composés oxygénés comme les alcools, des aldéhydes (comme le formaldéhyde et l'acroléine qui sont les aldéhydes formés les plus toxique) et cétones, des acides (comme les acides acétique et formique, etc.), des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), des furanes et des esters, etc. Parmi les COV identifiés, les composés de la famille du benzène sont toujours les plus abondants, suivis par les composés oxygénés et les hydrocarbures aliphatiques (Evtyugina, et al. 2014). Ils sont classés en trois catégories selon leur point d'ébullition. On distingue les composés organiques très volatils ou « VVOC » (*very volatile organic compounds*) qui ont un point d'ébullition compris entre 0 et 50-100°C, les COV ou « VOC » (*volatile organic compounds*) qui ont un point d'ébullition compris entre 50-100 et 240-260°C et les SCOV ou « SVOC » (*semi-volatile organic compounds*) qui ont un point d'ébullition compris entre 240-260 et 380-400°C (Tewarson 2008). A cause de la volatilité, et dans certains cas de la réactivité de ces composés, des protocoles spéciaux d'échantillonnage sont requis, comme l'adsorption sur charbon, l'adsorption sur polymères poreux et l'échantillonnage de l'air total (sacs Tedlar, canisters, etc.),
- Des cendres qui proviennent de l'oxydation des minéraux présents dans le combustible, dont la composition varie suivant les végétaux et la température (Etiégni et Campbell 1991),
- Des particules en suspension ou particulate Matter (PM) qui est le terme général utilisé pour caractériser le mélange de particules solides et de gouttelettes. Dans les fumées issues de combustion de biomasse, les particules en suspension (PM) représentent 5% du carbone émis (Reid, et al. 2005), toutefois elles présentent un intérêt majeur tant en terme d'impact sur la santé que sur l'environnement. Les matières particulaires aéroportées constituent un mélange complexe de substances organiques et inorganiques. Ces particules sont composées de carbone élémentaire (EC), de carbone organique (OC) et d'ions (McMeeking, et al. 2009). Le carbone

élémentaire, également appelé black carbon (BC) ou suies, est un composé primaire produit par la combustion incomplète de combustibles carbonés. Les suies présentent une structure en chaînes linéaires ou ramifiées, résultant de l'agrégation de particules sphériques élémentaires appelées sphérules, elles-mêmes constituées par l'association désordonnée de quelques centaines de cristallites, conférant aux suies une structure turbostratique (Heywood 1988) (Figure 2).

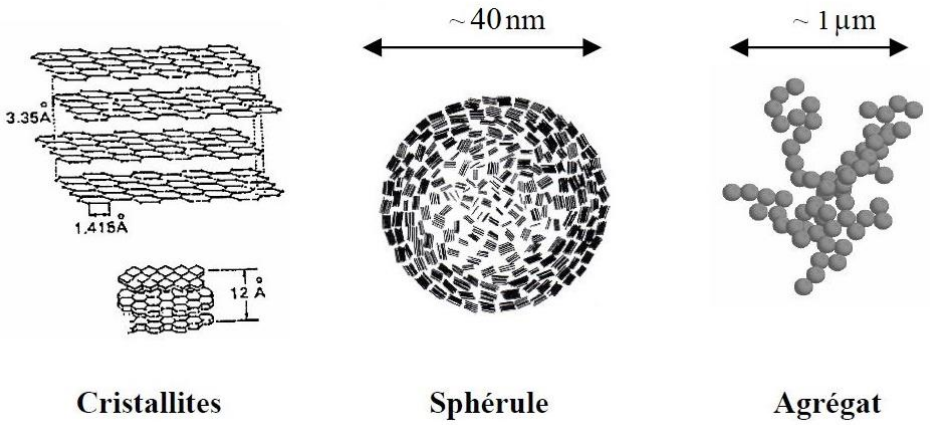



Figure 2 : Structure et morphologie des suies

La formation des suies provenant de la combustion de biomasse a été peu étudiée (Evans, Vithanadurage et Williams 1981) comparativement à la formation de suies dans les flammes d'hydrocarbures (Smedley, Williams et Bartle 1992), (Richter et Howard 2000). La formation des particules de suies dans les flammes peut être expliquée par la succession de quatre phénomènes clés : la nucléation, la croissance de surface, la coagulation et l'agglomération (Bockhorn 1994) (Figure 3). Bien que les processus de formation des suies restent assez mal compris (notamment en ce qui concerne la nucléation), il est relativement admis que les molécules à l'origine de la formation des premiers nucléis sont des HAP.

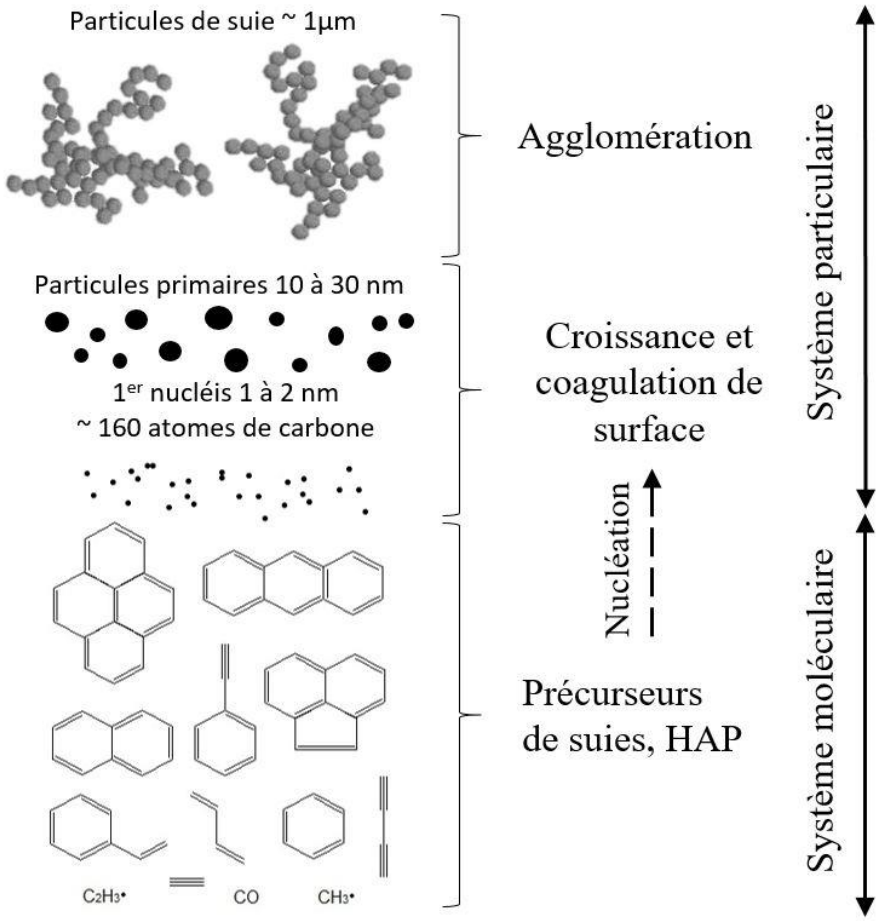



Figure 3 : Schéma de formation des suies d'après Borckhorn (1994)

Les agrégats de suie sont caractérisés en fonction de leur taille, qui peut être définie de différentes manières. En métrologie des aérosols le diamètre le plus fréquemment utilisé afin de caractériser un agrégat de suie est le diamètre aérodynamique, qui correspond au diamètre d'une sphère de masse volumique $\rho_0$ = 1 g.cm$^{-3}$ et ayant la même vitesse de chute que la particule analysée. Il existe également d'autres types de diamètres qui sont le diamètre de la particule primaire $D_p$, compris entre 10 et 60 nm, le diamètre équivalent en volume $D_{ev}$ (diamètre qu'aurait une sphère de même volume que la particule), le diamètre de mobilité électrique équivalent $D_m$ (diamètre d'une particule sphérique ayant la même mobilité électrique que la particule considérée), le diamètre de giration $D_g$ (correspondant à la moyenne des carrés des distances entre les particules primaires et le centre de masse de l'agrégat) et le diamètre de l'agrégat $D_{agrégat}$ (diamètre enveloppant la sphère). La Figure 4 représente ces différents diamètres sur une particule de suie dans l'ordre croissant de leur taille d'après les travaux de Rogak et Flagan (1990).

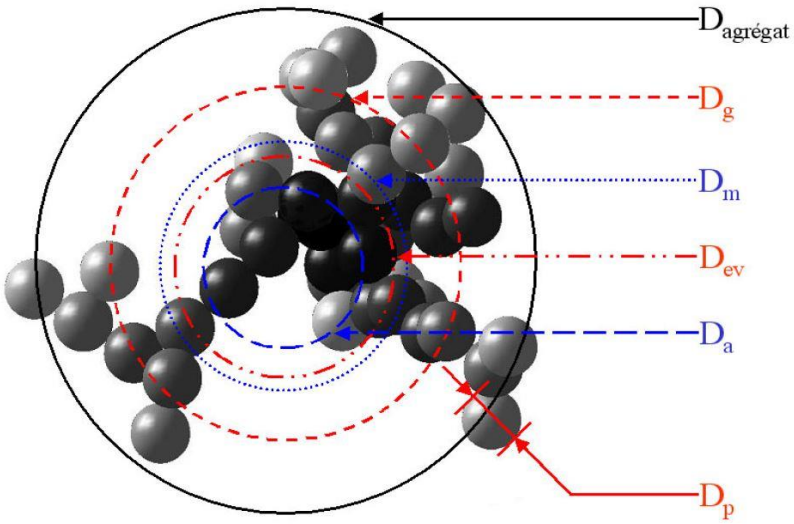



Figure 4 : Synthèse des différents diamètres intervenant dans la description d'un agrégat de suie

Ainsi, les PM sont généralement classées selon quatre catégories en fonction de leur diamètre aérodynamique, correspondant à des degrés de pénétration dans l'organisme :

- Les particules grossières ou $PM_{10}$ qui ont un diamètre aérodynamique de 10 µm ou moins sont dites respirables car elles se déposent dans les voies respiratoires supérieures (nez et bouche). Elles sont généralement émises lors de manipulations de matériaux, d'opérations de meulage, d'incendies, etc.,
- Les particules fines ou $PM_{2,5}$ qui ont un diamètre aérodynamique de 2,5 µm ou moins représentent la fraction thoracique des particules et se déposent dans le thorax,
- Les particules très fines ou $PM_1$ qui ont un diamètre aérodynamique de 1 µm ou moins pénètrent jusque dans les alvéoles pulmonaires,
- Les particules ultrafines ou $PM_{0,1}$ qui ont un diamètre aérodynamique de 0,1 µm ou moins sont capables de pénétrer dans le sang à travers les poumons.

La taille et la composition des PM dépendent des conditions de combustion et du de type de biomasse brûlé (De Vos, et al. 2009). Une combustion peu efficace produit plus de $PM_{2,5}$ (72% du nombre total de PM) qu'une combustion efficace (21%) (Beer et Meyer 1999). Les conditions de combustion des feux de végétation engendrent généralement la formation de particules très fines ($PM_1$), avec une prédominance pour des particules de taille comprise entre 0,15 et 0,4 µm (Kleeman, Schauer et Cass 1999), (Hays, et al. 2002). Elles sont également favorables à la formation de particules ultrafines ($PM_{0,1}$) (Reid, et al. 2005). Les particules fines ($PM_{2,5}$ et inférieures) représentent entre 80 et 100% de la masse totale des PM (Ward 1997), (Reid, et al. 2005), (Vicente, Alves et Calvo, et al. 2013). Cependant, l'humidité peut favoriser

la formation de grosses particules par « fog processing » (Gonçalves, Alves et Fernandes, et al. 2011). Généralement, les grosses particules (4,2-24 µm) sont principalement composées de cendres, de particules bois non totalement brûlées et de poussières du sol (Leonard, et al. 2007).

Le carbone organique est quant à lui composé par des produits de combustion, ou par des composés organiques imbrûlés, provenant de la lignine, de la cellulose et de l'hémicellulose. Ces produits se condensent et peuvent être adsorbés sur la particule de carbone élémentaire déjà formée. Seul, il est appelé goudron, et constitue la fraction soluble organique des particules. Les ions proviennent eux des macronutriments de la végétation, ils constituent la fraction soluble inorganique des particules (Garcia-Hurtado, et al. 2014). Selon Alves (Alves 2008) la phase organique des particules atmosphériques est mal caractérisée, bien qu'elle représente jusqu'à 70% de la masse des aérosols. Cette phase est généralement constituée de composés extractibles comme les alcanes et les acides aliphatiques majoritairement, ainsi que de petites quantités d'alcools, composés carbonylés, terpènes et HAP. De récentes études sur la fraction soluble des particules (Garcia-Hurtado, et al. 2014), (Gonçalves, Alves et Fernandes, et al. 2011) ont apporté des données supplémentaires, mais les connaissances sur les aérosols organiques restent assez pauvres. Ceci est probablement dû aux difficultés analytiques, à la complexité des phénomènes ainsi qu'au grand nombre d'espèces présentes (Alves, Pio, et al. 2006). De nouvelles méthodologies d'analyse (Figure 5) basées sur la combinaison d'extractions, séparations et détermination des différents groupes fonctionnels ont toutefois apporté des éclaircies sur l'origine et la formation des particules. Néanmoins, la nécessité de travaux futurs sur la fraction soluble des particules est reconnue, notamment par la communauté scientifique ainsi que par les pouvoirs publics qui s'intéressent aux sources de pollution atmosphérique capables d'affecter la santé humaine à l'échelle régionale. Dans cette thèse, nous déterminerons la composition chimique de ces aérosols pour deux espèces végétales (le ciste et la fougère).

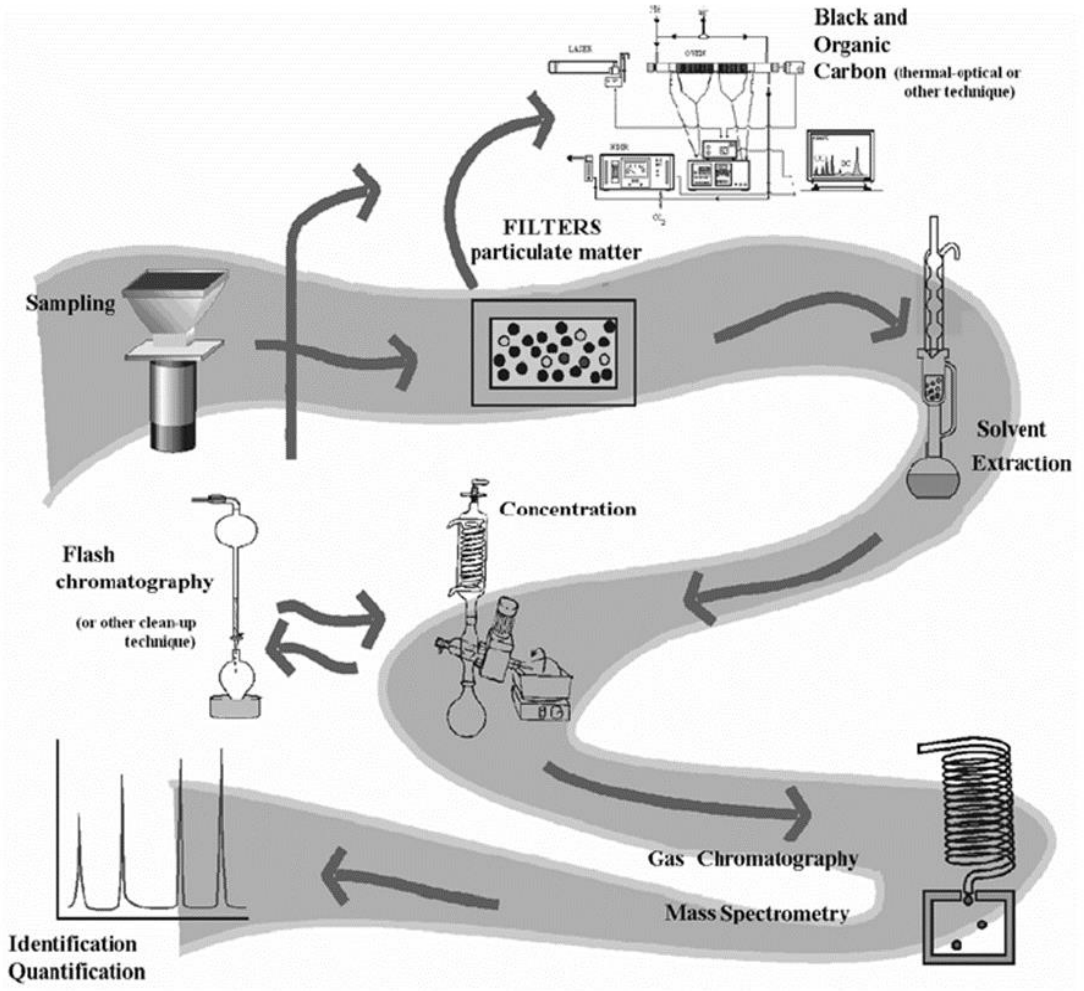



Figure 5 : Schéma représentatif de la méthodologie d'analyse des aérosols (Alves 2008)

Selon une étude de l'INERIS (Institut national de l'environnement industriel et des risques) de 2011 (Collet 2011), l'humidité de la végétation influence fortement la production de fumées. En effet une végétation sèche émet moins de polluants qu'une même végétation humide. La composition des fumées est variable selon le combustible, la taille des échantillons de bois, l'humidité, les conditions de combustion et l'éloignement de la source. Si certains paramètres entrainent des modifications de composition relativement prévisibles, la composition des émissions de brûlage selon différents types de végétation reste méconnue (ANSES 2012). Tous les feux de forêts ne produisent pas les mêmes types de polluants. En effet, les incendies sont fonction de la nature du sol et de la végétation qui le recouvre de même que les polluants dégagés.

### 1.4.3. Conditions d'étude des fumées

De nombreuses études ont été réalisées pour analyser la composition des fumées émises par des feux de végétation, en condition d'incendie, lors de brûlages dirigés ou en laboratoire. Les études en extérieur (incendies et brûlages dirigés) ont été menées sur différent types de végétation à travers le monde, telles que les savanes et prairies africaine (Ward, Hao, et al. 1996) (Sinha, et al. 2003), la forêt tropical amazonienne du Brésil (Soares Neto, Carvalho Jr. et Veras, et al. 2009), la forêt boréale canadienne (Simpson, et al. 2011), les écosystèmes tempérés des forêts de conifères grecques (Statheropoulos et Karma 2007) et nord-américaines (Urbanski 2013), (J. Aurell, B. Gullett, et al. 2017) ou encore les maquis et forêts des écosystèmes méditerranéens (Alves, Gonçalves, et al. 2010), (Evtuygina, et al. 2013), (Barboni, Cannac, et al. 2010) et australiens (Reisen et Brown 2009). Akagi et al., (2011) tout comme Andreae et Merlet (2001) dix ans avant eux, ont regroupé une très large gamme de données sur les émissions provenant de tout type de feux de végétation à travers le monde (savanes, prairies, forêts tropicales et extratropicales, maquis, résidus de cultures, tourbe), dans le but de fournir des facteurs d'émission utilisables pour les modèles atmosphériques. Urbanski et al. (2009) ont publié un recueil de données sur les émissions provenant de brûlages dirigés ayant eu lieu dans des forêts (tempérées, boréales et tropicales), des maquis et des savanes. Yokelson et al. (2011) rapportent des données sur les émissions provenant de plusieurs types de feux de végétation survenus au Mexique (six feux de résidus de culture, trois feux de forêt tropicale, huit feux de savane, un feu de déchets verts et sept feux de forêt de conifères et de feuillus). Pio et al. (2008) ont montré que les émissions sont totalement dépendantes du type de forêts brûlées, dû au processus de combustion, mais également des conditions météorologiques. Ce qui explique en partie que les valeurs proposées soient assez variables d'un auteur à l'autre. Cela peut également être dû aux différentes méthodologies analytiques utilisées. Les gaz peuvent être analysés directement sur le terrain au moyen d'analyseurs infrarouge a transformé de Fourier (IRTF) portables (Sinha, et al. 2003), (Yokelson, Burling et Urbanski, et al. 2011), ou bien de différents détecteurs (détecteur à infrarouge non dispersif NDIR pour le $CO_2$, détecteur photochimique pour le CO) (Statheropoulos et Karma 2007). D'autres encore utilisent un dispositif appelé Fire Atmospher Sampling System (FASS) (Ward 1986), (Soares Neto, Carvalho Jr. et Veras, et al. 2009), constitué d'une tour de plusieurs mètres de hauteur (entre 5 et 13 m) contenant des analyseurs (NDIR pour le $CO_2$ et électrolytique pour le CO). Les gaz et COV peuvent également être collectés dans des sacs Tedlar et des tubes à désorption thermique (reliés à des pompes de prélèvement) ou encore des canisters (bonbonnes en acier, mode de prélèvement passif) afin

d'être analysés ensuite en laboratoire (généralement par IRFT et/ou CPG/SM) (Simpson, et al. 2011), (Vicente, Alves et Calvo, et al. 2013). La quantification des particules est généralement obtenue au moyen de dispositifs de mesure laser infrarouges (aethalomètre) ou optiques (compteurs de particules avec photodétecteur). Elles peuvent également être quantifiées après avoir été collectées sur filtres (en quartz, en fibres de verre ou en téflon) au moyen d'impacteurs (J. Aurell, B. Gullett, et al. 2017) ou d'échantillonneurs d'air à haut volume (McMeeking, et al. 2009). La majeure partie des émissions provenant de la combustion de végétaux est retrouvée sous forme de composés carbonés. Le dioxyde et le monoxyde de carbone représentent environ 90 à 95% de la quantité totale de carbone émis (Andreae et Merlet 2001). Le carbone restant est principalement émis sous forme de méthane, d'aérosols et d'autres composés organiques volatils (COV). Akagi et al. (2011) se sont notamment penchés sur la question des composés organiques non méthaniques dont les quantités émises étaient alors sous-évalués. Enfin, moins de 5% du carbone est émis sous forme de particules (Reid, et al. 2005).

Des études ont également été réalisées en laboratoire sur les fumées produites par la combustion des végétaux. Bien que les conditions expérimentales à l'échelle du laboratoire restent assez éloignées de celles d'un feu à l'échelle du terrain, ces études permettent d'affiner les résultats pour des espèces particulières (non mélangées dans le cadre de strates végétales) et d'éprouver les techniques analytiques. A cette échelle, les travaux permettent une meilleure identification des composés des fumées et une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels afin de comprendre la formation de ces composés (Pérez-Ramirez, Santoni et Darabiha 2014). McMeeking et al. (2009) ont caractérisé les émissions provenant de 33 espèces végétales au moyen d'une chambre à combustion d'environ 3000 $m^3$ (12,4 ×12,4 ×19,6 m). Ces dernières dépendent du type de végétation brûlé, mais sont aussi fortement corrélées au MCE pour « *Modified Combustion Efficiency* » (définit dans la section suivante), qui mesure l'importance relative entre les phases de combustion avec et sans flamme. Soares Neto et al. (2011) ont étudié les émissions provenant de la combustion de 12 végétaux représentatifs de l'écosystème amazonien au moyen d'une chambre à combustion d'environ 16 $m^3$ et ont obtenu des résultats en accord avec les émissions mesurées sur le terrain lors de feux expérimentaux dans la forêt tropical amazonienne du Brésil (Soares Neto, Carvalho Jr. et Veras, et al. 2009). Yokelson (2013) et Aurell (2015) ont également comparé les émissions, à l'échelle du terrain (brûlages dirigés) et du laboratoire (chambre de combustion), provenant de la combustion de végétaux représentatifs du couvert végétal Nord-américain et fréquemment brulés au cours de brûlages dirigés. Les émissions sont globalement similaires pour le laboratoire et le terrain, à l'exception des composés émis durant les phases de combustion sans flamme. Dans ce cas il

convient d'appliquer un facteur correctif d'environ 2,7 aux facteurs d'émission calculés en laboratoire afin de mieux représenter la réalité du terrain (Yokelson, Burling et Gilman, et al. 2013). Les différences observées entre les émissions provenant de brûlages de laboratoire et celles provenant d'essais sur le terrain semblent principalement liées à une plus faible efficacité de combustion dans le second cas, probablement due à l'humidité de la biomasse (Aurell, Gullett et Tabor 2015). Enfin, Romagnoli (2014) a étudié l'effet d'échelle sur la combustion de deux types d'aiguilles de pins et leurs émissions au moyen d'un cône calorimètre et d'un calorimètre à grande échelle ou LSHR pour « *Large Scale Heat Release* ». D'après ces résultats, un certain nombre de paramètres tels que la puissance calorifique dégagée, la production de suies, ainsi que l'émission de composés azotés et de COV, sont dépendants de l'échelle d'étude. En revanche, la production de $CO_2$ et de CO est indépendante de l'échelle d'étude, et peut donc être étudiée à petite échelle. Pour les autres paramètres il faut appliquer un facteur correctif.

### 1.4.4. Facteurs d'Emission (FE) des produits de combustion et MCE

Les émissions de composés issues de la combustion de la biomasse sont caractérisées par des facteurs d'émission (FE). Ils représentent le rapport entre la masse de composé produite durant la combustion et la masse de végétal sec brûlée. Pour un composé *x*, il s'exprime en gramme de composé émis par kilogramme de végétal consommé ($g.kg^{-1}$) (Lewtas 2007), (Langmann, et al. 2009), (C. Alves, et al. 2010), (Urbanski 2014).

$$FE_x = \frac{m_x}{m_b} \quad (11)$$

avec $m_x$ la masse du composé émis et $m_b$ la masse sèche du combustible brûlée. Cette définition correspond à celle de Manzello et al. (2006) où la masse sèche a été obtenue en chauffant le végétal à 100°C. Dans notre cas, pour les expériences de laboratoire, les échantillons ont été séchés à l'étuve à 60°C pendant 48 heures (Mindykowski, et al. 2011), (Simeoni, et al. 2012). Des tests effectués pour un séchage à 100°C ont montré une perte de masse supplémentaire de 6% par rapport à un séchage à 60°C. Afin d'harmoniser les calculs, la masse de végétal sec $m_{brûlée}$ a donc été corrigée et ramenée à 94% de la masse initiale pesée.

Cette formulation s'applique uniquement lorsque la masse de végétal brûlée est connue, ce qui n'est pas le cas lors de feux en extérieur. Ward et Radke (1993) et Andreae et Merlet (2001) définissent les facteurs d'émissions à partir de la masse du bilan carbone. Les facteurs d'émission étant alors définis comme le ratio entre la concentration d'un composé *x* produit et le carbone total émis lors de la combustion, multiplié par la fraction de carbone dans le

combustible. Silva et al. (2008), ont estimé à 48% la part de carbone dans un combustible forestier. La formule du calcul des facteurs d'émission peut alors s'écrire :

$$FE_x = \frac{[x]}{\sum([C_{CO_2}]+[C_{CO}]+[C_{CH_4}]+[C_{COVNM}]+[C_a])} \times C_{fuel} \quad (12)$$

[$x$] la concentration massique de l'espèce $x$, $[C_{CO_2}]$, etc., les concentrations massiques (en équivalent carbone) des composé $CO_2$, CO, $CH_4$, des composés organiques volatiles non méthaniques et des aérosols respectivement.

Il existe dans la littérature une multitude de valeurs de facteurs d'émission, obtenus pour différents types de végétation, à partir d'expérimentations réalisées aussi bien en laboratoire que sur le terrain. Le Tableau 1 présente une liste non exhaustive de FE des principaux composés en fonction du type de végétation. La variabilité des FE (notamment pour $CO_2$, CO et $CH_4$) est plus importante pour la végétation de type maquis. Ce qui peut être dû aux différents types de maquis – et donc aux différentes espèces – étudiés, comme le maquis californien (Hardy, et al. 1996), le maquis nord-américain (Urbanski, Hao et Baker 2009), ou encore le maquis méditerranéen (Alves, Gonçalves, et al. 2010). Cela peut également s'appliquer à la variabilité, certes moins importante, observée pour la végétation de type forêt. Une autre raison pourrait expliquer cette variabilité, notamment les valeurs élevées pour le CO, il s'agit du régime de combustion. Il semblerait que la végétation de type maquis soient plus sujette à une combustion de type smoldering préférentiellement (Garcia-Hurtado, Pey et Baeza, et al. 2013), favorisant la production de CO. D'autres études (Vicente, Alves et Monteiro, et al. 2011), (Evtuygina, et al. 2013) provenant de brûlages réalisés sur une végétation de type forêt méditerranéenne, non fournies dans ce tableau, car exclusivement dédiées à l'étude de la phase de smoldering, viennent étayer cette hypothèse en proposant des facteurs d'émissions élevés pour le CO (268 ± 92 et 206 ± 79 $g.kg^{-1}$ respectivement) et les COV (26 ± 8,8 $g.kg^{-1}$ méthane inclus). La variabilité révélée dans les expériences de laboratoire peut s'expliquer par les différents types de végétation brulés (litières, combustibles forestiers de divers écosystèmes, et résidus de culture) ainsi que par les différentes échelles et dispositifs expérimentaux rencontrés allant des chambres de combustion (McMeeking, et al. 2009) au cône calorimètre (Romagnoli 2014).

Tableau 1 : Facteurs d'émission ($g.kg^{-1}$) mesurés pour différents types de végétations

| Espèces chimique | Forêt[a] | Maquis[b] | Savane[c] | Laboratoire[d] |
|---|---|---|---|---|
| $CO_2$ | 1377 – 1737 | 1257 – 1710 | 1613 – 1700 | 1311 – 1793 |
| CO | 55,5 – 231 | 35 – 453 | 63 – 79 | 24 – 96,4 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Méthane | 3,4 – 9,2 | 1,4 – 46 | 1,7 – 4,13 | 0,89 – 6,1 |
| COV | 0,39 – 23,2 | 7,1 – 8,9 | 2,7 – 3,4 | 7,3 – 14,2 |
| Oxydes d'azote | 0,52 – 4,6 | 0,3 – 3,26 | 2,3 – 6 | 1,1 – 7,45 |
| $PM_{2,5}$ | 4,3 – 19,3 | 3,4 – 11,9 | 2,7 – 7,65 | 0,84 – 29,4 |
| OC | 4,5 – 15,8 | 1,4 – 6,23 | 2,3 – 3,4 | 4 – 18,4 |
| BC | 0,0087 – 0,62 | 0,051 – 1,3 | 0,37 – 0,5 | 0,1 – 4,44 |
| HAP | 0,025 – 0,0515 | – | 0,0024 – 0,31 | 0,004 – 0,027 |
| Benzène | 0,27 – 1,1 | 0,451 | 0,18 – 0,23 | 0,013 – 1,9 |
| Toluène | 0,22 – 0,48 | – | 0,08 – 0,15 | 0,019 – 1,1 |
| Ammoniac | 0,4 – 2,72 | 1,03 – 1,5 | 0,26 – 1,5 | 0,237 – 2,7 |
| A. cyanhydrique | 0,15 – 1,52 | 0,38 – 0,75 | 0,028 – 0,53 | 0,15 |
| Formaldéhyde | 1,66 – 2,76 | 0,83 – 1,33 | 0,26 – 1,1 | 0,13 |
| Dioxyde de souffre | 0,4 – 0,8 | 0,15 – 0,68 | 0,35 – 0,48 | 0,1 – 0,9 |
| Acroléine | 0,132 – 0,65 | 0,386 | 0,08 | 0,065 – 0,1 |

(Hardy, et al. 1996)[b], (Ward, Hao, et al. 1996)[c], (Andreae et Merlet 2001)[a,c,d], (Sinha, et al. 2003)[c], (Collet 2004)[a], (McMeeking, et al. 2009)[d], (Soares Neto, Carvalho Jr. et Veras, et al. 2009)[a], (Urbanski, Hao et Baker 2009)[a,b,c], (Alves, Gonçalves, et al. 2010)[b], (Akagi, et al. 2011)[a,b,c], (Alves, Vicente et Monteiro, et al. 2011)*a*[a], (Alves, Vicente et Nunes, et al. 2011)*b*[a], (Simpson, et al. 2011)[a], (Soares Neto, Carvalho Jr. et Cortez, et al. 2011)[d], (Yokelson, Burling et Urbanski, et al. 2011)[a,c], (Evtuygina, et al. 2013)[a], (Garcia-Hurtado, Pey et Baeza, et al. 2013)[b], (Urbanski 2013)[a], (Vicente, Alves et Calvo, et al. 2013)[a], (Yokelson, Burling et Gilman, et al. 2013)[b], (Romagnoli 2014)[d], (Aurell, Gullett et Tabor 2015)[d], (J. Aurell, B. Gullett, et al. 2017)[a].

De nombreuses études ont aussi été consacrées à l'émission des aérosols ($PM_{2,5}$). Les valeurs fournies par la littérature ont été incluses dans le Tableau 1. Les valeurs obtenues pour les expérimentations réalisées en laboratoire présentent la variabilité la plus importante, allant de 0,84 à 29,4 $g.kg^{-1}$, du fait des différents types de végétation étudiés et des différents dispositifs expérimentaux précédemment décrits. Vicente et al. fournissent des valeurs supérieures à la moyenne pour les $PM_{2,5}$ allant jusqu'à 68 $g.kg^{-1}$ lors de feux de forêt pour une végétation méditerranéenne (Vicente, Alves et Monteiro, et al. 2011), (Vicente, Alves et Calvo, et al. 2013). Ces études ont été menées sur des feux à dominante smoldering. Il semblerait donc que ce type de combustion favorise la production de $PM_{2,5}$

Le MCE ou « *modified combustion efficiency* » est utilisé afin d'évaluer l'abondance relative des phases de flamme et de smoldering lors d'une combustion. Il est calculé d'après la relation suivante (Akagi, et al. 2011) :

$$MCE = \frac{\Delta CO_2}{\Delta CO_2 + \Delta CO} \quad (13)$$

où $\Delta CO_2$ et $\Delta CO$ représentent la différence entre les fractions molaires de $CO_2$ et de CO dans les fumées et dans l'air ambiant. Une combustion en phase de flamme a un MCE de 0,99, tandis qu'une combustion en smoldering a un MCE compris entre 0,65 et 0,85. Un MCE de 0,9 suggère une proportion quasi-équivalente entre les phases de flamme et de smoldering lors d'une combustion.

Les facteurs d'émission recueillis dans le Tableau 1 servent de données d'entrée aux simulateurs couplant la propagation des incendies et le transport atmosphérique pour évaluer les émissions dues à un incendie (Akagi, et al. 2011), (Strada, et al. 2012). Dans cette thèse, nous étudierons notamment les émissions d'une espèce végétale du maquis méditerranéen en fonction des tailles de particules végétales qui la compose. Ces travaux nous permettront ainsi de fournir des données affinées concernant les facteurs d'émission en fonction de la zone concernée par l'incendie : devant le front de flamme ou les émissions sont dues aux particules végétales les plus fines, dans le front de flamme où la combustion de ces mêmes particules entraine des émissions différentes et à l'arrière de celui-ci où les plus grosses particules continuent de se consumer (Figure 6).

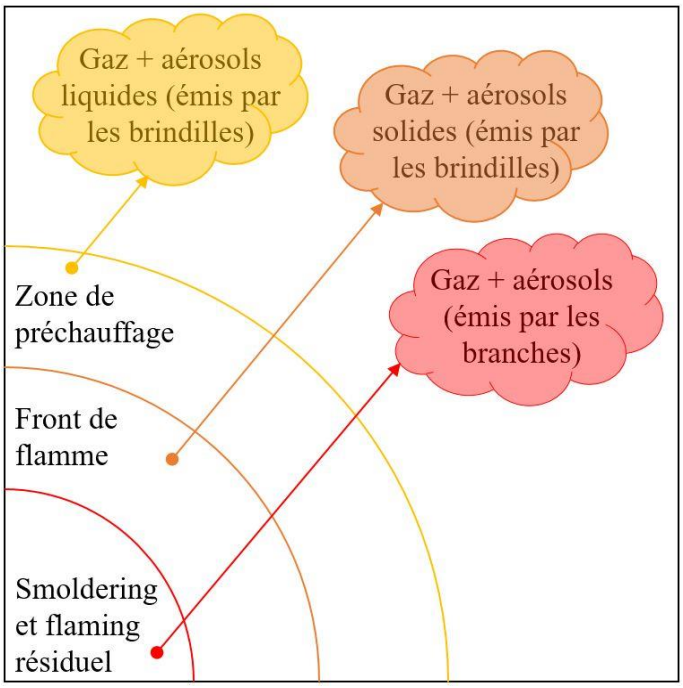



Figure 6 : Schéma des émissions en fonction de la zone concernée par l'incendie

## 1.5. Modélisation de la propagation des incendies et couplage feu/atmosphère

Le développement de modèles de propagation d'incendies et d'émission et de transport de polluants permet de mieux comprendre ces phénomènes pour pouvoir les prédire. Ces prédictions permettent de mieux les maîtriser, et également de mesurer leurs conséquences éventuelles. Pour cela, de nombreuses approches ont été, et continuent à être développées, avec deux objectifs principaux à savoir : l'amélioration des connaissances du phénomène et l'obtention d'outils opérationnels de prévision.

### 1.5.1. Les modèles de propagation d'incendie

Il existe trois catégories de modèles pour simuler la propagation des feux de forêt (Sullivan 2009)*a-c* :

- *Les modèles empiriques et quasi-empiriques*. Les modèles empiriques sont basés sur l'analyse statistique de données obtenues expérimentalement et ne contiennent pas (ou très peu) de base physique. Ils établissent une corrélation entre les caractéristiques du feu et de l'environnement (types de combustibles, conditions météorologiques, topographie) à partir de feux expérimentaux, brûlages dirigés et feux de terrain bien documentés (A. McArthur 1966), (Sneeuwjagt et Peet 1988). Les modèles semi-empiriques reposent sur une équation globale de conservation de l'énergie (Frandsen 1971) et sur l'hypothèse que l'énergie transportée vers le combustible imbrûlé est proportionnelle à celle dégagée par la combustion. Un des modèles les plus connus est celui de Rothermel (1972) (modèle semi-empirique) qui a servi de base au développement du « *National Fire Danger Rating System* » aux USA (Deeming, Burgan et Cohen 1977), (Burgan 1988). Il est également intégré dans l'outil de prédiction de comportement du feu BEHAVE (Andrews 1986).
- *Les modèles physiques et semi-physiques.* Les modèles semi-physiques, reposent sur un bilan thermique pour un végétal homogène avec une meilleure description des transferts thermiques que les modèles quasi-empiriques. Ce type de modèle est caractérisé par un manque de prise en compte détaillée de la combustion. On peut citer le modèle radiatif d'Albini (1985), le modèle de Koo (2005) qui utilise une approche de l'équilibre thermique pour tenir compte du transfert de chaleur, ou encore les modèles développés à l'Université de Corse (Santoni 1998) et (Balbi, et al. 2009) dont les paramètres sont déterminés par confrontation avec des résultats expérimentaux. De par leur modeste coût en temps de calcul, ces modèles présentent le potentiel d'une utilisation dans un contexte opérationnel. Les modèles dits « physiques » sont basés sur

la prise en compte de la chimie et de la physique de la combustion. Les équations de conservation (masse, énergie, quantité de mouvement, etc…) sont le cœur de ces modèles. Les modèles tels que FIRETEC (R. Linn 1997), FIRESTAR (Morvan et Dupuy 2001) et WFDS (Mell, et al. 2007) appartiennent à cette famille de modèles. Ils reposent également sur un ensemble de sous modèles traduisant les transferts de masse et d'énergie entre les familles de particules végétales (la phase solide) et la phase gazeuse. On les appelle également modèles détaillés d'incendie.

- *Les modèles de simulation et les analogues mathématiques.* Ces modèles sont basés sur l'utilisation d'un précepte mathématique plutôt que physique pour la modélisation de la propagation du feu. Ils utilisent généralement un modèle de propagation préexistant et l'implémente de manière à simuler la propagation du feu à travers un type de végétation. Ils reposent sur un algorithme de propagation et un système d'information géographique (SIG) pour représenter le terrain et le combustible. La plupart des modèles de simulation utilisent le modèle de propagation de Rothermel, à l'exception des modèles australiens qui lui préfère celui de McArthur. Ces modèles et codes nécessitent généralement la génération de champs de vents afin d'améliorer le forçage en surface de l'avancée du front, comme c'est le cas dans FARSITE (Finney 1998) basé sur le modèle de Rothermel. Le modèle développé à l'Université de Corse (Balbi, et al. 2009) permet d'obtenir la vitesse de propagation de front dans le code de propagation ForeFire (Filippi, et al. 2009). Ce code utilise des champs de vents prescrits ou issus de prévisions météorologiques. Cette famille de modèles de simulation est en capacité de simuler un grand incendie en peu de temps sur des moyens de calculs modestes.

Les modèles de propagation semi-physiques utilisent comme critère d'avancement du front de feu les propriétés d'inflammation des combustibles (végétaux) comme la température d'inflammation (Albini 1985), (Koo, et al. 2005), (Santoni, Filippi, et al. 2011) ou l'énergie nécessaire à l'inflammation (Rothermel 1972), (Adou, et al. 2010). Cette grandeur dépend de la température d'inflammation, du taux d'humidité du combustible et de la masse volumique apparente $\rho_{be}$ du combustible. Nous avions vu (section 1.3) que la température d'ignition est une quantité qui présente une forte variabilité. Une partie des travaux de cette thèse concernera l'étude de cette grandeur. De plus, une donnée essentielle aux simulateurs concerne la taille limite des particules végétales participant à la propagation afin d'estimer la phytomasse intervenant. Pour cela, des études se sont intéressées à l'influence du diamètre des végétaux sur les propriétés d'allumage. Les travaux de Mc Arthur (1962), Cheney (1981), Peet (1972) et Sneeuwjagt et Peet (1985) ont cherché à déterminer la taille limite des particules végétales

participant à la propagation du front de flamme. D'après leurs résultats, elle va de 6 mm (A. McArthur 1962) et (Cheney 1981) à 12,5 mm (Peet 1972) en passant par 10 mm (Sneeuwjagt et Peet 1985) pour des particules sèches. Rothermel (1972) a réalisé des expériences à l'aide de combustibles de différentes tailles (0,25 pouces soit 6,4 mm et 0,5 pouces soit 12,7 mm) et a prouvé que toutes les particules fines sont impliquées dans la propagation des feux. Enfin plus récemment, Burrows (2001) a étudié l'influence du diamètre de particules d'eucalyptus sur le temps de résidence des flammes et le taux de perte de masse. Il a montré que les particules de moins de 4 mm de diamètre brûlent très rapidement et peuvent donc être considérées comme les éléments les plus inflammables. Il a également mis en évidence que les éléments inférieurs à 6 mm sont consommés à 75% pendant la phase de flamme et donc contribuent à la propagation du front de flamme. L'ensemble de ces travaux ne nous permet pas de définir clairement la taille limite des particules végétales impliquées dans la dynamique d'un feu. Nous consacrerons une partie de ces travaux de thèse à approfondir ce questionnement.

### 1.5.2. Les modèles couplés feu/atmosphère

Pour estimer l'effet des feux de forêt sur la qualité de l'air il est nécessaire de coupler les modèles de propagation du front de flamme aux modèles atmosphériques tout en tenant compte des réactions chimiques. Clark et al. (2004) et Coen (2005) ont proposé un modèle de propagation simplifié et adapté aux caractéristiques de la forêt canadienne (SFIRE) incorporant le modèle de Rothermel couplé à un modèle atmosphérique méso-échelle (WRF) (Skamarock, et al. 2008). On peut également citer les travaux de Miranda sur le modèle AIRFIRE (Miranda 2004) intégrant également le modèle de propagation de Rothermel (sans rétroaction atmosphère-feu) couplé au modèle météorologique MEMO (Moussiopoulos, Flassak, et al. 1993) et au modèle de dispersion atmosphérique MARS (Moussiopoulos, Sahm et Kessler 1995), afin d'assurer la prise en compte de la dispersion des fumées et des mécanismes chimiques. Ou encore le modèle de simulation couplée développé à l'Université de Corse (Filippi, et al. 2009) intégrant le modèle de propagation semi-physique FOREFIRE (Balbi, et al. 2009) et le modèle météorologique MesoNH (Lafore, et al. 1998).

Dans ces approches, la dispersion des fumées et la dégradation de la visibilité sont calculées à partir de facteurs d'émission, qui constituent les termes sources de masse. Les facteurs d'émission utilisés sont issus d'études expérimentales dont la dynamique de combustion n'est pas forcément celle des incendies simulés. Ainsi, il apparait essentiel que ces modèles tiennent compte des dimensions des particules végétales impliquées dans le front de feu (dépendantes

de la puissance) afin d'estimer au mieux les émissions. L'approche développée dans cette thèse a également pour objectif d'étudier comment varient les émissions en fonction des tailles de particules végétales impliquées. Enfin, les incertitudes sur la composition et la quantité des aérosols émis par les feux de végétation mettent l'accent sur la nécessité d'une représentation plus précise de ces émissions et de leur dispersion dans les modèles (Solomos, et al. 2015).

## 1.6. Effet des fumées sur la santé humaine

### 1.6.1. Toxicité des polluants

Une 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 ainsi porter atteinte à l'intégrité et à la santé de l'Homme. Dans le cas des fumées de feux de végétation, ces substances pénètrent principalement dans l'organisme par les voies respiratoires (inhalation) mais aussi par ingestion ou pénétration cutanée (Barboni 2006). Deux cas d'intoxication sont possibles :

- L'intoxication aiguë ou exposition aiguë. Il s'agit de l'absorption ponctuelle d'une grande quantité de produits toxiques. Cela se traduit par la présence de molécules toxiques en quantités importantes et provoque la mort rapide des tissus atteints. Les composés toxiques aigus peuvent induire des effets asphyxiants, irritants et/ou corrosifs, pouvant conduire à des symptômes tels qu'une diminution des fonctions pulmonaires, mais également l'aggravation de maladies préexistantes, l'hospitalisation, voire le décès. L'intoxication accidentelle est considérée comme un accident de travail.
- L'intoxication chronique ou exposition chronique. Il s'agit d'une absorption régulière de petites quantités de produits toxiques qui se fixent et s'accumulent sur les différents organes pouvant aller jusqu'à leur destruction. Elle aboutit aux pathologies professionnelles. L'exposition chronique aux polluants de l'air peut induire des effets cancérogènes, mutagènes et/ou reprotoxiques[1] conduisant à des diminutions des fonctions pulmonaires, des maladies cardiaques et des cancers. L'Institut National de la Recherche et de la Sécurité (INRS) a ainsi classé les substances en fonction de leurs effets avec C : cancérogène, M : mutagène, et R : reprotoxique, et selon leur niveau de toxicité avec 1A : avéré, 1B : supposé et 2 : suspecté. Et le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé différentes substances

[1] Toxique pour la reproduction

cancérogènes selon 5 groupes, 1 : cancérogène, 2A : probablement cancérogène, 2B : possiblement cancérogène, 3 : non classé cancérogène, 4 : probablement pas cancérogène. Les études sur le long terme dans les incendies de forêt portent sur un impact sanitaire chronique, au travers des effets chroniques de composés, et non pas sur une exposition chronique. Au cours de cette thèse nous avons tenté de prendre en compte ce deuxième aspect de la chronicité par le biais des brûlages dirigés. En effet, ces brûlages sont réalisés hors saison des feux par un petit nombre d'opérationnels, formés pour cette activité. L'exposition aux fumées lors des brûlages, additionnée à l'exposition lors des incendies entraine donc une exposition régulière et chronique.

La prévision des effets de la toxicité peut se faire de deux manières. On distingue d'une part la méthode directe, qui consiste à exposer un animal a un composé ou à des mélanges de composés, comme des fumées. Cette méthode est de moins en moins pratiquée. Il y a d'autre part la méthode indirecte, qui consiste à identifier les constituants des fumées puis à les comparer à des critères. Nous allons en détailler quelques-uns.

Pour quantifier la toxicité d'un composé ou d'un mélange il est nécessaire de déterminer son potentiel toxique. Il correspond à la concentration d'exposition (en $g.m^{-3}$) ou à la dose d'exposition ($g.min.m^{-3}$ ou $ppm.min.m^{-3}$) suffisante pour produire des effets toxiques sur l'organisme (Guillaume 2006). Diverses normes régissent les modèles de calcul du potentiel toxique d'un mélange. Le plus souvent il s'agit d'un potentiel de toxicité aiguë et non chronique. Certaines sont applicables aux mesures de toxiques effectuées sur les feux de forêt (ou brûlages dirigés), comme la norme [2]ISO TS 13571 qui propose un modèle pour les gaz asphyxiants avec une FED (*Fractional Effective Dose*) et un modèle pour les gaz irritants avec une FEC (*Fractional Effective Concentration*). Ou encore la norme [3]ISO 13344 qui propose un modèle de calcul de la toxicité pour tous les gaz en fonction de leur [4]$LC_{50}$ et pour une durée d'exposition de 30 minutes. Il existe également un indice d'exposition aux irritants calculé à partir des valeurs limites d'exposition à court terme (VLECT) suivante la relation (Reinhardt, Ottmar et Hanneman 2000), (Romagnoli, Barboni, et al. 2014) :

$$IR = \sum_{i=1}^{n} \frac{[C_i]}{VLECT_i} \qquad (14)$$

[2] Norme ISO TC92/SC3 13571:2012, Life-threatening components of fire – Guidelines for the estimation of time to compromised tenability in fires

[3] Norme ISO TC92/SC3 13344:2015, Estimation of the lethal potency of fire effluents

[4] La LC50 est la concentration létale médiane, elle mesure la quantité de toxique nécessaire pour engendrer la mort de 50% d'une population d'animaux (rats ou souris) exposés

avec $[C_i]$ la concentration des gaz irritants et des particules inhalables en $mg.m^{-3}$. Si IR est inférieur à 1 il n'y a pas d'effets irritants. Austin (2008) calcul un taux de risque en faisant le rapport entre le facteur d'émission des composés et leur valeur limite d'exposition (VLEP 8H). Ce rapport est normalisé par rapport au CO (dont le taux de risque est égal à 1) afin de comparer la dangerosité des composés en prenant comme référence le CO et d'identifier les plus toxiques. La norme [5]ISO TC92/SC3/WG2 27368:2008 propose un indice d'intoxication au CO et au HCN, calculé à partir des concentrations en carboxyhémoglobine %COHb et en ions cyanure sanguin, la $FTC_{sang}$ (*Fractional Toxic Concentration in blood*). Si cet indice vaut 1 la personne est en danger de mort. Cependant, la concentration sanguine en ions cyanure diminue très rapidement après l'exposition.

Les fumées de bois présentent un caractère mutagène (études in vitro et ex vivo) (ANSES 2012), et un niveau de preuve du caractère carcinogène « limité » pour les émissions de combustion de bois et « suffisant » pour les condensats de fumées de bois, ce qui a conduit le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) à classer les combustibles à base de biomasse comme étant « probablement cancérogènes pour l'humain » (groupe 2A) (IARC 2010)a. L'inhalation à court terme de fumées de bois altère les mécanismes de défense immunitaire des poumons, importants dans la résistance aux infections pulmonaires (Thorning, et al. 1982), (Fick Jr, et al. 1984). Pour le même type d'exposition, plusieurs études rapportent l'induction d'un stress oxydant au niveau pulmonaire (Dubick, et al. 2002), (Demling et LaLonde 1990), d'une réponse inflammatoire (Loke, et al. 1984), (Herndon, et al. 1986), (Traber 1986), (Hubbard, et al. 1991), d'une altération modérée de la fonction respiratoire (Wong, et al. 1984) et d'une aggravation de l'hyperréactivité bronchique non spécifique (Hsu et Kou 2001), (Lin, et al. 2001). Des études épidémiologiques sur la population civile observent des associations entre l'exposition aux fumées d'incendies de végétation et des effets respiratoires à court terme : symptômes respiratoires, admissions hospitalières, visites en service d'urgence et diminution de la fonction respiratoire (ANSES 2012). Les populations atteintes de pathologies respiratoires chroniques, dont les asthmatiques, constituent une sous-population particulièrement sensible. Des études communautaires ont également démontré une augmentation des cas d'asthme en lien avec les feux de forêt (Duclos, Sanderson et Lipsett 1990), (Emmanuel 2000), (Johnson, et al. 2002), (Chen, Verrall et Tong 2006), (Austin 2008). Les effets sur la santé de l'inhalation de fumées de biomasse ont été documentés dans les pays en développement (les femmes passent plusieurs heures à faire la cuisine devant des poêles à bois

[5] Norme ISO TC92/SC3/WG2 27368:2008, Fire Threat to people and environment, Fire Chemistry, Analysis of blood for asphyxiant toxicants – Carbon monoxide and hydrogen cyanide

non ventilés) (ENSP 2004). L'exposition aux fumées de biomasse associée au développement de maladies pulmonaires chroniques chez les adultes (Sandoval, et al. 1993), (Dennis, et al. 1996), (Pérez-Padilla, et al. 1996) met en évidence des conséquences sérieuses sur le long terme de l'exposition à des niveaux élevés de fumées de biomasse.

Des études ont également été réalisées sur l'inhalation de fumées par les professionnels de la lutte contre les feux de forêt. Il a été démontré que les pompiers sont exposés à des risques de troubles respiratoires aigus, apparemment associés à l'activité de lutte contre les feux de forêt (Gaughan, et al. 2006). Les quelques études sanitaires conduites chez les pompiers ont observé une diminution de la fonction pulmonaire avec une augmentation de l'hyperréactivité bronchique et de la prévalence de symptômes respiratoires durant les périodes d'exposition aux incendies de végétation et les pratiques d'écobuage (ANSES 2012). Rothman et al. (1991) ont démontré que des expositions récemment cumulées étaient plus fortement associées à des modifications de grande amplitude de la fonction pulmonaire par rapport aux expositions plus anciennes. Une étude a également montré des modifications aiguës de la fonction pulmonaire selon le poste de travail (Liu, et al. 1992). Des décès de pompiers forestiers suite à des asphyxies et à des empoisonnements aigus au CO ont été rapportés (NIOSH 1999), (Dokas, Statheropoulos et Karma 2007). Globalement, l'asphyxie est souvent considérée comme une cause majeure des décès pour de nombreux pompiers (Dokas, Statheropoulos et Karma 2007), (USNWCG 2004), (Fowler 2003), (USFA 1995). Des études épidémiologiques menées sur les sapeurs-pompiers (urbains) ont démontré que les cancers de l'appareil génito-urinaire (rein, urètre et vessie) semblaient étroitement associés à la lutte contre les incendies (Guidotti 2017), ce n'est pas le cas pour le cancer du poumon. Cependant, les effets d'expositions chroniques aux fumées subies par les pompiers sont encore largement méconnus (Adetona, et al. 2016) et il n'existe encore aucune étude publiée sur le suivi à long terme de la santé en lien avec la lutte contre les feux de végétation (ANSES 2012). Enfin, les niveaux d'exposition individuels des professionnels de la lutte contre le feu à des composés toxiques lors de feux de végétation ont été étudiés (De Vos, et al. 2009), (Reisen et Brown 2009), (Miranda, Martins, et al. 2010), (Miranda, Martins, et al. 2012). Leurs conclusions sont présentées dans la section suivante. Toutefois, aucune n'a investigué l'effet de l'exposition aux polluants, par exemple par la recherche de biomarqueurs (dans les urines ou dans le sang) comme cela se fait dans des études sur l'exposition aux fumées lors de feux urbains (Fent, et al. 2014). Ce type d'étude permet de fournir des informations concernant les composés présents dans les fumées, associés à des effets néfastes sur la santé et responsables de la toxicité des fumées de biomasse (Naeher, et al. 2007).

Parmi les principaux composés toxiques émis par la combustion de biomasse, on peut citer le CO, connu pour son caractère toxique et asphyxiant, de même que le NO. Le $NH_3$, le $SO_2$, l'acroléine, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont des irritants. D'après Dost (1991), les aldéhydes et les acides réduiraient l'activité ciliaire, et par conséquent la capacité des voies respiratoires à expulser les particules et les micro-organismes. Certains HAP, comme le benzo[a]pyrène sont également connus comme étant cancérogènes pour l'humain (C1B, M1B et R1B), de même que le benzène (C1A et M1B) et le formaldéhyde (C1B et M2) (tous classés Groupe 1) (IARC 2017). Mais une attention particulière doit être portée aux PM. Les particules de pollution de l'air extérieur ont récemment été classées comme cancérogène avéré (Groupe 1) par le CIRC, de même que les suies issues de cheminés (IARC 2017). Les PM des fumées de feux de végétation peuvent être considérées comme au moins aussi toxiques pour la santé que les PM de sources urbaines, et elles sont d'autant plus dangereuses que leur diamètre aérodynamique est petit. Les conditions de combustion des feux de végétation sont favorables à la formation de particules ultrafines ($PM_{0,1}$). Par exemple, il a été constaté qu'un panache de fumées «épaisses» au-dessus d'un brûlage dirigé contenait entre $10^5$ et $10^6$ particules/$cm^3$ et que la majorité d'entre elles étaient des $PM_{0,1}$ (Vines 1976). Une étude du NIOSH (Leonard, et al. 2007) sur des PM allant de 0,042 à 24 µm et émises par des feux de forêt lors des activités d'extinction et de brûlage à contrevent a démontré que les particules ultrafines (0,042 à 0,24 µm) étaient celles qui produisaient le plus de dérivés réactifs de l'oxygène (DRO). Ces composés hautement réactifs peuvent causer des lésions pulmonaires importantes telles que l'asthme (Jarjour et Calhoun 1994), mais aussi des inflammations et des [6]fibroses pulmonaires, généralement observées après exposition à l'amiante (Kamp, et al. 1992). Les particules fines et ultrafines (0,042 à 2,4 µm) induiraient une [7]peroxydation lipidique par production de radicaux hydroxyles (•OH) en présence de $H_2O_2$, et endommageraient alors l'ADN. Toutefois, les connaissances actuelles ne fournissent pas de quantification précise ou de classement définitif des effets des émissions de PM sur la santé (Kelly et Fussell 2012). La composition du mélange complexe des composés toxiques à la surface des PM, ainsi que ses effets sur la santé sont aussi largement méconnus (De Vos, et al. 2009).

[6] La fibrose pulmonaire est la formation anormale de tissu cicatriciel dans les poumons, empêchant le passage de l'oxygène dans le sang

[7] Altération très dangereuse des cellules par oxydation

### 1.6.2. Conditions de travail et règlementation

Les maladies professionnelles sont des pathologies qui répondent à des critères fixés par la règlementation du Code de la Sécurité Sociale. Elles sont prises en charge dans leur totalité par les assurances maladies. Le risque toxicologique est lié aux concentrations des molécules absorbées dans l'air et au temps d'exposition. La surveillance du risque toxicologique peut être effectuée en mesurant ces concentrations dans l'air ambiant. Depuis 1982, les articles L.231-7 et R.231-55 ont introduit les notions de valeurs limites dans le Code du Travail français. Actuellement les VLEP (valeurs limites d'exposition professionnelle) à ne pas dépasser se déclinent en deux catégories : la VLEP 8 heures (ou VME pour valeur moyenne d'exposition) mesurée dans l'air sur une période de référence de 8 heures, correspondant à une concentration (en ppm ou en $mg.m^{-3}$) moyenne pondérée dans le temps, et la VLEP court terme (ou VLECT) mesurée dans l'air sur une durée de 15 minutes. Il existe des VLEP règlementaires contraignantes, fixées par le décret n° 2007-1539 du 26 octobre 2007 (article R. 4412-149 du code du travail : nombreuses VLEP contraignantes fixées pour des agents chimiques ; article R. 4222-10 du code du travail : poussières réputées sans effet spécifique), et des VLEP règlementaires indicatives fixées par l'arrêté du 30 juin 2004 (régulièrement modifié) (article R. 4412-150 du code du travail). Il existe également des VLEP non règlementaires, qui sont les VLEP indicatives publiées par circulaire (540) et les valeurs limites recommandées par la CNAMTS (Caisse Nationale de l'Assurance Maladie de Travailleurs Salariés). Ces dernières restent applicables pour les agents chimiques ne faisant pas encore l'objet de VLEP règlementaires. Les VLEP françaises sont généralement la transposition des VLEP (OEL : *Occupational Exposure Limits*) européennes fixées par les directives 98/24/CEE « agents chimiques sur le lieu de travail » et 2004/37/CE « agents cancérogènes et mutagènes ». Les décrets et les arrêtés sont proposés au COCT (Conseil d'Orientation sur les Conditions de travail, anciennement CSPRP) par l'AFSSET (Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du Travail) (Giorgio 2017). L'INRS et l'ANSES publient également des recommandations concernant les valeurs limites à ne pas dépasser pour des VLEP 8H, des VLECT mais aussi des valeurs plafond, qui correspondent à des valeurs à ne jamais dépasser à aucun moment. Aux Etats Unis c'est l'OSHA (*Occupational Safety and Health Administration*) qui donne les valeurs limites règlementaires (PEL pour *Permissible Exposure Limits*) à ne pas dépasser. Il existe trois types de valeurs : la TWA (*Time-Weighted Average*) qui correspond à la VLEP 8 heures française, la STEL (*Short Term Exposure Limit*) qui correspond à la VLEP court terme et la ceiling limit qui représente la valeur à ne jamais dépasser. Le NIOSH (*National*

*Institute for Occupational Safety and Health*) ainsi que l'ACGIH (*American Conference of Governmental Industrial Hygienists*) fournissent des recommandations.

Il existe également des valeurs biologiques d'interprétation (VBI) utilisées par les hygiénistes pour la surveillance biologique des expositions aux composés toxiques. Elles sont dosées dans un milieu biologique pour une substance mère ou un métabolite dont la concentration peut être associée à une exposition à un composé visé. Ces métabolites sont aussi appelés biomarqueurs d'exposition et sont interprétés par comparaison à des indices biologiques d'exposition (IBE) (Mistretta et Charlier 2013). On distingue deux d'IBE : les valeurs limites biologiques (VLB) et les valeurs-guides françaises (VGF). Les VLB ont été définies dans l'article R. 4412-4 du code du travail comme étant les « limites de concentration dans le milieu biologique approprié de l'agent concerné, de ses métabolites ou d'un indicateur d'effet ». Elles sont définies et recommandées par l'ANSES, à l'exception de la plombémie (pour les salariés exposés au plomb métallique et à ses composés) qui est règlementaire (fixée par décret en Conseil d'Etat). Il peut s'agir soit de VLB destinées aux populations professionnelles exposées, dans ce cas ce sont des valeurs « tolérables » correspondant à l'équivalemment biologique des VLEP atmosphériques (Lauwerys 2007). Soit des VLB qui font référence à la population générale ou à une population de témoins non professionnellement exposés à l'agent chimique étudié. Les VGF sont une liste provisoire et expérimentale de valeurs guides sans caractère réglementaire, datant de 1997, et sont aujourd'hui obsolètes. Au niveau européen, le comité d'experts du SCOEL (*scientific commettee of occupational exposure limits*) recommande des valeurs limites basées sur la santé : le BLV (*health-based biological limit values*). Elles constituent des valeurs de référence pour évaluer le risque sanitaire dans le cadre de la santé au travail et sont établies sur la base des données scientifiques disponibles. Elles correspondent généralement aux concentrations n'affectant pas la santé du travailleur pour un scénario d'exposition professionnelle de 8 heures par jour et 5 jours par semaine, excepté en cas d'hypersensibilité. Aux Etats Unis, les hygiénistes de l'ACGIH proposent des indices biologiques d'exposition appelés BEI pour « *Biological Exposure Indices* », mis à jour annuellement.

Des études de mesure des expositions individuelles ont montré que les professionnels de lutte contre le feu peuvent être exposés de manière prolongée et intermittente à des niveaux importants de CO et de particules en suspension ($PM_{10}$, $PM_{2,5}$), et dans une moindre mesure à d'autres irritants respiratoires comme le formaldéhyde et l'acroléine, durant les incendies de végétation et les brûlages dirigés (ANSES 2012). De Vos et al. (2009) ont mesuré des niveaux de CO qui dépassaient significativement la valeur plafond (à ne jamais dépasser) recommandée

par le NIOSH (2007) et l'ANSES (200 ppm contre plus de 400 ppm mesurés). Miranda et al. ont également mesuré des pics d'exposition au CO (jusqu'à 614 ppm sur des feux expérimentaux et 1000 ppm sur des feux de forêt) et au $NO_2$ (jusqu'à 33 ppm) dépassant plusieurs fois les valeurs limites d'exposition à court terme (VLECT de 3 ppm pour le $NO_2$), ainsi que des pics de concentration en COV totaux atteignant 88 ppm et des pics d'exposition aux $PM_{2,5}$ élevés (concentrations moyennes en poste de travail = 1 $mg.m^{-3}$ mais pics de concentration instantanée = 13,1 $mg.m^{-3}$ et 19,3 $mg.m^{-3}$ au maximum) (Miranda, Martins, et al. 2010), (Miranda, Martins, et al. 2012). Ces valeurs de pics de CO et de $NO_2$ dépassent également les valeurs [8]AEGL-3 (600 et 25 ppm/30 min) et [9]l'IDLH dans le cas du $NO_2$ (20 ppm/30 min). Les PM représentent le polluant de l'air le plus invariablement élevé par rapport aux seuils règlementaires dans les zones impactées par les fumées (ANSES 2012). D'après Reinhardt et Ottmar (2004), sur le front de flammes les pompiers sont exposés à environ 1,8 $mg.m^{-3}$ (avec des pics pouvant atteindre 6,9 $mg.m^{-3}$) de particules respirables et les concentrations varient selon le poste et l'activité des pompiers. Reisen et al. (2006) ont relevé des concentrations moyennes allant jusqu'à 9 $mg.m^{-3}$ et jusqu'à 20 $mg.m^{-3}$ lors des travaux de binage au râteau (mise en suspension des particules). Il n'existe pas de valeur limite pour les particules dans les fumées de feux de forêt, en revanche la VLEP 8H pour l'exposition aux particules sans effet spécifique est de 5 $mg.m^{-3}$. La comparaison de l'exposition des pompiers sur des brûlages dirigés et sur des incendies de forêt a montré que les pompiers étaient exposés à des concentrations en polluants systématiquement plus élevées lors de travaux de brûlages dirigés (Reinhardt et Ottmar 2004), (IARC 2010), (Romagnoli, Barboni, et al. 2014). Cela peut être dû à l'intensité de feu moindre rencontrée sur les brûlages dirigés. En effet, les pompiers auraient tendance à être moins vigilants et à s'approcher au plus près du front de flamme. On retrouve ce phénomène dans une étude de Miranda et al. (2012), qui présente des pics d'exposition parfois plus important sur des incendies de forêt de très petite envergure comparé à des incendies de grande envergure. Toutefois, les valeurs moyennes d'exposition sont du même ordre de grandeur et une autre étude rapporte des valeurs similaires pour des expositions aux polluants sur des brûlages dirigés et des incendies de forêts (Austin 2008).

Toutefois, le métier de Sapeur-Pompier n'est pas reconnu comme métier à risques, seule l'activité professionnelle de lutte contre les feux a été classée comme « possiblement

[8] L'AEGL-3 (*Acute Exposure Guideline Levels*) est la concentration pour laquelle des effets pouvant entrainer le décès ou des dommages irréversibles, peuvent être observés, ainsi qu'une réduction de la capacité d'évacuation.
[9] L'IDLH (*Immediately Dangerous to Life and Health*) est la concentration atmosphérique maximale d'une substance toxique pouvant être respirée pendant 30 minutes sans provoquer d'effets irréversibles sur la santé.

cancérogène pour l'humain » (groupe 2B) par le CIRC (IARC 2010)*b* et l'activité de brûlage dirigé n'est pas classée. Récemment, des risques pour la santé des pompiers en lien avec l'exposition aux fumées ont été mis en évidence (CNRACL 2017) et une enquête sanitaire été ouverte en France. Nous souhaitons que ce travail de thèse puisse apporter une modeste contribution pour la définition de ces risques afin d'aider au mieux les décideurs dans l'élaboration de stratégies visant à les réduire.

## 1.7. Problématique et intérêt des recherches

De nombreux progrès ont été réalisés ces dix dernières années en matière de compréhension, de modélisation et de simulation des incendies de végétation. En dépit de ces progrès, les données expérimentales font défaut pour la mise au point et la validation de certains sous-modèles, notamment les termes sources de masse (dans le cas des modèles détaillés d'incendie) et les produits de combustion (pour les modèles détaillés comme pour les modèles physiques et semi-physiques utilisés dans les simulateurs d'incendie).

- La caractérisation des fumées est ardue à cause de la complexité de leur composition et des diverses techniques analytiques à employer d'une part et à cause des différents types de combustibles et des processus de combustion (effets de la ventilation, de l'humidité, de la charge de combustible, etc.) d'autre part,
- Le critère d'allumabilité des modèles semi-physiques utilisés dans les simulateurs d'incendie est basé sur une température d'allumage qui présente une variabilité certaine,
- Les modèles d'émission ne distinguent pas les différentes phases de combustion (pré-ignition, combustion en phase de flamme, combustion sans flamme),
- Les modèles d'émission sont présentés indépendamment de la taille des particules végétales concernées,
- Les conditions de combustion des feux de végétation sont favorables à la formation de particules ultrafines $PM_{0,1}$ mais peu d'étude ciblant cette fraction ultrafine ont été réalisées,
- Au-delà des problématiques de modélisation et de simulation, il convient d'avoir à l'esprit, qu'il n'existe encore aucune étude publiée sur le suivi à long terme de la santé des professionnels intervenant lors des incendies de végétation et des campagnes de brûlages dirigés. De même, il n'existe aucune étude recherchant une association entre l'exposition aux fumée de feux de végétation et certains effets différés pour la population.

Ce travail de recherche, « Caractérisation des fumées issues de feux de végétation contrôlés : termes sources, phases d'émission et impact sur les opérationnels », s'inscrit dans

plusieurs objectifs différents mais complémentaires. Il vise à améliorer nos connaissances sur l'allumabilité des végétaux en examinant la température d'allumage et les conditions d'allumage (débit massique des produits de dégradation). Il a aussi pour objectif de fournir à la communauté scientifique une caractérisation globale des fumées émises lors d'un incendie de végétation grâce à une étude détaillée de leur composition corrélée à la dynamique de combustion. Pour ces recherches deux végétaux ont été sélectionnés : le ciste de Montpellier et la fougère aigle. Le ciste a été choisi du fait de sa forte présence dans les maquis méditerranéens. La fougère aigle a été étudiée à la demande des pompiers. Des expérimentations en laboratoire ont été menées sur le ciste à deux échelles, l'échelle du matériau (particules de ciste) au moyen d'un cône calorimètre et l'échelle du système (pieds de ciste) au moyen d'un grand calorimètre ou LSHR pour « *Large Scale Heat Release* ». La fougère a été étudiée à l'échelle du matériau uniquement. Des expérimentations ont aussi été menées à l'échelle du terrain lors de brûlages dirigés. Ce travail vise également à étudier l'exposition des opérationnels aux fumées émises lors des opérations de brûlages dirigés et à évaluer les effets toxiques potentiels des fumées sur ces personnes. Le chapitre 2 de ce manuscrit présente les combustibles étudiés et les dispositifs analytiques utilisés pour les expérimentations, ainsi que les différentes grandeurs étudiées (la puissance calorifique, le taux de production de fumées ou encore les facteurs d'émission des gaz et des aérosols). Le chapitre 3 contient l'étude de l'allumabilité des deux végétaux sélectionnés en laboratoire. Le chapitre 4 est consacré à l'étude de la composition des fumées aux trois échelles. Toutes ces données pourront alors servir à paramétrer les modèles d'émission dans les simulateurs incendie. Enfin, le chapitre 5 est dédié à l'investigation de la toxicité aiguë et chronique des fumées en fonction de leur composition et de leur concentration lors de l'exposition des opérationnels, au moyen de traceurs biologiques d'exposition.

# Chapitre 2 : Matériel et méthodes

## 2.1. Les combustibles végétaux et leur conditionnement

En botanique, la végétation est communément décrite en fonction de ses différentes strates ou niveaux d'étagement verticaux, dont les cinq principales sont : la strate hypogée (composée par la flore souterraine et racinaire dans les 20 premiers centimètres du sous-sol), la strate muscinale (composée de mousses, de lichens et de litières sur quelques mm de hauteur), la strate herbacée (composée d'herbes et d'adventices allant jusqu'à 1,5 m de hauteur), la strate arbustive (composée d'arbustes et de buissons allant jusqu'à 2 m de hauteur pour la strate arbustive basse et 7 m pour la strate arbustive haute), et la strate arborée (composée d'arbres, à partir de 7-8 m de hauteur). Les strates inférieurs (hypogée, muscinale et herbacées) sont les plus sensibles aux incendies. La strate arbustive, notamment les maquis bas, sont également impactés par ce phénomène de manière non négligeable. En revanche, seuls les grands feux touchent la strate arborée.

Le climat méditerranéen de la Corse induit une répartition de la végétation en sept étages en fonction de l'altitude : thermoméditerranéen (0-100 m), mésoméditerranéen (0-900 m), supraméditerranéen (700-1300 m), montagnard (1000-1800 m), subalpin, (1600-2100 m), cryo-oroméditerranéen (1800-2200 m) et alpin (à partir de 2100 m) (Gamisans 1999). Les activités agricoles et pastorales ont également participé à l'élaboration du paysage végétal. Ainsi, la déprise de ces activités a récemment conduit au développement de divers maquis. Enfin, les feux de forêt ont modelé la végétation en favorisant les espèces présentant des stratégies d'adaptation au feux. En résulte une prédominance de l'étage mésoméditerranéen, matérialisé par des forêts-maquis (6-10 m) et des maquis (2-5 m) où l'on note la présence de nombreuses cistaies (Jeanmonod et Gamisans 2013).

Le matériel végétal utilisé pour cette étude est composé de deux espèces : le ciste de Montpellier, une espèce de la strate arbustive et représentative du couvert végétal de la Corse ; et la fougère aigle, une espèce de la strate herbacée. Cette dernière nous a été suggérée par les pompiers pour son caractère toxique. En effet, lors de brûlages dirigés ces derniers ont constaté des sensations d'irritations exacerbées en présence de fougère.

### *2.1.1. Cistus monspeliensis*

Le ciste de Montpellier ou *Cistus monspeliensis L.* appartient à la famille des cistacées (Figure 7). C'est un arbrisseau sempervirent dont la taille varie de 0,5 à 1,5 mètres de hauteur. Le diamètre de son tronc peut dépasser les 20 millimètres et le diamètre de ses branches varie entre 1 et 15 mm. Cette plante verdâtre et très odorante possède des rameaux, pédoncules et calices velus et visqueux. Ses feuilles, de forme lancéolée ou linéaire, sont rugueuses et fortement réticulées. Sa floraison s'étend de mai à juin et ses fleurs sont de couleur blanche. Très abondant sur la côte méditerranéenne dont en Corse, cette espèce à comportement héliophile supporte très bien les périodes d'aridité. Ses feuilles, recouvertes de cire, s'enroulent par les bords afin de réduire leur surface pour limiter l'évapotranspiration. On le retrouve fréquemment sur des sols calcaires et sur des terres ayant subi le passage du feu car c'est une plante pyrophyte. En effet, les cistaies résultent parfois de la dégradation des forêts et maquis en particulier sous l'action renouvelée du feu, ce qui conduit à la proéminence de plus en plus accusée des cistes, en particulier du ciste de Montpellier. Il a la particularité d'avoir des graines incombustibles qui peuvent germer rapidement après le passage du feu. En revanche, la plante est très inflammable (Rameau 2008).

Figure 7 : Photographie de ciste de Montpellier : a) arbuste entier en fleur, b) fleurs sèches et feuilles

Les échantillons de ciste étudiés dans cette thèse ont été prélevés sur la commune de Prunelli di Fiumorbu (42 0'37''N/9°19'31''E) à 20 m d'altitude. Les parties du végétal utilisées pour ces expériences sont les feuilles et les différentes brindilles et branches de diamètre compris entre 1 et 20 mm (pour la partie la plus grosse à savoir le tronc). La combustion du ciste a été étudiée à deux échelles :

- L'échelle matériau (feuilles ou brindilles) a été investiguée au moyen du cône calorimètre. A cette échelle nous avons étudié l'allumabilité des particules de ciste et nous avons caractérisé les produits de dégradation et de combustion.
- L'échelle système (ciste entier) a été investiguée au moyen du LSHR ou « *Large Scale Heat Release* ». A cette échelle nous avons étudié le comportement d'un houppier de Ciste afin de comparer les produits de combustion et les émissions aux deux échelles.

Le combustible a été conditionné différemment en fonction de l'échelle d'expérimentation. Pour l'étude à l'échelle matériau le ciste a été séché à l'étuve à 60°C pendant 48 heures (Mindykowski, et al. 2011), (Simeoni, et al. 2012) afin d'éliminer rapidement l'eau tout en limitant la dégradation thermique. Le pourcentage d'humidité résiduelle du ciste après étuvage est de 6% (vérifié en déshydratant les échantillons à 100°C) et il est constant pour l'ensemble des échantillons. Après séchage, les brindilles ont été coupées en segments de 10 cm de longueur et triées selon leur épaisseur caractéristique (de 1 à 20 mm de diamètre). Les feuilles, dont l'épaisseur caractéristique moyenne est de 0,75 mm, ont également été prises en compte. La détermination de l'épaisseur caractéristique de ces particules a été réalisée au moyen d'un micromètre Mitutuyo® de type IP54 (0-30 mm, précision 0,01 mm). Les échantillons ont ensuite été placés dans un panier grillagé en acier inoxydable de dimensions $10 \times 10 \times 2$ cm$^3$. Ce panier dispose d'une ouverture de 99,75 % qui permet de brûler le combustible en garantissant un apport maximum en dioxygène. Les expériences ont été réalisées avec une surface apparente de combustible constante de 80 cm² pour les branches, ce qui correspond à un porte-échantillons rempli de brindilles de 1 mm d'épaisseur et alignées en limitant au mieux les espaces intra-particulaires. Pour les autres diamètres, nous avons calculé le nombre de branches nécessaires à l'obtention d'une surface apparente de 80 cm², tel que :

$$n = 80/(10 \times d) \qquad (15)$$

avec *n* le nombre de brindilles et *d* leur diamètre ou épaisseur caractéristique en cm.

Les feuilles (très légères) ont été disposées selon une surface apparente de 100 cm², ce qui correspond à la surface totale du porte-échantillon, et pour une masse de combustible de 6 g, correspondant à la masse des échantillons de 1 mm de d'épaisseur. Les échantillons, positionnés

horizontalement, ont été exposés à une densité de flux incident radiatif de 50 kW.m$^{-2}$ sous le cône calorimètre. Avant chaque expérience, le combustible a été photographié dans le porte-échantillon (Figure 8) afin de vérifier sa surface apparente grâce à un traitement d'image avec le logiciel Matlab®. La surface apparente moyenne sur l'ensemble des branches de ciste était de 80 ± 6 cm².

Figure 8 : Exemple de photographies d'échantillons de Ciste de différentes épaisseurs caractéristiques : a) 0,75 mm, b) 2 mm, c) 4 mm, d) 8 mm et e) 15 mm

Pour l'étude à l'échelle système, nous avons séché les plants de ciste en les suspendant dans le laboratoire. Ce protocole nous permet d'atteindre une teneur en eau souhaitée en fonction de la durée d'exposition (Tramoni 2018), tout en conservant la forme naturelle des échantillons (Figure 9 a). Les arbustes étudiés ont une hauteur moyenne de 125 ± 5 cm, avec un houppier de forme ellipsoïdale, et une masse moyenne de 2,03 ± 0,18 kg. Les cistes ainsi conditionnés ont été placés sous le LSHR et exposés à une densité de flux radiatif de 20 kW.m$^{-2}$ au moyen de deux panneaux radiants (Figure 9 b). Au moment de l'exposition aux panneaux radiants, la teneur en eau des cistes était de 9,6 ± 4,7 % dans les feuilles et 16,8 ± 6,6 % dans les branches.

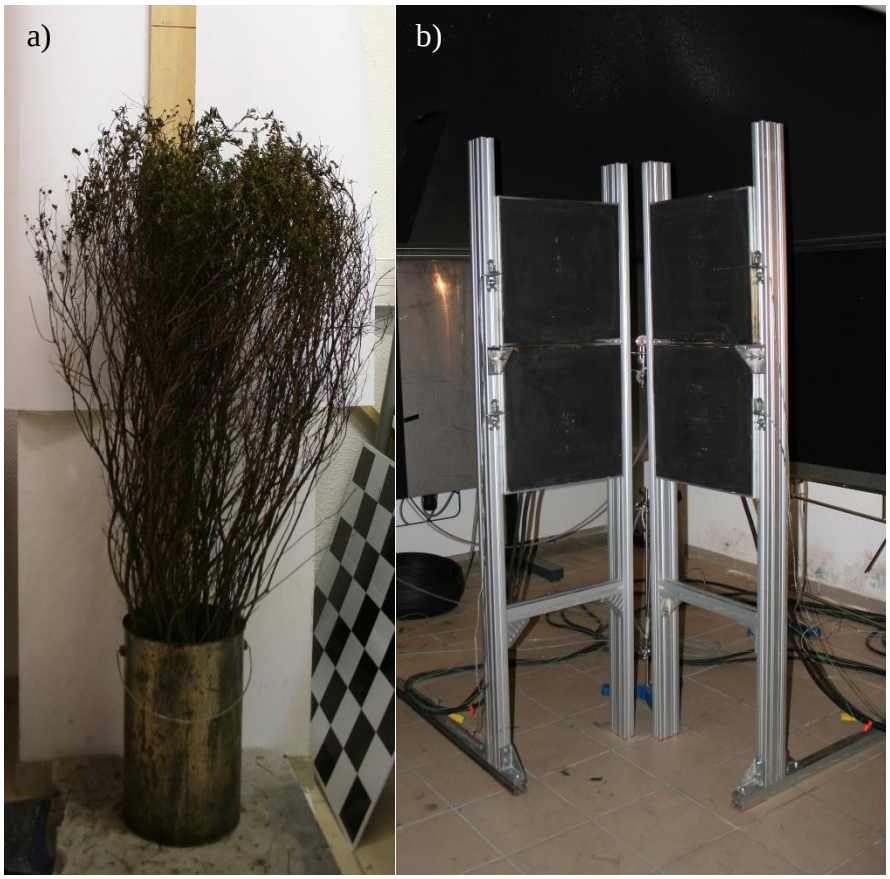



Figure 9 : Photographies a) d'un arbuste de ciste et b) des panneaux radiants sous le LSHR

### *2.1.2. Pteridium aquilinum*

La fougère aigle ou *Pteridium aquilinum L.* appartient à la famille des hypolépidacées (Figure 10). C'est une plante vivace géophyte dont la taille peut varier entre 0,4 et 2,5 m de hauteur. Elle possède une souche rhizomateuse profonde, de couleur noire, fibreuse et ramifiée. Sa partie aérienne se compose d'un long pétiole épais pouvant atteindre 1,5 m de long, ainsi que de grandes frondes, larges de 30 à 90 cm, de forme triangulaire, et divisées. Les divisions primaires, opposés et pétiolés, sont constituées de segments également triangulaires et velus en dessous. Sur les bords des segments se trouvent parfois des sporanges, contenant des spores de juillet à octobre. Cependant, la plante est généralement stérile et sa reproduction végétative est assurée par son rhizome profond, qui lui assure une bonne persistance aux passages du feu (Rameau 2008). A partir de ces rhizomes naissent à chaque printemps des frondes, non persistantes en hiver. Aussi, en fonction de la saison, la fougère aura un aspect vert ou un aspect marron et sec selon son stade de développement. Selon Francis Hallé (1999), la fougère aigle est potentiellement immortelle, son rhizome pouvant vivre près de 1000 ans. Commune en

Corse, elle pousse dans des sols siliceux (limons, sables), à pH acide et à humidité variable. Elle se développe depuis le niveau de la mer jusqu'à 2000 m d'altitude, dans des stations en pleine lumière ou semi-ombragées. Toutes les parties aériennes de la plante sont toxiques, en raison de leur teneur en aquilide A (ptaquiloside) et en dérivés de cyanure (Couplan 1989), (Fenwick 1988), (Hirono 1986), (Potter et Baird 2000).

Figure 10 : Photographies de fougère aigle à différents stades de développement a) verte, b) sèche

La fougère utilisée pour cette étude a été prélevée sur la commune de Corte, dans la vallée de la Restonica (42°16'33''N/9°06'29''E) à 600 m d'altitude, au printemps et à l'automne, afin d'étudier la plante en fonction de ses stades de développement. Le conditionnement de la fougère est identique à celui observé pour le ciste à l'échelle matériau. Après la récolte, elle a été séchée à l'étuve à 60°C pendant 48 heures. Les feuilles, dont l'épaisseur caractéristiques est de 0,5 mm, sont placées dans le panier avec une masse de 6 g et disposées avec une surface apparente avoisinant les 100 $cm^2$ (comme pour les feuilles de ciste). Les tiges sont coupées en bâtonnets de 10 cm de longueur avec une épaisseur caractéristique de 5 ± 1 mm. La surface apparente de combustible est de 80 $cm^2$ afin de conserver la même configuration que pour le ciste, ce qui correspond à un porte échantillon rempli de 16 tiges de fougère (Figure 11).

Figure 11 : Photographies d'échantillons de a) feuilles et b) tiges de fougères

### 2.1.3. Analyse élémentaire

Les végétaux sont composés de matière organique : carbone, hydrogène et oxygène principalement, en proportions assez constantes, compte tenu de la très grande diversité de ces derniers (Peterssen 1984). Les analyses élémentaires des végétaux ont été réalisées par la société SOCOR[10]. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2 en pourcentage massique sur sec.

Tableau 2 : Analyses élémentaires des combustibles étudiés

| Espèces végétales | Carbone (%) | Hydrogène (%) | Oxygène (%) | Azote (%) | Soufre ($mg.kg^{-1}$) | Chlore ($mg.kg^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Feuilles de ciste* | 48,57 | 5,87 | 44,26 | 0,63 | - | - |
| *Brindilles de ciste* | 49,4 | 5,5 | 44,8 | 0,3 | 285 | 381 |
| *Feuilles et tiges de Fougère sèche* | 50,3 | 5,49 | 38,5 | 0,58 | 567 | 2451 |
| *Feuilles et tiges de Fougère verte* | 47,7 | 5,42 | 35,7 | 3,32 | 2181 | 4262 |

Nous notons que la proportion des différents éléments est sensiblement identique pour les feuilles et les branches de ciste. De même que la proportion en carbone et en hydrogène pour le ciste et la fougère. Par contre la proportion d'oxygène est moindre pour la fougère alors que ses proportions en azote, soufre et chlore sont plus importantes. Cette différence, devrait

[10]SOCOR, ZAC de Lu, 59187 DECHY

conduire à une proportion plus importante de composés azotés, soufré et chloré dans les fumées issues de la combustion de la fougère.

### 2.1.4. Pouvoirs calorifiques

Les pouvoirs caloriques des combustibles ont été fournis par la société SOCOR (Tableau 3). Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) d'un combustible représente l'enthalpie de réaction de combustion par unité de masse de ce combustible dans des conditions normales de température et de pression (CNTP : T = 273,15 K et P = 1 atm = 101 325 Pa). Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) est égal au PCS auquel on soustrait l'énergie de vaporisation de l'eau produite par la combustion. Le PCI des espèces végétal est compris entre 17 000 et 23 000 $kJ.kg^{-1}$ (Babrauskas 2006) et (Tihay 2007). Pour les combustibles forestiers morts, une valeur moyenne de 18 700 $kJ.kg^{-1}$ est généralement utilisée car la variation d'une espèce à l'autre n'est pas considérable (Anderson et Rothermel 1965). Nous notons que ces combustibles ont un PCI relativement faible et qu'il n'existe pas de variation importante entre les deux combustibles.

Tableau 3 : Pouvoirs calorifiques inférieurs et supérieurs des combustibles étudiés

| **Espèces végétales** | **PCS ($kJ.kg^{-1}$)** | **PCI ($kJ.kg^{-1}$)** |
|---|---|---|
| *Feuilles de ciste* | 20 055 | 18 841 |
| *Branches de ciste* | 19 351 | 18 217 |
| *Feuilles et tiges de fougère sèche* | 19 674 | 18 543 |
| *Feuilles et tiges de fougère verte* | 19 163 | 18 045 |

### 2.1.5. Combustibles présents sur le terrain

Les études sur la composition des fumées qui ont été menées lors de brûlages dirigés ont concerné différentes typologies végétales. Ces brûlages sont réalisés par différents organismes (ONF, SDIS, Conseil Départemental) dans le but de créer ou d'entretenir des ouvrages d'aide à la lutte contre les incendies, tels que les coupures de combustible actives (CA) ou les zones d'appui à la lutte (ZAL). Il s'agit de zones destinées à s'opposer à la propagation du feu sur lesquelles la charge de combustibles est réduite. Les brulages dirigés d'entretien ou d'ouverture de ces ouvrages sont réalisés dans des endroits difficiles d'accès pour les moyens mécaniques, tels que les versants escarpés. L'allumage de la végétation, fait au

moyen de torches contenant un mélange gasoil-essence (60-40%), se fait toujours du haut vers le bas du versant afin de maitriser le feu. Le Tableau 4 présente un récapitulatif des chantiers de brûlage auxquels nous avons assisté et la végétation présente sur les lieux.

Tableau 4 : Récapitulatif des chantiers de brûlages dirigés

| **Lieu du brûlage** | **Type de végétation (principales espèces)** |
|---|---|
| Bergerie de Tramizzole, Niolo (42°14'N/8°59'E) | Maquis d'altitude ligno-herbacé et arbustif : bruyère et genêt principalement, genévrier, fougère et herbe |
| Vivario (42°09'N/9°10'E) | Maquis d'altitude ligno-herbacé et arbustif : bruyère, genêt et herbe |
| Novella (42°35'N/9°06'E) | Maquis moyen ligno-herbacé : bruyère, arbousier, ciste, herbe |
| Col de Teghime, Barbaggio (42°40'N/9°23'E) | Maquis moyen ligno-herbacé et arbustif : bruyère, ciste et herbe |
| Santa Reparata (42°36'N/8°55'E) | Maquis bas ligno-herbacé et arbustif : Ciste et herbe |
| Calenzana (42°30'N/8°47'E) | Maquis bas ligno-herbacé : ciste et herbe |

Les prélèvements ont eu lieu au cours de huit journées de brûlage pour six chantiers réalisés. La Figure 12 montre une image satellite de la parcelle brûlée sur l'un des chantiers (la ZAL de Vivario).

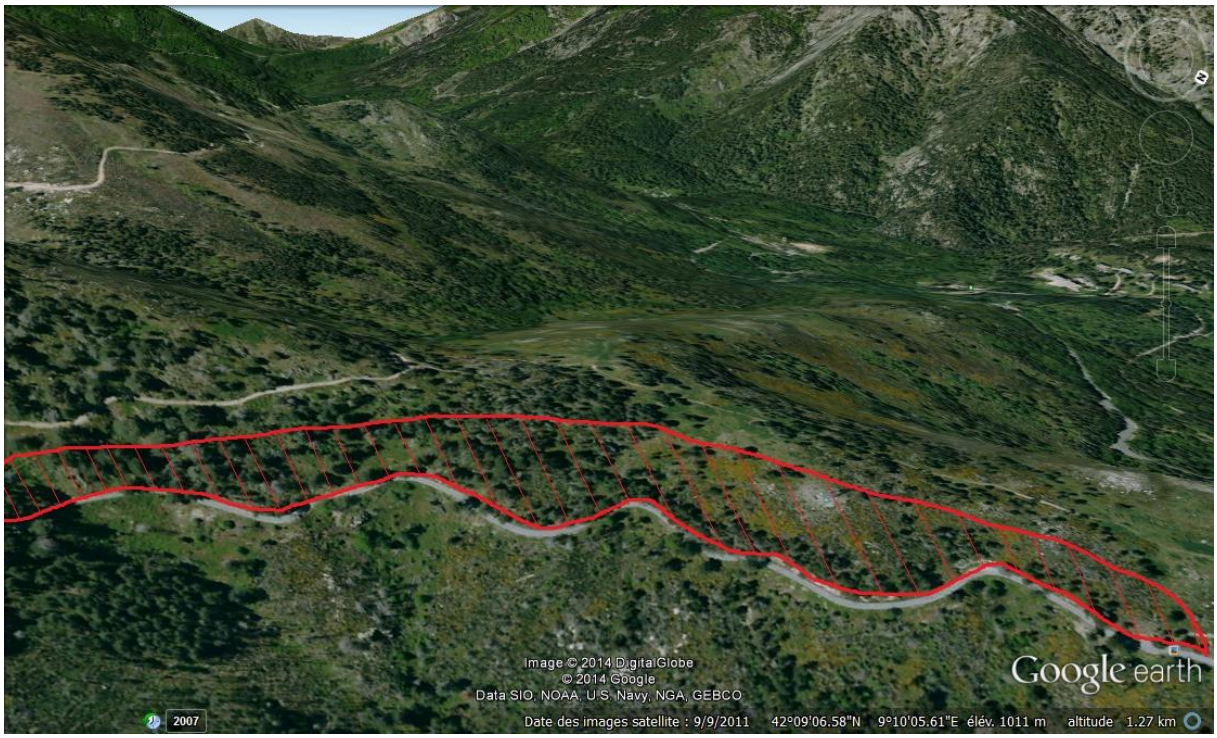



Figure 12 : Image satellite de la parcelle brûlée lors du chantier de Vivario

## 2.2. Dispositifs expérimentaux

### 2.2.1. Présentation des calorimètres et technique de calorimétrie par consommation d'oxygène

La réaction au feu des végétaux est étudiée depuis une dizaine d'année à l'aide de dispositifs expérimentaux initialement prévus pour les matériaux de construction. Ces outils sont principalement basés sur la technique de la calorimétrie par consommation d'oxygène afin de mesurer la puissance des feux (combustibilité). Ils permettent également d'étudier l'allumabilité et la combustibilité des matériaux. En laboratoire, le cône calorimètre (ISO 5660) est certainement l'équipement le plus utilisé.

Pour ces travaux de thèse, un cône calorimètre FTT® a donc été utilisé à l'échelle dite matériau (Figure 13). Ce dispositif répondant à la norme ISO 5660, permet d'étudier le comportement au feu d'un matériau dans des conditions d'inflammabilité contrôlées. Il fournit plusieurs grandeurs dont le délai d'inflammation, la perte de masse, la puissance dégagée, la production des fumées ainsi que la production de CO et de $CO_2$ et la consommation de $O_2$. Le cône se compose comme suit :

- Un élément chauffant assurant l'irradiation de l'échantillon avec une densité de flux radiatif constante pouvant atteindre 100 $kW.m^{-2}$,
- Un fluxmètre indiquant la valeur du flux incident. Dans cette étude, la densité de flux a été fixée à 50 $kW.m^{-2}$ en portant l'élément chauffant à 752°C,
- Une cellule de pesée,
- Un allumeur piézo-électrique servant à créer une étincelle pour effectuer un allumage piloté (non utilisé dans notre étude),
- Une hotte de 15 cm × 15 cm,
- Un conduit d'extraction des gaz de combustion (débit volumique d'extraction de 24 $L.s^{-1}$),
- Un laser He-Ne (0,5 mV) émettant dans l'infrarouge à une longueur d'onde de 633 nm,
- Un analyseur de gaz infrarouge non dispersif (IRND) permettant d'analyser le CO et le $CO_2$,
- Un analyseur paramagnétique pour analyser le $O_2$.

Figure 13 : Photographie du cône calorimètre

Un grand calorimètre appelé Large Scale Heat Release rate calorimeter (LSHR) FTT® (Figure 14) a été utilisé pour les expériences de combustion à l'échelle système. Ce dispositif répond à la norme ISO 9705 et fourni les mêmes mesures que le cône calorimètre : le délai d'inflammation, la perte de masse, la puissance dégagée, la production de fumée ainsi que les espèces chimiques émises telles que le CO et le $CO_2$ et la consommation de $O_2$. Le LSHR se compose comme suit :

- Une hotte de 3 m × 3 m,
- Un conduit d'extraction des gaz de combustion ayant un débit volumique d'extraction de 1 $m^3.s^{-1}$,
- Un laser He-Ne (0,5 mV) émettant dans l'infrarouge à une longueur d'onde de 633 nm,
- Un analyseur IRND et un analyseur paramagnétique communs au cône calorimètre.

Figure 14 : Photographie de la hotte du LSHR

Le cône calorimètre et le LSHR permettent de déterminer la puissance calorifique dégagée par la combustion d'un matériau à l'aide d'informations mesurées dans les gaz d'extraction : débit massique et concentrations des produits de combustion et de l'oxygène. Le débit massique des gaz d'extraction est obtenu à partir de leur température (mesurée au moyen d'un thermocouple) et de la pression différentielle engendrée par un diaphragme dans le cas du cône calorimètre, et de leur vitesse mesurée par une sonde de McCaffrey dans le cas du LSHR. Une partie de ces gaz est prélevée au moyen d'une pompe et acheminée jusqu'aux analyseurs de gaz ($O_2$, $CO_2$ et CO). Ils passent préalablement par un filtre à suies, un piège à froid et un filtre dessicant en carbonate de calcium ($CaCO_3$). Une calibration des analyseurs est effectuée avant chaque série d'expériences. Les gaz de calibration utilisés ont des concentrations de 2500 ppm pour le CO et 8 % pour le $CO_2$.

Ces mesures réalisées permettent de déterminer la puissance calorifique dégagée lors de la combustion des végétaux en utilisant le principe de la mesure calorimétrique par consommation de dioxygène, proposée par Hinkley en 1968 (Hinkley P. 1968) et mise au point par le NIST (National Institute of Standards and Technology) entre 1970 et 1980. C'est actuellement la technique la plus précise et la plus pratique pour mesurer la puissance calorifique d'un feu

expérimental. Toutefois, il est nécessaire d'appliquer quelques hypothèses avant d'utiliser cette méthode :

- Tous les gaz sont considérés comme parfaits
- Ils sont mesurés pour un air sec
- Seuls l'$O_2$, le $CO_2$, le CO le $H_2O$ et le $N_2$ sont pris en compte dans la composition de l'air, tous les autres gaz étant assimilés au $N_2$
- On considère constante la quantité d'énergie dégagée par unité de masse d'$O_2$ pour une combustion complète

La combustion complète d'un composé $C_xH_yO_z$ est décrite par la réaction stœchiométrique suivante :

$$C_xH_yO_z + \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)O_2 + 3{,}76N_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O + 3{,}76\left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)N_2 \quad (16)$$

L'énergie dégagée par la combustion est liée à la quantité de dioxygène consommée. La puissance calorifique $\dot{q}$ est alors donnée par relation suivante (chapitre précédent):

$$\dot{q} = E_{O_2}(\dot{m}^{\circ}_{O_2} - \dot{m}_{O_2}) \quad (17)$$

avec $E_{O_2}$ la constante calorifique représentant l'énergie dégagée par kg de dioxygène consommée. Cette valeur est estimée pour chaque combustible à partir d'une analyse élémentaire et du Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI). La différence entre $\dot{m}^{\circ}_{O_2}$ (débit massique de dioxygène mesuré sans combustion) et $\dot{m}_{O_2}$ (celui mesuré lors de la combustion) représente le débit de dioxygène consommé au cours de la combustion.

Dans le cas du cône calorimètre (par exemple) le débit massique des gaz est exprimé par la relation suivante :

$$\dot{m}_e = C\sqrt{\frac{\Delta P}{T_e}} \quad (18)$$

avec $\Delta P$ le saut de pression, $T_e$ la température des gaz et $C$ une constante déterminée lors d'une procédure de calibration au méthane.

La fraction molaire de dioxygène au niveau des analyseurs $X^A_{O_2}$ est liée au débit d'oxygène par :

$$X^{A^{\circ}}_{O_2} = \frac{\frac{\dot{m}^{\circ}_{O_2}}{M_{O_2}}}{\frac{\dot{m}^{\circ}_{O_2}}{M_{O_2}} + \frac{\dot{m}^{\circ}_{CO_2}}{M_{CO_2}} + \frac{\dot{m}^{\circ}_{CO}}{M_{CO}} + \frac{\dot{m}^{\circ}_{N_2}}{M_{N_2}}} \quad (19)$$

Et

$$X_{O_2}^{A} = \frac{\frac{m_{O_2}}{M_{O_2}}}{\frac{\dot{m}_{O_2}^{\circ}}{M_{O_2}} + \frac{\dot{m}_{CO_2}^{\circ}}{M_{CO_2}} + \frac{\dot{m}_{CO}^{\circ}}{M_{CO}} + \frac{\dot{m}_{N_2}^{\circ}}{M_{N_2}}} \quad (20)$$

avec $X_{O_2}^{A^\circ}$ et $X_{O_2}^{A}$ les fractions molaires de dioxygène sans combustion et au cours de la combustion respectivement.

Ces expressions permettent de déterminer les débits massiques d'oxygène correspondants :

$$\dot{m}_{O_2}^{\circ} = \frac{X_{O_2}^{A^\circ}}{(1 - X_{O_2}^{A^\circ} - X_{CO_2}^{A^\circ} - X_{CO}^{A^\circ})} \frac{M_{O_2}}{M_{N_2}} \dot{m}_{N_2}^{\circ} \quad (21)$$

Et

$$\dot{m}_{O_2} = \frac{X_{O_2}^{A}}{(1 - X_{O_2}^{A} - X_{CO_2}^{A} - X_{CO}^{A})} \frac{M_{O_2}}{M_{N_2}} \dot{m}_{N_2} \quad (22)$$

De ce fait on peut exprimer :

$$\dot{m}_{O_2}^{\circ} - \dot{m}_{O_2} = \frac{X_{O_2}^{A^\circ}\left(1 - X_{CO_2}^{A} - X_{CO}^{A}\right) - X_{O_2}^{A}\left(1 - X_{CO_2}^{A^\circ} - X_{CO}^{A^\circ}\right)}{\left(1 - X_{O_2}^{A^\circ} - X_{CO_2}^{A^\circ} - X_{CO}^{A^\circ}\right)\left(1 - X_{O_2}^{A} - X_{CO_2}^{A} - X_{CO}^{A}\right)} \frac{M_{O_2}}{M_{N_2}} \dot{m}_{N_2} \quad (23)$$

D'où

$$\dot{q} = E_{O_2} \frac{X_{O_2}^{A^\circ}\left(1 - X_{CO_2}^{A} - X_{CO}^{A}\right) - X_{O_2}^{A}\left(1 - X_{CO_2}^{A^\circ} - X_{CO}^{A^\circ}\right)}{\left(1 - X_{O_2}^{A^\circ} - X_{CO_2}^{A^\circ} - X_{CO}^{A^\circ}\right)\left(1 - X_{O_2}^{A} - X_{CO_2}^{A} - X_{CO}^{A}\right)} \frac{M_{O_2}}{M_{N_2}} \dot{m}_{N_2} \quad (24)$$

Le facteur de consommation d'oxygène $\phi$, permet de simplifier l'écriture de $\dot{q}$ :

$$\phi = \frac{\dot{m}_{O_2}^{\circ} - \dot{m}_{O_2}}{\dot{m}_{O_2}^{\circ}} \quad (25)$$

On peut alors écrire :

$$\phi = \frac{X_{O_2}^{A^\circ}\left(1 - X_{CO_2}^{A} - X_{CO}^{A}\right) - X_{O_2}^{A}\left(1 - X_{CO_2}^{A^\circ} - X_{CO}^{A^\circ}\right)}{X_{O_2}^{A^\circ}\left(1 - X_{O_2}^{A} - X_{CO_2}^{A} - X_{CO}^{A}\right)} \quad (26)$$

Et on obtient donc :

$$\dot{q} = \frac{E_{O_2}\,\phi\, X_{O_2}^{A^\circ}}{\left(1 - X_{O_2}^{A^\circ} - X_{CO_2}^{A^\circ} - X_{CO}^{A^\circ}\right)} \frac{M_{O_2}}{M_{N_2}} \dot{m}_{N_2} \quad (27)$$

L'expression de $\dot{m}_{N_2}$ est :

$$\dot{m}_{N_2} = \dot{m}_a X_{N_2}^{\circ} \frac{M_{N_2}}{M_a} \quad (28)$$

où $\dot{m}_a$ représente le débit massique d'air entrant et $M_a$ sa masse molaire. Les gaz mesurés étant asséchés, $X_{N_2}^{\circ}$ ne peut être mesuré directement. Toutefois, $X_{N_2}^{\circ}$ peut être exprimée par :

$$X_{N_2}^{\circ} = (1 - X_{H_2O}^{\circ})(1 - X_{O_2}^{A^\circ} - X_{CO_2}^{A^\circ}) \quad (29)$$

L'expression de la puissance peut alors s'écrire :

$$\dot{q} = E_{O_2}\, \phi X_{O_2}^{A^\circ} \dot{m}_a (1 - X_{H_2O}^{\circ}) \frac{M_{O_2}}{M_a} \quad (30)$$

Au cours de la combustion, une fraction d'air entrant est appauvrie en oxygène, qui est remplacé par un nombre de moles de produits de combustion supérieur ou égal au nombre de moles d'oxygène consommées. Le rapport entre ces deux quantités est appelé facteur d'expansion α et sa valeur est de 1,105 avec une erreur relative associée de 10 % maximum (Janssens 1992). Le débit massique d'air entrant ($\dot{m}_a$) peut alors être relié au débit massique de gaz sortant ($\dot{m}_e$) :

$$\frac{\dot{m}_e}{M_e} = \frac{\dot{m}_a}{M_a}(1 - \phi) + \frac{\dot{m}_a}{M_a}\alpha\phi \quad (31)$$

Cette expression peut être simplifiée en posant l'hypothèse que $M_e \approx M_a$ :

$$\dot{m}_a = \frac{\dot{m}_e}{1 + \phi\,(\alpha - 1)} \quad (32)$$

L'expression de la puissance calorifique peut alors s'écrire :

$$\dot{q} = \frac{E_{O_2}\, \phi X_{O_2}^{A^\circ}\, \dot{m}_e}{1 + \phi\,(\alpha - 1)} (1 - X_{H_2O}^{\circ}) \frac{M_{O_2}}{M_a} \quad (33)$$

Cependant, la valeur de $E_{O_2}$ ayant été déterminée pour une combustion complète, il est nécessaire d'effectuer une correction de cette valeur dans le cas d'une combustion incomplète, la production de *CO* ne pouvant plus être négligée. L'expression de la puissance calorifique s'écrit alors en tenant compte de la quantité de *CO* non catalysée en $CO_2$ (Janssens 1991) :

$$\dot{q} = E_{O_2}\left(\dot{m}_{O_2}^{\circ} - \dot{m}_{O_2}\right) - \left(E_{CO} - E_{O_2}\right)\left(\Delta\dot{m}_{O_2}\right)_{cat} \quad (34)$$

où $E_{CO}$ est l'énergie dégagée par unité de masse de $O_2$ consommée pour l'oxydation du *CO* en $CO_2$ (~17,6 mJ.kg-1), et $\Delta\dot{m}_{O_2}$ s'exprime par :

$$\left(\Delta\dot{m}_{O_2}\right)_{cat} = \frac{(1-\phi) X_{CO}^{A} M_{O_2}}{2\, X_{O_2}^{A} M_a} \dot{m}_a X_{O_2}^{A^\circ} \quad (35)$$

En prenant en compte cette correction, l'expression de la puissance calorifique s'écrit donc :

$$\dot{q} = \left(E_{O_2}\,\phi - \left(E_{CO} - E_{O_2}\right)\frac{(1-\phi)}{2}\frac{X_{CO}^{A}}{X_{O_2}^{A}}\right)\left(1 - X_{H_2O}^{\circ}\right)\frac{\dot{m}_e}{1 + \phi\,(\alpha - 1)}\frac{M_{O_2}}{M_a} X_{O_2}^{A^\circ} \quad (36)$$

Les données brutes, obtenues avec les calorimètres sous forme de fichiers CSV, sont exportées sous Excel® puis traitées en utilisant les équations de la calorimétrie par consommation d'oxygène présentés ci-dessus, afin de déterminer la puissance calorifique.

### 2.2.2. Vue d'ensemble des dispositifs expérimentaux complémentaires des calorimètres

Les dispositifs de mesures et d'analyses complémentaires aux mesures de puissance sont présentés ci-dessous (Figure 15). Il s'agit tout d'abord des lasers He-Ne (partie intégrante des calorimètres) qui permettent de mesurer l'opacité des fumées à partir du coefficient d'extinction et d'en déduire la vitesse de production de fumées et la teneur en aérosols.

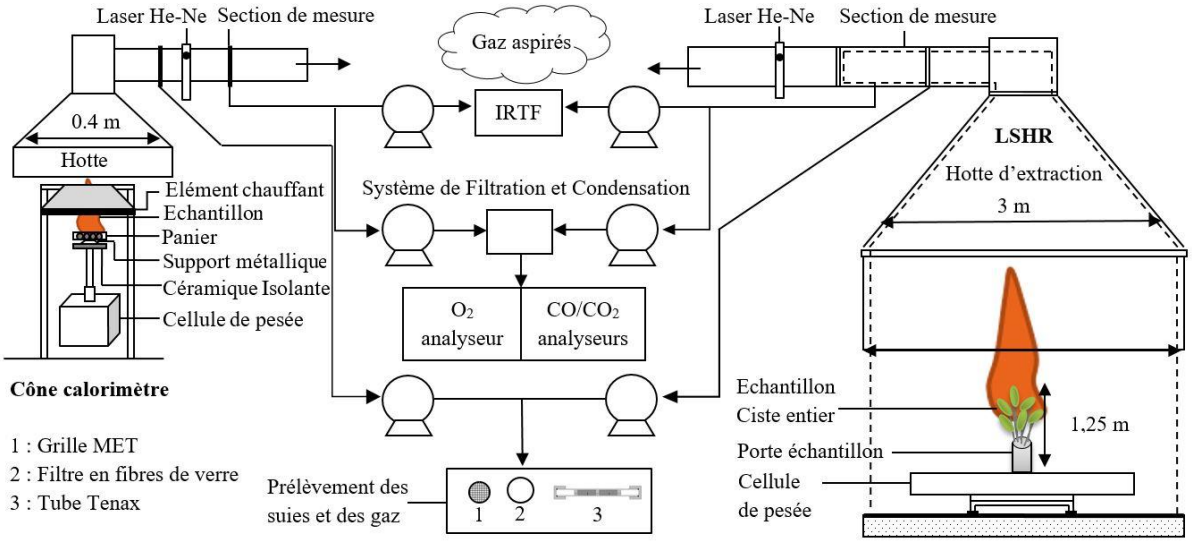



Figure 15 : Schéma des cônes calorimétriques et dispositifs de mesure des fumées

Concernant l'analyse des fumées, un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) (Antaris IGS, Thermofisher®) permet d'identifier et de quantifier les gaz de faibles masse moléculaire en sortie des deux calorimètres. Des lignes de transfert chauffées à 165°C sont utilisées pour acheminer vers l'IRTF les gaz de combustion prélevés dans les conduits d'évacuation. De plus, une pompe de prélèvement permet de récolter les fumées sur des filtres et des tubes Tenax® en vue d'analyser les aérosols et les composés de plus grande masse moléculaire. Enfin, un dispositif optique de comptage de particules, a été placé à l'extérieur du laboratoire, face à la sortie d'évacuation des fumées afin de caractériser la granulométrie des aérosols. Le fonctionnement de ces appareils sera détaillé dans les sections suivantes. Concernant plus particulièrement les expériences réalisées à l'échelle du cône calorimètre (Figure 13), une caméra rapide haute résolution (Mikrotron Eo Sens CL MC1363), équipée d'une lentille focale de 50 mm, a été utilisée pour mesurer le temps et le lieu d'inflammation des échantillons. Cette caméra enregistre les images à une cadence de 500 images/s de 1,3 Mega pixels chacune. Une caméra infrarouge (CEDIP®, Jade3MW) disposant d'un plan focal de 256

× 256 pixels a également été utilisée afin d'obtenir la température de la surface des échantillons. Les images IR sont enregistrées sur un PC avec une résolution de 14-bit, un temps d'intégration de 125 ms et une fréquence d'échantillonnage de 20 Hz.

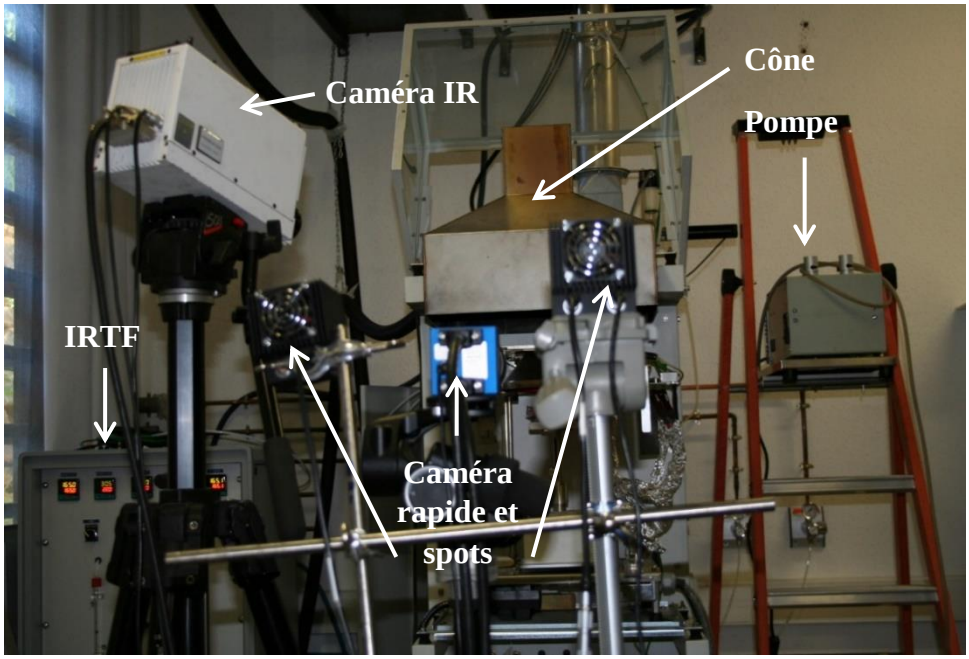



Figure 16 : Vue d'ensemble du dispositif expérimentale à l'échelle du cône calorimètre

A l'échelle du terrain, les prélèvements des fumées ont été effectués en des positions permettant de satisfaire deux objectifs (Figure 17). Le premier objectif consistait à comparer les valeurs des facteurs d'émission mesurées sur le terrain avec celles obtenues en laboratoire. Nous avons donc réalisé des prélèvements à une position fixe, à hauteur d'homme et au-devant du front de feu, en nous situant le plus possible dans les fumées, cette position sera appelée panache. Le second objectif était de déterminer l'atmosphère de travail des opérationnels. Nous avons donc positionné nos pompes de prélèvement sur les opérationnels. Les fumées ont été prélevées dans des sacs Tedlar et sur des tubes adsorbants (Tenax) pour être analysées ensuite en laboratoire. Des détecteurs de gaz ainsi qu'un compteur optique de particules ont également été utilisés. Tous ces dispositifs seront présentés en détails dans la suite de ce chapitre.

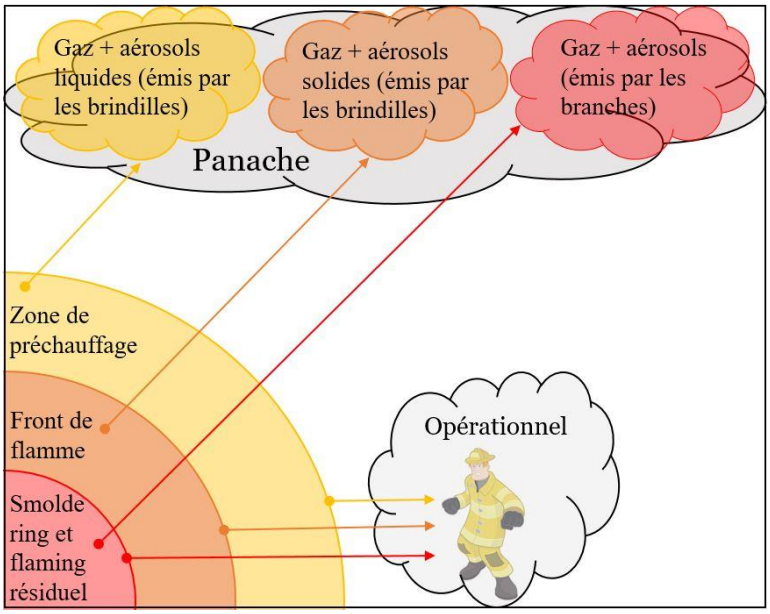



Figure 17 : Schéma du positionnement des prélèvements de fumées sur le terrain

### 2.2.3. Techniques d'analyses pour la caractérisation des gaz et des COV

- L'analyseur des calorimètres (FTT®)

Le monoxyde et le dioxyde de carbone ont été quantifiés à partir de la baie d'analyse des calorimètres, équipée d'un analyseur infrarouge non dispersif (IRND).

- Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) (Antaris IGS, Thermofisher®)

L'IRTF a été utilisé pour identifier les gaz et les COV de faible masse moléculaire (comme le CO ; $CO_2$, $CH_4$, $NH_3$, $NO_X$, etc.). Il dispose d'une cellule analytique, dotée d'un chemin optique de deux mètres de long, soumis à une pression de 650 mBar (Figure 18). Le principe de mesure de l'IRTF repose sur l'interaction lumineuse entre un rayonnement IR et un gaz. Un faisceau contenant l'ensemble du spectre des longueurs d'ondes à mesurer (de 10 à 10000 $cm^{-1}$) est produit par une source infrarouge à large bande et passe par un interféromètre de Michelson. Ce dernier sépare le spectre en une multitude de longueurs d'ondes. Les liaisons chimiques des molécules entrent en vibration par absorption d'ondes électromagnétiques, pour des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 4000 $cm^{-1}$. Ainsi chaque molécule possède des bandes d'absorption caractéristiques selon ses fonctions et ses liaisons chimiques, ce qui permet son identification. Après avoir traversé l'échantillon, le faisceau arrivant sur le détecteur est transformé en signal électrique. Puis cet interférogramme, représentant la somme de toutes les fréquences du faisceau, est converti en un spectre IR par l'algorithme de la Transformée de

Fourier. Les gaz sont alors identifiés à partir de certaines composantes de leur spectre recherchées dans le spectre de l'échantillon. Dans notre cas, les spectres IRTF des composés présents dans les fumées ont été réalisés en mode transmission.

Figure 18 : Photographie de l'IRTF

La quantification des composés identifiés lors d'une analyse IRTF est basée sur la loi de Beer-Lambert. L'absorbance du rayonnement infrarouge $A_\lambda$ est obtenue par mesure des intensités infrarouge $I$ à la longueur d'onde $\lambda$ dans l'échantillon à analyser et $I_0$ qui est l'intensité infrarouge à la longueur d'onde $\lambda$ dans le spectre du bruit de fond appelé background.

$$A_\lambda = -log\left(\frac{I}{I_O}\right) \quad (37)$$

Cette loi permet de définir la concentration d'un composé grâce à la mesure expérimentale de l'absorbance à une longueur d'onde $\lambda$ d'après l'équation :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \times l \times C \quad (38)$$

avec $\varepsilon_\lambda$ le coefficient d'extinction molaire du composé à la longueur d'onde $\lambda$, $l$ la longueur d'onde du chemin optique dans l'échantillon à analyser (2 m) et $C$ la concentration du composé.

Après avoir identifié et déterminé la fraction molaire des gaz de combustion, nous pouvons calculer le débit massique $\dot{m}_x$ et la masse de chaque gaz *x* du mélange de la façon suivante :

$$\dot{m}_x = \dot{m}_e X_x^{FTIR} = \dot{m}_e X_x^{FTIR} \frac{M_x}{M} \quad (39)$$

où $\dot{m}_e$ représente le débit massique dans la gaine d'extraction et *M* la masse molaire du mélange identifié par IRTF.

$$M = X_{H_2O}^{FTIR} M_{H_2O} + X_{CO_2}^{FTIR} M_{CO_2} + X_{CO}^{FTIR} M_{CO} + X_{O_2}^{FTIR} M_{O_2} + X_{N_2} M_{N_2} + \cdots \quad (40)$$

La masse totale de composé *x* émise lors de la combustion est alors données par :

$$m_x = \int_0^T \dot{m}_x \, dt \quad (41)$$

Pour calculer la masse molaire du mélange *M*, nous avons besoin de connaitre les fractions molaires de dioxygène et de diazote. Le dioxygène et le diazote ne sont pas identifiés par l'IRTF. La fraction molaire de dioxygène contenu dans le mélange est obtenue à partir des mesures de dioxygène réalisées avec l'analyseur paramagnétique du calorimètre (noté para). Ce dernier déterminant la fraction molaire de dioxygène pour l'air sec, la correction suivante est réalisée :

$$X_{O_2}^{FTIR} = X_{O_2}^{para} \times (1 - X_{H_2O}^{FTIR}) \quad (42)$$

La fraction de diazote est obtenue par calcul suivant :

$$X_{N_2}^{FTIR} = 1 - (X_{O_2}^{FTIR} + X_{H_2O}^{FTIR} + X_{CO_2}^{FTIR} + X_{CO}^{FTIR} + \cdots) \quad (43)$$

Les données brutes fournies par l'IRTF sont exportées sous Excel® et les valeurs en ppm sont converties selon les équations ci-dessus afin de calculer le débit massique de chaque gaz identifié dans le mélange.

- Les analyseurs de gaz de terrain

Deux détecteurs de gaz (MX6-iBrid, Industrial Scientific®) ont été utilisés sur le terrain. Ils sont transportables et fournissent une mesure en continu des gaz de combustion émis lors des brûlages dirigés, grâce à différents types de cellules. Certains gaz, tel que l'oxygène ou le CO, sont détectés par une cellule électrochimique (E) et d'autres, tels que les gaz combustibles (à l'exception du CO) sont détectés par une cellule infrarouge (IR).

Le principe électrochimique est basé sur une réaction d'oxydo-réduction à la température ambiante. L'interface sur laquelle réagit le gaz est une interface solide-liquide : le gaz s'adsorbe à la surface d'un catalyseur et réagit avec les ions d'une solution. Le gaz entre dans la cellule par une barrière de diffusion perméable aux gaz mais pas au liquide. Les électrodes sont immergées dans un électrolyte (un acide aqueux concentré). L'oxygène $O_2$, le monoxyde de

carbone CO, le monoxyde NO et le dioxyde d'azote $NO_2$, l'ammoniac $NH_3$, le cyanure d'hydrogène HCN et le dihydrogène $H_2$ ont été mesurés par des cellules électrochimiques.

Pour les gaz identifiés par IR, le principe de détection repose sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et le gaz. Le gaz absorbe de l'énergie à une longueur d'onde bien déterminée (liaisons C-H), qui dépend de l'énergie de vibration de ses molécules. L'atténuation d'énergie du rayonnement infrarouge est mesurée et est fonction de la concentration de gaz présente sur le trajet optique, suivant la loi de Beer-Lambert. Le dioxyde de carbone $CO_2$ et le méthane $CH_4$ ont été mesurés par des cellules IR. Le Tableau 5 donne les caractéristiques spécifiques des capteurs utilisées en fonction du gaz cible.

Tableau 5 : Caractéristiques des analyseurs de gaz de terrain

| Gaz | Capteur | Plage de mesure (ppm) | Résolution (ppm) | Plage de température (°C) | Précision (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| $O_2$ | E | 0 à 30%* | 0,10%* | -20 à 55°C | ±0,5 à ±0,8 |
| CO | E | 0 à 1500 | 1 | -20 à 50°C | ±5 à ±15 |
| NO | E | 0 à 1000 | 1 | -20 à 50°C | ±5 à ±15 |
| $NO_2$ | E | 0 à 150 | 0,1 | -20 à 50°C | ±5 à ±15 |
| $NH_3$ | E | 0 à 500 | 1 | -20 à 50°C | ±5 à ±15 |
| HCN | E | 0 à 30 | 0,1 | -40 à 40°C | ±5 à ±15 |
| $H_2$ | E | 0 à 2000 | 1 | -20 à 50°C | ±5 à ±15 |
| $CO_2$ | IR | 0 à 5%* | 0,01%* | -20 à 50°C | ±5 à ±15 |
| $CH_4$ | IR | 0 à 100% LIE | 1% LIE | -20 à 50°C | ±5 à ±15 |

* pourcentage du volume total

Ces capteurs (Figure 19) ont été placés sur les opérationnels réalisant les brûlages dirigés. La calibration est réalisée par le fournisseur tous les six mois.

Figure 19 : Photographie des analyseurs de gaz de terrain

- L'analyse des COVNM et des COSV

L'analyse des composés organiques volatils non méthanique (COVNM) ainsi que des composés organiques semi-volatils (COSV) a été réalisé au moyen d'un couplage chromatographique à savoir la chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplé à un spectromètre de masse (SM) et un détecteur à ionisation de flamme (DIF). Cette méthode permet d'effectuer la séparation et l'analyse des constituants d'un mélange gazeux. Du fait de la complexité du mélange et de la concentration extrêmement faible des constituants, l'étape de préparation de l'échantillon est une étape fondamentale à l'analyse chimique. Les méthodes d'espace de tête dynamique (Edt-d) permettent de pré-concentrer les composés volatils dans un support. Ce procédé permet une extraction sélective ainsi qu'une identification et une quantification des composés à de faibles doses. Nous avons sélectionné deux modes de piégeage des COVNM et COSV en fonction des expériences à savoir les tubes Tenax (TA) et les sacs en Tedlar (Figure 20).

Figure 20 : a) Sac Tedlar, b) Tube Tenax

Il apparait que ces deux modes sont les plus adaptés à l'analyse des fumées issues de la combustion de combustibles forestiers (Romagnoli 2014). Les sacs Tedlar permettent de prélever un volume important contenant l'intégralité du mélange constituant les fumées. Les tube Tenax TA, sont constitués de polymères organiques relativement inertes et peu polaires, permettant le piégeage d'une large gamme de composés organiques volatiles et semi-volatiles dans un mélange d'air pouvant contenir une grande quantité d'eau. Ils présentent une importante surface spécifique d'adsorbant et possèdent une grande stabilité thermique (≈ 350° C). En laboratoire, le mélange gazeux est prélevé dans des sacs Tedlar ou piégé sur des tubes Tenax TA à l'aide d'une pompe de prélèvement avec un débit de 4 L. $min^{-1}$. Le point de prélèvement se situe au même endroit du conduit d'extraction des fumées du cône calorimètre que la ligne chauffée reliée à l'IRTF. Les prélèvements sont effectués en fonction des phases de dégradation (pré-ignition, combustion avec flamme, combustion dans flamme) ou pour l'ensemble des phases. Sur le terrain, les prélèvements s'effectuent au moyen de cinq pompes individuelles placées sur les pompiers sans distinction des phases de combustion. La durée des prélèvements est de 15 min pour un débit de 100 $mL.min^{-1}$. Au moins cinq réplicas sont effectués par pompier. Avant l'analyse proprement dite, une étape de désorption est nécessaire permettant de libérer les constituants ainsi piégés de leurs supports. Celle-ci est réalisée au moyen d'un désorbeur thermique automatique (DTA) alimenté en gaz vecteur par un générateur d'hydrogène ($H_2$).

Le DTA permet une désorption dite à deux étapes. Dans une première étape, les COVNM et COSV (piégées) sont désorbés de leurs supports (tubes Tenax chauffés à 240°C pendant 10 min, système Online pour les sacs Tedlar) et entrainés via une ligne de transfert jusqu'à un piège à froid (« cold trap » ; 22 cm, 0,53 mm i.d., Supelco®) à -5°C, constitué d'une phase adsorbante permettant de cryofocaliser les substances à partir d'un refroidissement

constant par effet Peltier, balayé par un gaz vecteur. La deuxième étape consiste à chauffer rapidement le cryopiège en augmentant la température de -5 °C à 280 °C à 40 °C par seconde. Puis la température est maintenue à 280 °C pendant 3 minutes, balayé par du dihydrogène (gaz vecteur). Le gaz vecteur transporte les molécules ainsi libérées en tête de colonne chromatographique via une ligne de transfert chauffée (280°C). Ce système en deux étapes, permet une bonne résolution des chromatogrammes et limite les phénomènes de coélution rencontrés avec une désorption classique.

Figure 21 : Désorbeur thermique automatique et générateur d'hydrogène

Nous disposons d'un ensemble DTA-CPG-DIF/SM Perkin Elmer® ATD turbomatrix. La CPG est équipée de deux colonnes identiques Rtx-1, (polydiméthylsiloxane), la première est reliée au DIF et la deuxième au détecteur SM.

La CPG/DIF est une méthode d'analyse par séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. 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. L'injection du mélange peut être effectuée manuellement grâce à un système d'injection permettant d'introduire l'échantillon au moyen d'une seringue et de le rendre volatile par chauffage dans la chambre d'injection, ou encore de manière automatisée via le DTA ou un passeur carrousel. L'échantillon est injecté en tête d'une colonne capillaire ou d'une colonne remplie d'une phase stationnaire, située dans un four dont la température peut varier de 20 à 450° C. La colonne

permet la séparation des composés, poussés par le gaz vecteur ($H_2$). Les molécules sont éluées et séparées en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. En sortie de colonne les molécules passent à travers le DIF, qui enregistre le signal émis par les différentes molécules. Lors de leur passage à travers la flamme les molécules sont ionisées, provoquant un courant électrique entre la buse de la flamme du DIF et une électrode entourant cette dernière. Les molécules peuvent alors être identifiées grâce à leurs indices de rétention. Si la chromatographie est effectuée à température constante, les indices sont calculés à partir d'une gamme d'alcanes, ce sont les indices de Kováts. Si la chromatographie est réalisée en programmation de température on parle d'indices de rétentions, avec des temps de rétention spécifique à chaque composé, dans des conditions d'analyse précises. Les indices de rétention polaire ($IR_p$) et apolaire ($IR_a$) sont comparés à ceux d'échantillons authentiques contenus dans des bibliothèques de référence élaborées au laboratoire à partir de composés standards externes lorsqu'ils existent et/ou dans des bibliothèques commerciales ou répertoriés dans la littérature (Jennings et Shibamoto 1980), (McLafferty et Stauffer, Data Base 1988). 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. Dans nos expériences, l'analyse en CPG a été effectuée à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer Autosystem XL GC (Waltham, MA, États-Unis) équipé d'un système de détecteur d'ionisation à double flamme (DIF) et de deux colonnes capillaires à silice fondue (60 m, 0,22 mm id, épaisseur du film 0,25 µm, Restek, France), Rtx-1, (polydiméthylsiloxane : colonne dite apolaire) et Rtx-wax (polyéthylène glycol, colonne dite polaire). L'utilisation de deux colonnes capillaires avec deux phases stationnaires différentes a permis: i) de résoudre le chevauchement de composés qui ont malheureusement les mêmes temps de rétention, ii) une meilleure identification des composants par le calcul de deux indices de rétention pour certains composés. La température du four a été programmée pour une augmentation de 60 °C à 230 °C à une vitesse de chauffe de 2 $°C.min^{-1}$, puis elle est maintenue à 230 °C pendant 10 min. Les températures de l'injecteur et du détecteur ont été maintenues à 280 °C.

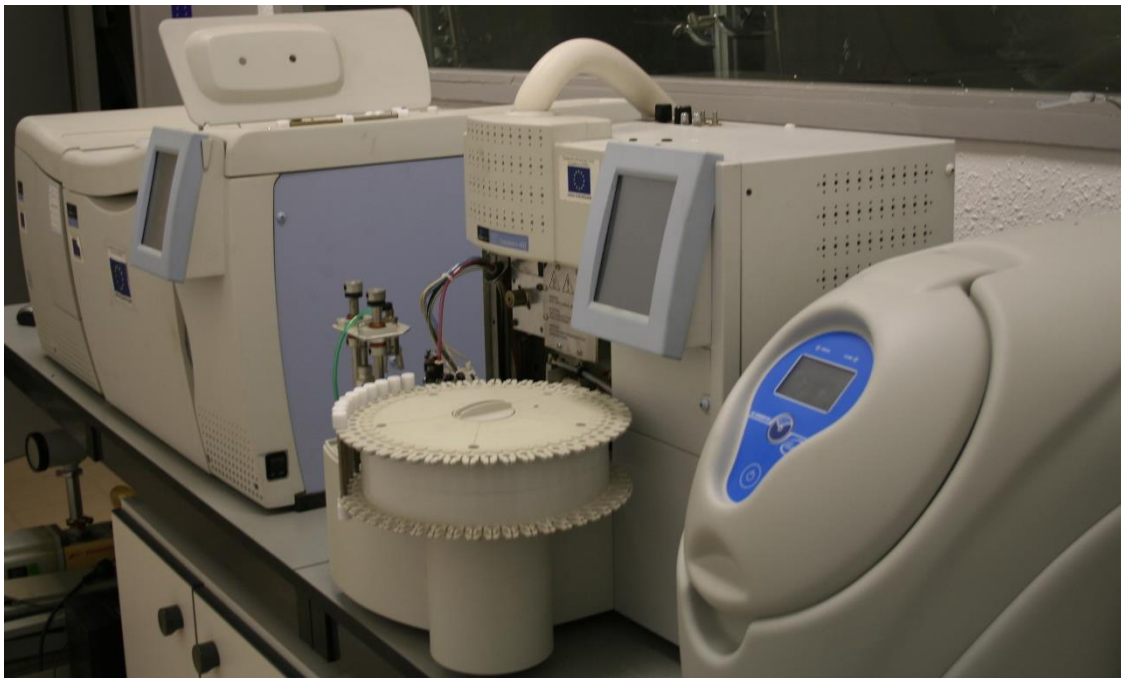


Figure 22 : Chaîne analytique DTA-CPG-DIF/SM

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse physique permettant l'identification des molécules en fonction de leur masse. Les molécules passent dans une colonne identique à celle utilisée en CPG/DIF, puis traverse une nouvelle source d'ionisation où elles sont vaporisées et ionisées. Il existe plusieurs types de sources mais celle utilisée pour cette étude est une source à ionisation électronique. Elle brise les molécules en fragments ionisés puis un analyseur les sépare en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Les analyseurs les plus fréquents sont le « quadripôle » et le piège à ion ou « ion trap ». Ils utilisent la stabilité des trajectoires pour séparer les ions en fonction du rapport m/z (De Hoffmann, Charette et Stroobant 1999), (McLafferty et Turecek 1993). Les analyseurs quadripôles, constitués de quatre barres cylindriques, ne laissent passer que les ions d'une fourchette de masses déterminée. Le faisceau d'ions ayant traversé l'analyseur de masse est détecté et transformé en signal utilisable, grâce à un détecteur qui convertit les impacts ioniques en signaux. L'ordinateur enregistre alors les signaux visualisés sous forme de pics d'intensités variables, rangés sur une échelle de masses. Nous disposons d'un détecteur de masse Turbo Perkin-Elmer (Waltham, MA, USA), couplé à un Perkin-Elmer Autosystem XL, équipé de colonnes capillaires à silice fusionnée Rtx-1 et Rtx-wax. Le gaz porteur est le $H_2$ (1 $mL.min^{-1}$), la température de la source d'ions a été réglée à 150 ° C, énergie d'ionisation : 70 eV. Les spectres de masse d'ionisation électronique ont été acquis sur la gamme de masse 35-350 Da.

La quantification des COVNM et COSV est réalisée par étalonnage externe en équivalent benzène. Pour cela, différentes concentration de benzène d'une solution standard (2000 $\mu g.g^{-1}$, Supelco®) sont injectés dans le CPG-DIF. La courbe d'étalonnage est ainsi réalisée permettant la quantification de ces composés en équivalent benzène.

### 2.2.4. Techniques d'analyses pour la caractérisation des aérosols

Les aérosols formés par les feux de végétation peuvent réduire la visibilité et poser des problèmes sanitaires. Il est donc important de les caractériser selon ces critères. Pour cela, nous avons utilisé les dispositifs suivants.

- L'opacimètre laser

L'opacité des fumées est mesurée dans le conduit d'extraction des calorimètres au moyen d'un laser He-Ne de 0,5 mW émettant dans l'infrarouge à une longueur d'onde de 633 nm. La lumière du laser passe par l'intermédiaire de diviseurs de faisceaux et atteint deux détecteurs. La lumière atteignant le premier détecteur, dit de compensation, n'est pas atténuée par la fumée. Son signal sert de référence. Le second faisceau traverse la zone de mesure et atteint le détecteur principal qui mesure un signal atténué par la fumée. La production des fumées est étudiée à partir de la mesure du coefficient d'extinction $k$ en $m^{-1}$. Il est calculé à partir de la loi de Bouguer :

$$\frac{I_\lambda}{I_\lambda^\circ} = e^{-kL} \qquad (44)$$

avec $I_\lambda^\circ$ l'intensité de la lumière incidente monochromatique de longueur d'onde λ et $I_\lambda$ l'intensité de la lumière transmise à travers la fumée pour un trajet de longueur $L$ (Babrauskas et Mulholland 1987). Le coefficient d'extinction permet d'exprimer plusieurs autres mesures telles que la vitesse de production des fumées ou « *Smoke Production Rate* » (SPR en $m^2.s^{-1}$), la production totale de fumées ou « *Total Smoke Production* » (TSP en $m^2$) et la concentration massique de particules de suies $C_s$ ($kg.m^{-3}$) d'après l'expression :

$$k = \sigma_s C_s \qquad (45)$$

où $\sigma_s$ ($m^2.kg^{-1}$) est la surface d'extinction spécifique par unité de masse de suies. La quantité $\sigma_s$ dépend de la distribution, de la taille et des propriétés optiques des particules de suies présentes dans la fumée. Dans la littérature, la surface d'extinction spécifique par unité de masse de suies pour le bois varie de 8200 à 8500 $m^2.kg^{-1}$ (Gebert et Hindman 1982), avec une valeur moyenne de 8300 (Babrauskas et Mulholland 1987).

Le SPR est déterminée par le produit du coefficient d'extinction $k$ ($m^{-1}$) et du débit volumique d'extraction des fumées, noté $\dot{V}_{smoke}$ ($m^3.kg^{-1}$). Il est donné par :

$$SPR = k\dot{V}_{smoke} \quad (46)$$

Le TSP est calculé à partir de la relation suivante :

$$TSP = \int_0^T SPR\, dt \quad (47)$$

où $T$ est la durée de la combustion pendant laquelle on souhaite avoir la production de fumée. Cette relation permet enfin d'en déduire la masse des suies qui est donnée par le rapport du TSP ($m^2$) et de $\sigma_s$ ($m^2.kg^{-1}$) considérée constant sur l'intervalle de calcul :

$$m_s = \int_0^T \left(\frac{k}{\sigma_s}\dot{V}_{smoke}\right) dt \quad (48)$$

- Le compteur optique de particules (GRIMM)

Nous disposons d'un compteur de particules (GRIMM 1.108, Intertek®) (Figure 23) permettant un profilage des diamètres des aérosols. Il réalise un comptage en continu des particules présentes dans les fumées par diffraction lumineuse, en fonction de leur granulométrie. Les valeurs (en nombre de particules) sont ensuite converties en concentration massique par un algorithme spécifique. L'atmosphère est échantillonnée par l'intermédiaire d'une sonde isocinétique. Une pompe de débit constant et ajusté (1,2 $l.min^{-1}$) aspire le mélange (produits de combustion/air) qui passe dans la cellule de mesure optique. Lorsqu'une particule entre dans la cellule de mesure, elle traverse le faisceau laser et produit une diffraction de la lumière qui est mesurée dans un angle de 90° par un photodétecteur. Un analyseur de pics permet ensuite de classifier les particules selon leurs tailles. Il y a 15 canaux de taille pour le comptage : 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,65 ; 0,8 ; 1 ; 1,6 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 7,5 ; 10 ; 15 et 20 µm. Le compteur de particules est transportable. Les particules issues de l'air échantillonné sont récupérées sur un filtre en Téflon pour réaliser ensuite une analyse gravimétrique ou chimique. Lors des expériences de laboratoire, l'appareil a été placé en extérieur, à 5 mètres de la bouche de l'extracteur de fumées des calorimètres. Lors des brûlages dirigés, la sonde est placée avec l'ensemble du dispositif expérimental destiné à prélever des données dans le panache de fumées.

Figure 23 : Photographie du compteur de particules GRIMM

- Détermination morphologique des aérosols

La microscopie électronique nous a permis d'observer les aérosols émis lors de la combustion des végétaux. Les aérosols ont été récoltés séparément en fonction des différentes phases de dégradation (chauffage avant ignition, combustion avec flamme et combustion sans flamme). Deux dispositifs de prélèvements ont été utilisés pour prélever les aérosols dans le conduit d'évacuation des fumées des calorimètres au moyen d'une pompe de prélèvement (débit de prélèvement de 4 $L.min^{-1}$). Le premier dispositif est constitué de filtres en fibres de verre (Figure 24) sur lesquels les particules sont retenues. Elles ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB) et des extractions chimiques ont été réalisées pour l'analyse de la partie organique des aérosols. Le deuxième dispositif est constitué d'un système de porte grilles (Figure 25) permettant un prélèvement des aérosols sur des grilles en cuivre (G) spéciales pour microscope électronique à transmission (MET) recouvertes de deux films, l'un en Formvar (F) et l'autre en carbone (C) (grilles Formvar-Carbon 200 Mesh). De cette manière, aucun traitement préalable à l'observation n'a été nécessaire et les échantillons n'ont pas été altérés. Toutes les particules solides présentes dans les fumées ont ainsi pu être observées au MET, ce dernier offrant un grossissement plus important, nécessaire à l'observation de la morphologie des particules de suies. Ces deux modes d'observation des aérosols sont détaillés ci-dessous.

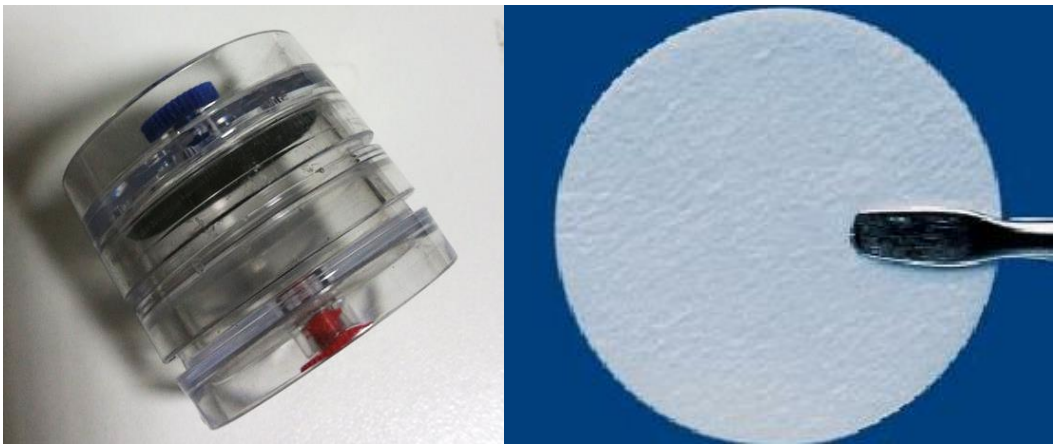


Figure 24 : Dispositif de prélèvement sur filtres en fibres de verre

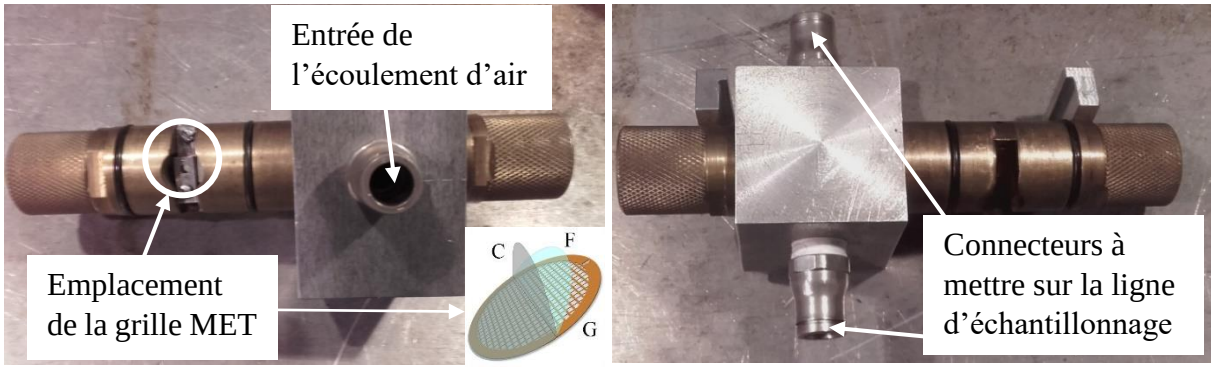



Figure 25 : Dispositif de prélèvement sur grilles MET

- Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise le principe des interactions électrons-matière pour produire des images haute résolution de la surface d'un échantillon. Cette technique consiste en un faisceau d'électrons, produit par un canon à électrons, balayant la surface d'un échantillon. Il existe deux types de canon à électrons selon le principe utilisé pour extraire les électrons : l'émission thermoionique, avec filaments de tungstène ou pointe LaB6, et l'émission par effet de champ. Il existe également un principe intermédiaire : la source Schottky à émission de champ. Le laboratoire est équipé d'un MEB à émission thermoïonique avec filament de tungstène (Figure 26 a) (S – 34000, HITACHI). Le canon à électrons extrait les électrons du matériau conducteur (le tungstène) vers le vide où ils sont accélérés par un champ électrique. Le faisceau d'électrons est alors traité dans la colonne électronique qui en fait une sonde fine balayée sur l'échantillon. La colonne est constituée de bobines de balayage, de lentilles magnétiques et d'un diaphragme de limitation d'ouverture. L'interaction entre la sonde électronique fine et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérées vers un détecteur d'électrons secondaires. Chaque point d'impact d'un électron

secondaire sur le récepteur correspondant à un signal électrique. Ce dernier amplifie alors le signal reçu, ce qui permet de reconstruire une image en trois dimensions de la surface de l'échantillon. La résolution de cet appareil se situe entre 0,4 et 20 nanomètres.
Les échantillons à analyser au MEB ont été récoltés sur différents type de filtres (fibre de verre, téflon et polycarbonate). Les filtres ont été découpés en portion et placés sur plot en aluminium avec du scotch double face puis métallisés avant observation. La métallisation de la surface de l'échantillon permettant de le rendre plus conducteur et ainsi éviter que le faisceau d'électron ne s'accumule en surface lorsqu'il vient taper l'échantillon.

- Le microscope électronique à transmission (MET) fonctionne également sur le principe de l'interaction électrons-matière, à la différence que le faisceau d'électrons vient traverser l'échantillon qui doit être extrêmement mince. Là encore il existe trois types de sources émettrices : thermoionique, par effet de champ et Schottky à effet de champ. Le laboratoire dispose d'un MET (Figure 26 b) (H – 7650, HITACHI) à canon thermoïonique avec filament de tungstène. Ce dernier, chauffé à haute température par circulation d'un courant, produit des électrons qui se déplacent dans un vide de l'ordre de $10^{-6}$ mbars afin d'éviter que des molécules n'interagissent avec le faisceau. Ils sont accélérés par une tension stabilisée, généralement comprise entre 60 et 300 kV. Ils passent ensuite par un système condenseur composé d'un ensemble de lentilles magnétiques associées à des diaphragmes, permettant de modifier le mode d'éclairement de l'échantillon. Le faisceau traversant l'échantillon interagit avec les atomes qui le constituent. Le faisceau transmis à travers l'échantillon est le résultat de diffusions élastique et inélastique, qui fournissent le contraste des images. Ces deux diffusions conservent la quantité de mouvement, mais la première conserve l'énergie cinétique et contribue en grande partie aux interactions tandis que la seconde conserve l'énergie totale et est concentrée dans les petits angles de diffusion. Un système de projection constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques (de diffraction, intermédiaire et de projection finale), permet ensuite de transférer l'image de l'échantillon (ou le diagramme de diffraction) vers l'écran d'observation. L'acquisition d'images numériques est réalisée par une caméra placée sous l'écran d'observation.

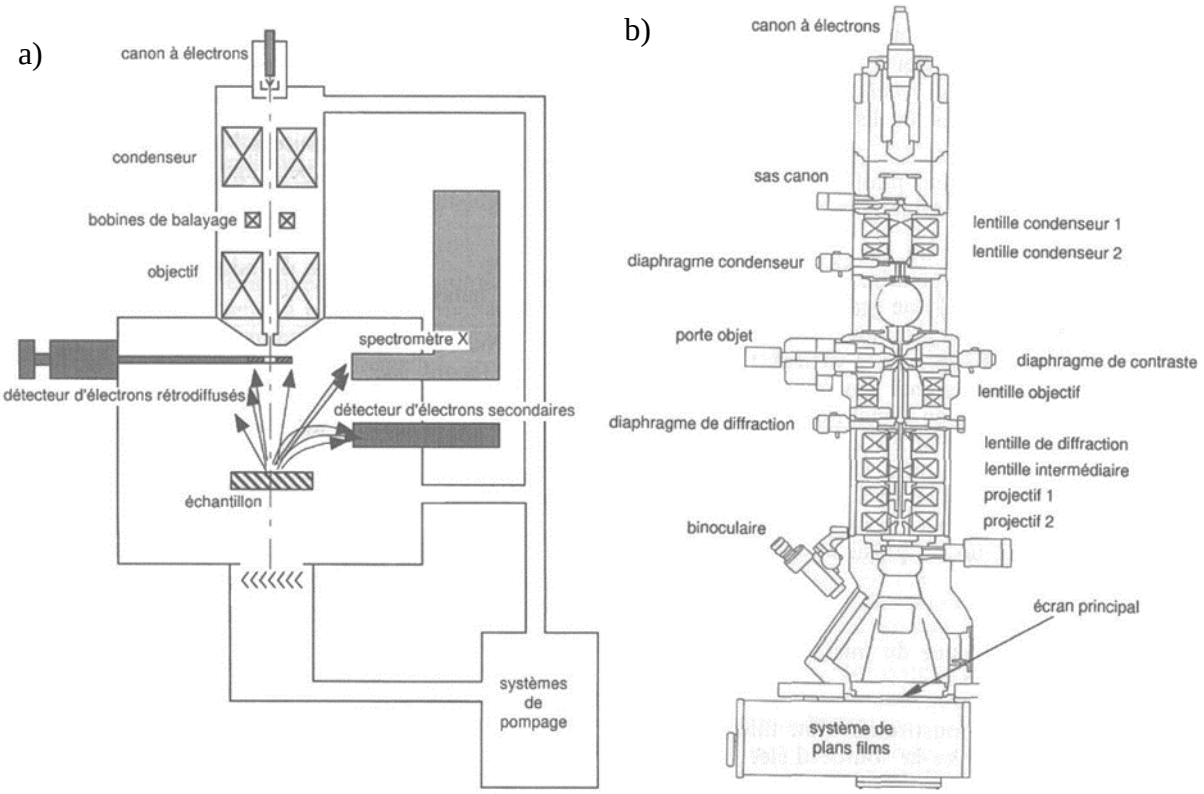



Figure 26 : Schémas des microscopes électroniques a) MEB et b) MET

- La caractérisation chimique des aérosols liquides

Les aérosols récoltés sur les filtres en fibres de verre ont été extraits par le biais d'une extraction en phase liquide au moyen d'un soxhlet dans un mélange toluène/méthanol (1:6) (Jonker et Koelmans 2002). Cette méthode fait intervenir plusieurs cycles d'évaporation – condensation du solvant. Le solvant est chauffé dans un ballon, les vapeurs passent dans un dispositif (le soxhlet, Figure 27) contenant l'échantillon solide et dissolvent les espèces solubles en se recondensant. Lorsqu'un certain niveau de remplissage est atteint dans le soxhlet, la solution est renvoyée dans le ballon afin d'être chauffée, commençant un nouveau cycle. Une fois que tous les goudrons ont été dissouts et transférés des filtres dans le ballon, le solvant est alors évaporé avec un évaporateur rotatif. Les goudrons ainsi récoltés ont été séparés en plusieurs fractions par chromatographie flash en fonction des différentes familles de composés chimiques présents. Différents solvants (Merck SupraSolv®) de polarité croissante ont été utilisés comme suit pour éluer les composés : $S_1$ : 22,5 mL de n-hexane, $S_2$ : 22,5 mL de toluène/n-hexane (8,4:14,1), $S_3$ : 22,5 mL de dichlorométhane/n-hexane (11,25:11,25), $S_4$ : 30 mL d'acétate d'éthyle/n-hexane (12:18) et $S_5$ : solution d'acide formique pur dans du méthanol (4% v/v). Les fractions ont ensuite été analysées en CPG-DIF/SM comme indiqué précédemment. Ce fractionnement permet la séparation des composés en fonction de leur

famille chimique et facilite l'analyse et la lecture des spectres. Les fractions comportant des composés hydroxylés et carboxylés ainsi que des sucres ont préalablement été dérivatisées par addition de N,Obis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA) : triméthylchlorosilane (TMCS) 99:1 (Supelco®) afin de rendre ces composés volatiles et analysables en chromatographie gazeuse. Pour cela, 10 mg de chaque fraction ont été dilués dans 100 µL de dichlorométhane auxquels ont été ajoutés 20 µL de pyridine et 30 µL de BSTFA, le tout a été chauffé à 80 °C durant 30 minutes.

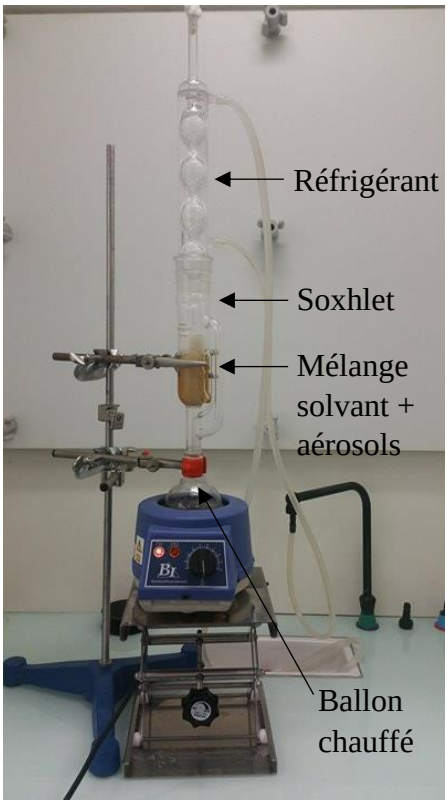



Figure 27 : Photographie du montage pour extraction au soxhlet

## 2.3. Détermination de la toxicité des fumées

Une investigation de la toxicité des fumées a été menée. L'étude s'est déroulée à l'échelle du terrain, lors de brûlages dirigés. Des composés chimiques ont été sélectionnés en fonction de leur toxicité (aiguë ou chronique) et de leur traçabilité. Afin de déterminer le niveau d'exposition aux fumées des opérationnels, ces composés ont été mesurés à plusieurs niveaux à savoir dans l'air ambiant inhalé, dans l'air exhalé et dans les urines. Une analyse de la composition des fumées dans le panache a également été effectuée afin de comparer d'une part les concentrations en polluants dans le panache et aux niveaux de l'air inhalé et d'autre part les valeurs de facteurs d'émission obtenues en laboratoire et sur le terrain.

### 2.3.1. Toxicité aiguë

La toxicité aiguë correspond à l'absorption ponctuelle d'une grande quantité de composés toxiques. Les effets toxiques aigus les plus courants sont l'asphyxie et l'irritation et les principaux gaz asphyxiants sont le monoxyde de carbone et le monoxyde d'azote. La toxicité aiguë peut aisément être caractérisée par la mesure du taux de monoxyde de carbone, que ce soit dans l'air ambiant ou dans l'air exhalé. En effet, le CO est le principal produit de la combustion incomplète de la biomasse (hormis l'eau et le $CO_2$, qui ne sont pas toxiques). Il est donc présent en grande quantité, ce qui facilite son dosage. De plus, le CO n'a pas d'effets chroniques, il est facilement éliminé par l'organisme via la respiration. En cas d'intoxication sévère, l'utilisation d'un caisson hyper-bare peut être nécessaire afin d'accélérer l'élimination du CO en brisant les liaisons CO-hémoglobine. Les mesures de CO dans l'air sont corrélées au pourcentage de carboxyhémoglobine %COHb, qui représente le pourcentage d'hémoglobine du sang liées à des molécules de monoxyde de carbone, en compétition avec la liaison naturelle oxygène-hémoglobine. Le Tableau 6 présente l'équivalent de %COHb en fonction des ppm de CO exhalés et la correspondance avec le tabagisme. A partir de 6 ppm de CO exhalés on peut parler d'intoxication légère puisque ce taux correspond à un pourcentage de carboxyhémoglobine de 1,12%, ce qui est représentatif d'un tabagisme modéré. Au-delà de 20 ppm de CO exhalés ou de 3,25% de %COHb on parle d'intoxication au CO, représentative d'un tabagisme important. L'ACGIH recommande une VLEP 8H de 25 ppm à ne pas dépasser, correspondant à un pourcentage de %COHb de 3,25% et 20 ppm de CO exhalés.

Tableau 6 : Effets de l'exposition au CO en lien avec le tabagisme

| CO exhalé (ppm) | %COHb | Correspondance tabagisme |
|---|---|---|
| + de 20 | + de 3,25 | Fumeur important |
| 11 – 20 | 1,76 – 3,20 | Fumeur |
| 6 – 10 | 1,12 – 1,60 | Fumeur modéré |
| 1 – 5 | 0,16 – 0,96 | Non-fumeur |

Pour déterminer le niveau d'exposition aux fumées des intervenants sur les brûlages dirigés, le taux de CO dans l'air exhalé a été mesuré sur cinquante opérationnels volontaires et non-fumeurs (répartis sur les huit brûlages dirigés) au moyen d'un testeur de CO portable (Figure 28) muni d'une cellule électrochimique. Les mesures ont été effectuées avant et après

le brûlage et classées en fonction du poste de travail occupé, à savoir l'allumage (avec une torche contenant un mélange gasoil-essence 6:4) ou l'extinction (avec ou sans eau).

Figure 28 : Photographie d'un testeur de CO

### 2.3.2. Toxicité chronique

La toxicité chronique correspond à l'absorption régulière de petites quantités de composés toxiques qui se fixent et s'accumulent sur les différents organes pouvant aller jusqu'à leur destruction. Pour caractériser la toxicité chronique des fumées émises par les incendies de forêt, nous avons choisi de mesurer la concentration de trois composés, connus pour leurs effets toxiques à long terme :

- Le benzène, cancérogène avéré (C1A) et mutagène supposé (M1B), qui est le COVNM le plus abondant dans les fumées émises par des feux de végétation.
- Le pyrène, représentatif des HAP dans leur globalité car c'est l'un des plus abondants.
- Et le benzo[a]pyrène, un HAP moins abondant mais connu comme étant le composé présent dans les fumées le plus cancérogène pour l'homme (C1B, M1B et R1B).

Ces composés ont été tracés dans les urines par l'intermédiaire de leurs métabolites utilisés comme biomarqueurs d'exposition. Il s'agit de l'acide trans,trans-muconique (t,t-MA) pour le benzène (Ducos, et al. 1990), du 1-hydroxypyrène pour le pyrène et le 3-hydroxybenzo[a]pyrène pour le benzo[a]pyrène (Leroyer, et al. 2010). Les urines de 30 volontaires non-fumeurs (répartis sur les huit brûlages) ont été récoltées dans des flacons stériles à la fin de la journée de brûlage, puis stockées à -80°C avant analyses.

Les analyses des urines ont été réalisées au moyen d'une chromatographie liquide haute performance (CLHP) couplée à un détecteur à barrette diode (DBD) (Figure 29). Avant l'injection dans le chromatographe, une étape de purification est nécessaire afin d'améliorer la

résolution des chromatogrammes et une meilleur identification et quantification des traceurs biologiques. Cette purification a été réalisée au moyen de cartouche d'extraction en phase solide (EPS ou SPE pour « solide phase extraction »). Les cartouches EPS permettent de pré-conditionner les composés et elles nécessitent des quantités limitées de solvant organique contrairement aux extractions classiques. Les colonnes permettant la séparation de ce type de composés sont les colonnes $C_{18}$ de type ODS (octadécylsilane) à polarité de phase inversée. Les ESP se décomposent 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 solvatation : cette étape sert à conditionner la cartouche en mouillant la phase avec un solvant organique,

- Equilibrage : il faut éliminer l'excédent de solvant de conditionnement en rinçant la cartouche avec le solvant de l'échantillon,

- Dépôt de l'échantillon ou chargement,

- Lavage : avec un solvant judicieusement choisi, on élimine certains composés indésirables de la cartouche tout en maintenant les composés d'intérêt adsorbés,

- Elution : on récupère les composés recherchés avec le solvant approprié.

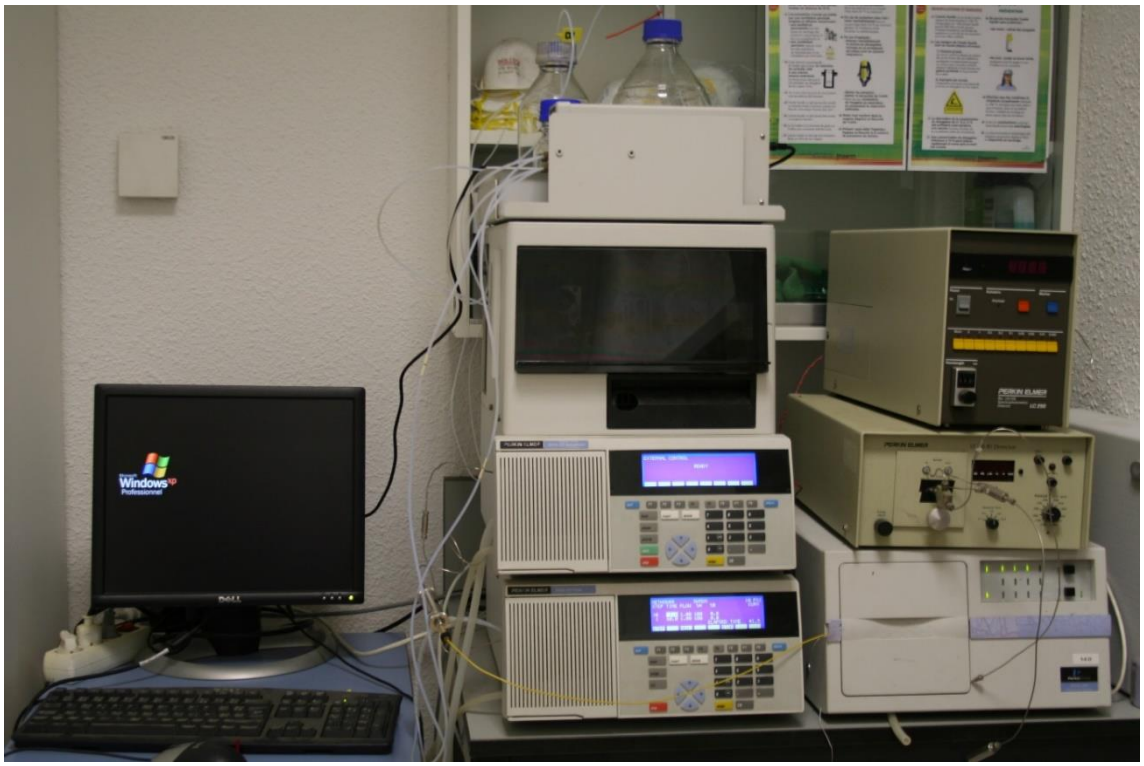


Figure 29 : Photographie de la chaîne CLHP

Après cette étape, les échantillons sont injectés en tête de colonne chromatographique. La CLHP est une technique de séparation puissante, c'est une méthode physico-chimique basée sur les différences d'interactions entre les molécules à séparer et les phases mobiles et stationnaires. 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, très sensibles 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 au détecteur DBD 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. 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. Les conditions analytiques sont discutées au chapitre 5 car elles varient suivant les indicateurs biologiques sélectionnés.

## 2.4. Récapitulatif des expérimentations

De nombreuses expériences ont été réalisées afin de mener à bien cette thèse, en laboratoire et sur le terrain. Le Tableau 7 présente un récapitulatif de toutes ces expériences. La majorité des expériences ont été menées à l'échelle du matériau avec le cône calorimètre (269 sur 292). Cette échelle permet une meilleure « répétabilité » des essais et une approche des mécanismes fins de la combustion (étude des phases de pré-allumage, de combustion puis de glowing). Toutefois il est important d'établir des comparaisons entre les différentes échelles d'études, afin de confirmer l'intérêt des résultats à l'échelle du cône calorimètre.

Tableau 7 : Récapitulatif des expériences réalisées

| Echelle | Espèces/ Végétation | Type d'expériences | Nombre d'expériences |
|---|---|---|---|
| Matériau | Ciste | Mise en place du protocole expérimental | 13 |
| Matériau | Ciste | Etude du comportement au feu d'un combustible végétal en fonction de l'épaisseur caractéristique des échantillons et analyse des gaz avec l'IRTF | 102 |
| Matériau | Ciste | Etude des gaz émis avant allumage, au raz du lit de combustible | 14 |
| Matériau | Ciste | Détermination du coefficient d'extinction (σ) des aérosols en fonction de la phase de dégradation | 97 |
| Matériau | Ciste | Etude des aérosols (granulométrique et chimique) et des produits de combustion (chaine d'analyse DTA-CPG-DIF/SM) | 10 |
| Matériau | Fougère | Etude du comportement au feu d'un combustible végétal en fonction de l'épaisseur caractéristique des échantillons et analyse des gaz avec l'IRTF | 23 |
| Matériau | Fougère | Etude des aérosols (granulométrique et chimique) et des produits de combustion (chaine d'analyse DTA-CPG-DIF/SM) | 10 |
| Système | Ciste | Mise en place du protocole expérimental | 3 |
| Système | Ciste | Etude du comportement au feu (dynamique de combustion, production de fumées, analyse des gaz avec l'IRTF) du ciste à l'échelle du système | 12 |
| Terrain | Maquis, strates herbacées | Brûlages dirigés | 8 |
| **Nombre total d'expériences** | | | **292** |

# Chapitre 3 : Etude de la réaction au feu des végétaux

Il existe de nombreuses études sur la réaction au feu des litières de combustibles forestiers (Schemel, et al. 2008), (Ganteaume, et al. 2011), (Bartoli 2011). Ces travaux analysent principalement le comportement au feu des particules végétales les plus fines comme les aiguilles de pins (Romagnoli 2014) ou les feuilles d'arbustes (Ganteaume, Lampin-Maillet, et al. 2009). Pourtant, les chicots retrouvés après les incendies confirment que des particules végétales de taille plus importante que les feuilles et les aiguilles participent à la dynamique de combustion. La bibliographie à ce sujet étant très pauvre (Burrows 2001), nous nous sommes intéressés au comportement au feu de particules végétales de différentes épaisseurs afin d'identifier le rôle qu'elles peuvent jouer dans la dynamique d'un incendie. Connaître la réaction au feu des végétaux est primordial pour le développement des modèles simplifiés de propagation d'incendies, qui nécessitent par exemple des propriétés d'inflammation. Théoriquement, ces propriétés d'inflammation sont dépendantes du végétal considéré et ne présentent pas un caractère universel. Ce chapitre présente une investigation de la réaction au feu de végétaux caractéristiques du maquis méditerranéen. Il s'agira d'améliorer nos connaissances sur l'allumabilité et la combustibilité des particules végétales et d'essayer d'en extraire des propriétés communes.

La réaction au feu des particules végétales sera étudiée au travers des critères suivants :

- L'allumabilité thermique qui comprend des propriétés d'inflammation comme le temps d'ignition ou la température d'ignition,
- La dégradation thermique du végétal qui est caractérisée par le débit massique et la composition des produits de dégradation,
- La dynamique de combustion (ou combustibilité) qui est caractérisée par la puissance et l'efficacité de la combustion.

Cette étude a été menée aux échelles du cône calorimètre et du LSHR. Les combustibles utilisés sont le Ciste de Montpellier (*Cistus monspeliensis*) et la fougère Aigle (*Pteridium aquilinum*). A l'échelle du cône calorimètre, les particules considérées pour le ciste sont les feuilles, les brindilles et les branches de diamètre compris entre 1 et 20 mm. Ces diamètres correspondent aux tailles de particules rencontrées sur un plant adulte de Ciste. La masse de combustible utilisée en fonction du diamètre des branches est présentée sur la Figure 30. Ces valeurs sont des moyennes calculées à partir de tous les réplicas réalisés pour les différentes

tailles des échantillons. La masse croît linéairement avec le diamètre des branches selon la relation suivante :

$$m = 5{,}3d \tag{49}$$

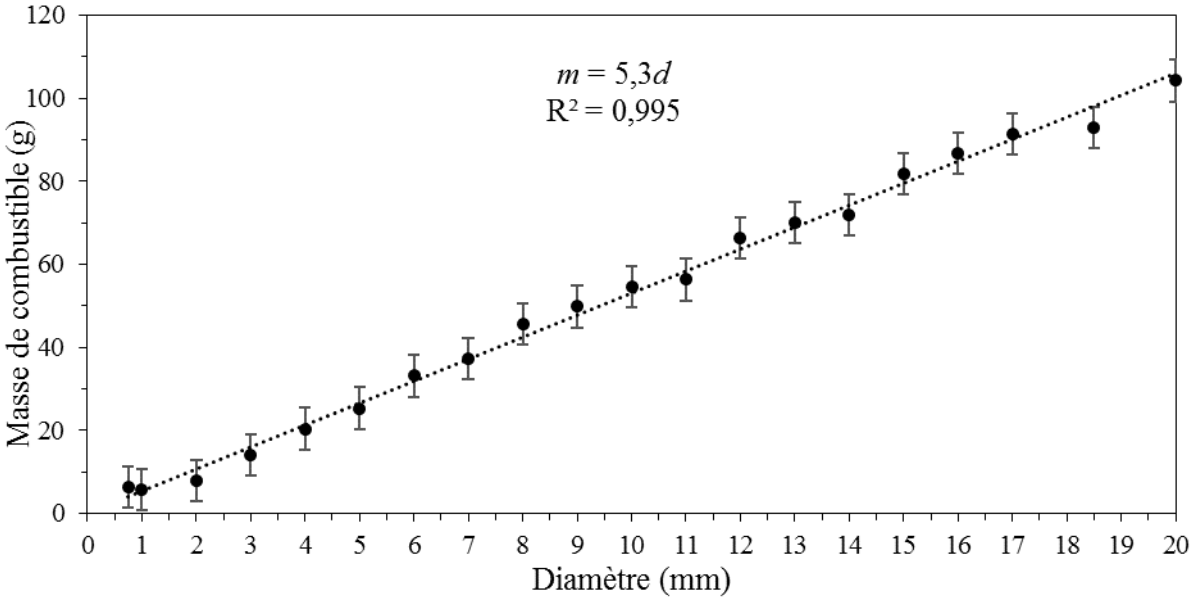



Figure 30 : Masse de combustible en fonction de l'épaisseur caractéristique des échantillons

La variation linéaire de la masse des échantillons avec leur épaisseur caractéristique nous conforte sur la qualité de la préparation des échantillons. En effet, à surface constante la masse des échantillons est donnée par :

$$m = n_p \rho \frac{\pi d^2}{4} L \tag{50}$$

où $n_p$ représente le nombre de particules de ciste, $\rho$ est la masse volumique de ces particules, $d$ et $L$ sont respectivement le diamètre et la longueur des particules de ciste. Ainsi, en notant $S$, la surface moyenne apparente des échantillons, leur masse peut s'écrire

$$m = \rho S \frac{\pi}{4} d \tag{51}$$

avec une masse volumique de 961 kg.m$^{-3}$ pour le ciste, on obtient (en conservant les unités de la Figure 30).

$$m \approx 6d \tag{52}$$

L'étude à l'échelle du cône calorimètre a ensuite été transposée à la Fougère Aigle (*Pteridium aquilinum*), afin de comparer sa combustibilité à celle du ciste pour des mêmes tailles de particules. La fougère a été récolté à deux périodes de l'année en fonction de son état physiologique : verte ou en repos végétatif (marron). Les feuilles de fougère ainsi que ses tiges

de diamètre 5 ± 1 mm ont été préparées puis brûlées au cône calorimètre selon le même protocole que pour le ciste. Les tiges de fougères étant plus flexibles que les branches de ciste, la surface retenue pour ces dernières était de 100 cm², comme pour les feuilles. Les masses de combustibles brûlés étaient de 6 g pour les feuilles de fougère, ce qui correspond à la masse des feuilles de ciste brûlées, et 16 ± 1 g pour les tiges, ce qui correspond à la masse brûlée pour les branches de ciste de 3 mm de diamètre.

Enfin, la dynamique de combustion et la production de fumée ont également été investiguées à l'échelle du LSHR, pour des cistes entiers. Les arbustes ont été soumis à une densité de flux radiatif de 20 kW.m$^{-2}$ au moyen de deux panneaux radiants.

## 3.1. Allumabilité thermique

### 3.1.1. Temps d'ignition

Le temps d'ignition a été déterminé en fonction du diamètre des brindilles et de l'épaisseur des feuilles de ciste. Les échantillons étaient placés sous le cône chauffant et exposés à un flux de 50 kW.m$^{-2}$. Après déshydratation, la dégradation du combustible produit un mélange gazeux composé d'espèces combustibles et non combustibles (Tihay, Santoni, et al. 2009). Lorsque les conditions d'inflammations sont atteintes l'ignition se produit. La Figure 31 présente le temps d'allumage obtenu pour chaque échantillon en fonction de leur épaisseur.

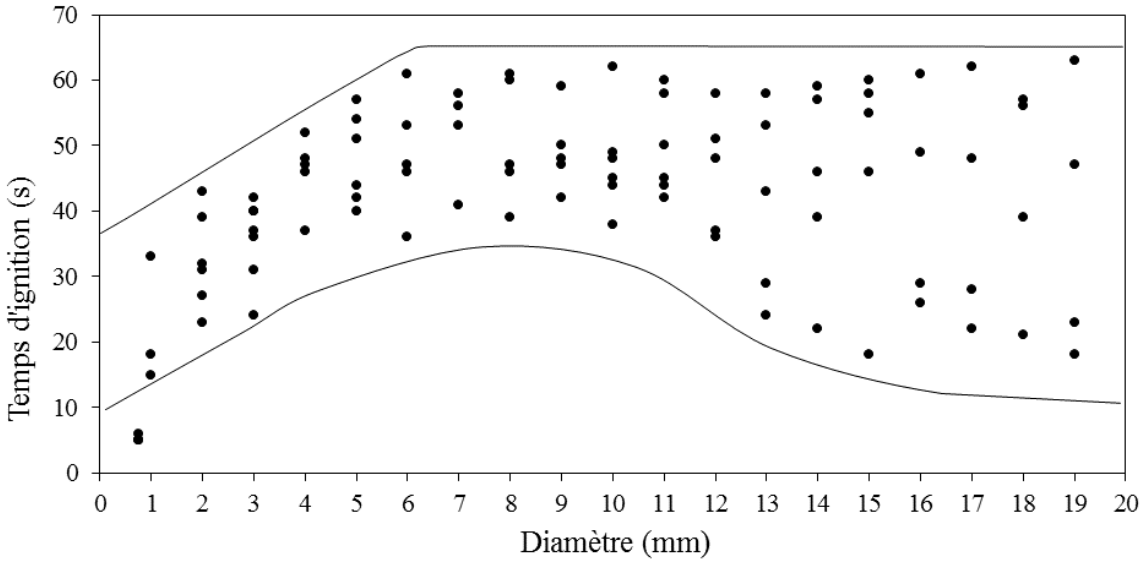



Figure 31 : Temps d'ignition $t_{ig}$ en fonction de l'épaisseur caractéristique des échantillons (épaisseur de feuille et diamètre des brindilles)

Nous observons une variabilité assez importante d'un réplica à l'autre. Ceci peut être dû à plusieurs facteurs, notamment aux conditions ambiantes (température, pression et humidité de l'air), à la disposition des branches dans le panier (permettant une aération plus ou moins bonne), mais également au type d'allumage. Deux types d'allumage ont été observés. Une auto-inflammation des gaz de dégradation, plus ou moins proche de la surface des échantillons (Figure 32 a). Ce type d'allumage est le plus fréquent, observé dans 99 expériences sur 102 réalisées. Et un allumage par rougeoiement (Figure 32 b) c'est-à-dire qu'une des brindilles ou un morceau d'écorce rougeoie sous l'effet de la chaleur, créant une braise incandescente qui enflamme les gaz de dégradation. En revanche, nous n'avons pas observé d'allumage piloté par le biais de l'allumeur piézo-électrique.

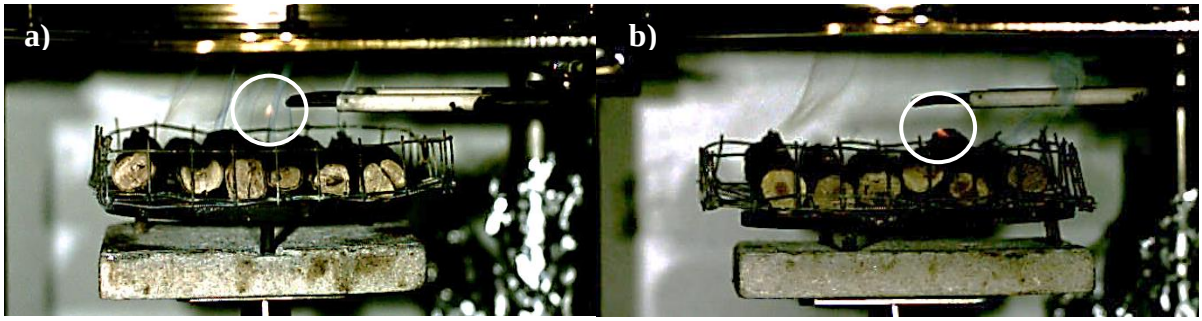



Figure 32 : Images enregistrées en caméra rapide représentant les différents types d'allumage observés a) auto-inflammation des gaz et b) allumage piloté par rougeoiement

La Figure 33 présente la moyenne des temps d'allumage des échantillons de ciste et de fougère en fonction de leur épaisseur caractéristique. Pour le ciste, la courbe du temps d'allumage croît de façon quasi-linéaire pour des brindilles dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 4 mm. Puis elle atteint un palier correspondant à une valeur maximum. Cette asymptote à la courbe se situe aux alentours de 50 secondes. Ces deux comportements sont en accord avec les théories concernant l'allumage des particules thermiquement fines d'une part et thermiquement épaisses d'autre part (Quintiere 2006). En effet, dans le cas de particules thermiquement fines le temps d'allumage est fonction du diamètre :

$$t_{ig} = \frac{\rho c d}{\dot{q}''}\left(T_{ig} - T_a\right) \quad (53)$$

Et dans le cas de particules thermiquement épaisses le temps d'allumage est indépendant du diamètre des particules :

$$t_{ig} = \frac{\pi}{4}\lambda\rho c\left(\frac{T_{ig}-T_a}{\dot{q}''}\right)^2 \quad (54)$$

avec $T_{ig}$ et $T_a$ (K) la température d'allumage et la température ambiante, $d$ (m) le diamètre des particules, $\rho$ (kg.m$^{-3}$) la masse volumique, $c$ (J.kg$^{-1}$.K$^{-1}$) la capacité calorifique massique, $\lambda$ (W.m$^{-1}$.K$^{-1}$) la conductivité thermique et $\dot{q}''$ (W.m$^{-2}$) la densité de flux thermique.

Pour les brindilles dont l'épaisseur est supérieure à 13 mm, deux tendances apparaissent. Nous observons d'une part des temps d'ignition proches de la valeur de l'asymptote qui confirment la théorie sur les particules thermiquement épaisses. Toutefois, nous notons également des valeurs de temps d'ignition proches de celles observées pour les particules les plus fines (1 et 2 mm d'épaisseur). Ceci peut s'expliquer par le comportement de l'écorce des brindilles et des branches, qui se détache parfois sous l'action de la chaleur pour les échantillons de diamètre supérieur à de 13 mm. L'épaisseur de l'écorce varie entre 0,4 à 1 mm pour ces échantillons. Après s'être détachée, elle se dégrade comme les particules les plus fines et provoque alors l'allumage des gaz au raz des échantillons. Ceci explique que pour certaines expériences sur des échantillons d'épaisseurs supérieurs à 13 mm les temps d'allumage soient semblables à ceux observées lors d'expériences sur les échantillons les plus fines.

En ce qui concerne la fougère, les temps d'allumage des feuilles (vertes et au repos végétatif) sont similaires à ceux des feuilles de ciste. En effet, leurs épaisseurs sont voisines (0,75 ± 0,12 mm pour les feuilles de ciste et 0,5 ± 0,1 mm pour les feuilles de fougères) et leur comportement à l'allumage sont donc analogues. En revanche, le temps d'allumage des tiges de fougère vertes (en vert sur la figure) coïncide avec celui des branches de ciste de 1 mm d'épaisseur alors que leur diamètre est plus important (5 mm). On remarque également que le temps d'allumage des tiges de fougères au repos végétatif (en marron sur la figure) est encore plus faible et proche du temps d'allumage des feuilles. Ce comportement est certainement dû à la structure des tiges de fougère (Figure 34) qui sont plus ou moins creuses à l'intérieure selon l'état du végétal, contrairement aux branches de ciste qui sont pleines. Cette géométrie freine la conduction à l'intérieur de l'épaisseur de la tige (l'air interne joue le rôle d'un isolant), ce qui favorise la montée en température de la couche externe et accélère sa dégradation thermique. A l'inverse, la conduction à l'intérieur des branches de ciste va ralentir la montée en température de leur couche externe.

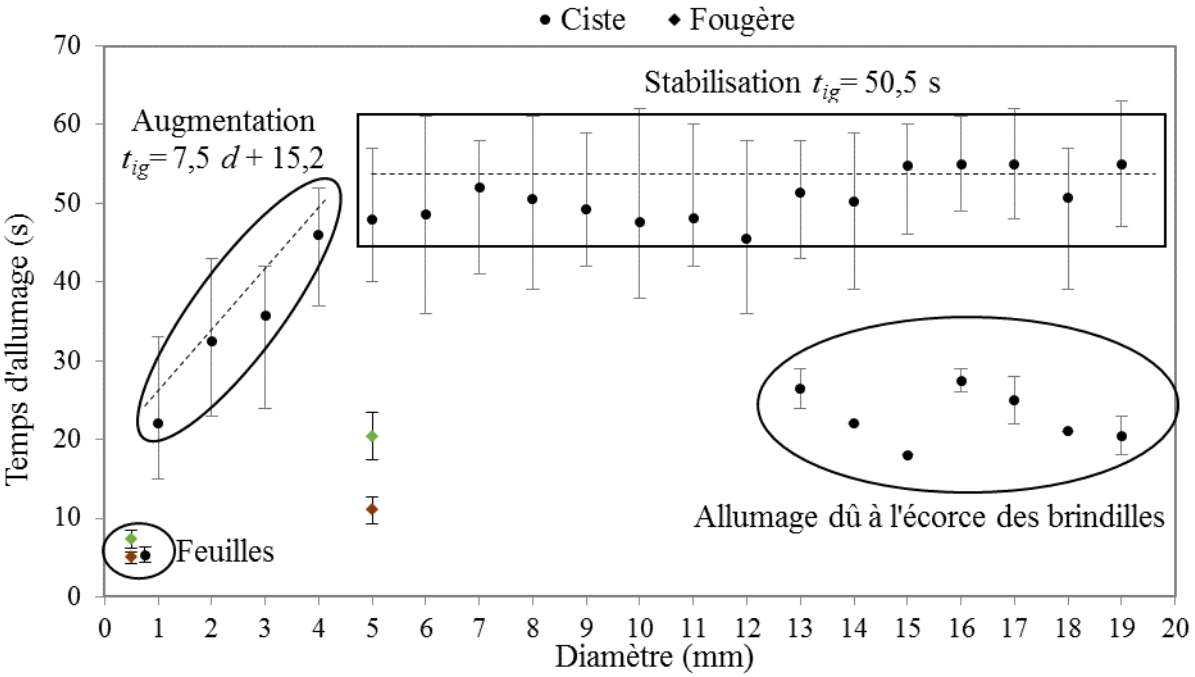



Figure 33 : Temps d'ignition $t_{ig}$ moyen en fonction de l'épaisseur caractéristique des échantillons (les symboles en vert et en marron représentent la fougère verte ou sèche respectivement)

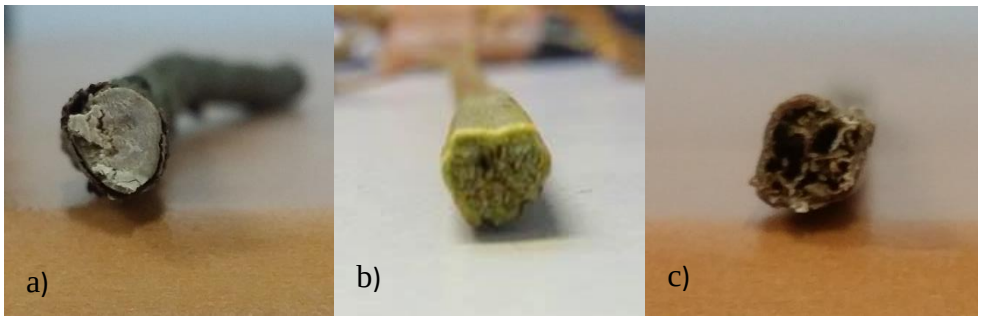



Figure 34 : Photographies des structures des combustibles : a) branche de ciste, b) tige de fougère verte et c) sèche

Au vu de ces résultats, l'hypothèse de considérer les particules d'épaisseur caractéristique inférieure à 6 mm dans les modèles de propagation d'incendies ne semble pas validée pour des densités de flux de 50 kW.m$^{-2}$. En effet, la Figure 33 montre clairement que les particules de diamètre 6 mm ont un temps d'allumage équivalent à celui des particules dont le diamètre est plus important (jusqu'à 20 mm). Il n'y a donc pas de raison de prendre cette épaisseur caractéristique comme limite. Notre étude démontre que pour du combustible mort exposé à une densité de flux radiatif de 50 kW.m$^{-2}$ seules les particules dont l'épaisseur caractéristique est inférieure ou égale à 3 mm ont un temps d'allumage inférieur à 50 secondes.

On peut donc classer ces particules en deux catégories. La première catégorie comprend les feuilles et les brindilles dont le diamètre est inférieur à 4 mm. La seconde catégorie comprend les brindilles et les branches dont le diamètre est supérieur ou égal à 4 mm, pour lesquelles l'écorce n'a pas d'influence sur l'allumage. La transition entre les deux comportements se produit pour des particules d'épaisseur caractéristique égale à 4 mm. Sur 102 expériences réalisées, seules 11 cas d'allumages dus au détachement de l'écorce ont été observés, ce type d'allumage peut donc être négligé pour ce classement.

### 3.1.2. Température d'ignition

Les températures d'allumages du combustible représentent les températures à la surface de ce dernier au moment de l'inflammation. Elles ont été déterminées à partir des mesures fournies par une caméra thermique, pour toutes les épaisseurs caractéristiques des échantillons de ciste. Pour chaque expérience, une surface a été tracée sur les branches afin d'avoir une valeur moyenne de température sur la zone d'allumage (Figure 35). Cette étude n'a pas été menée sur la fougère.

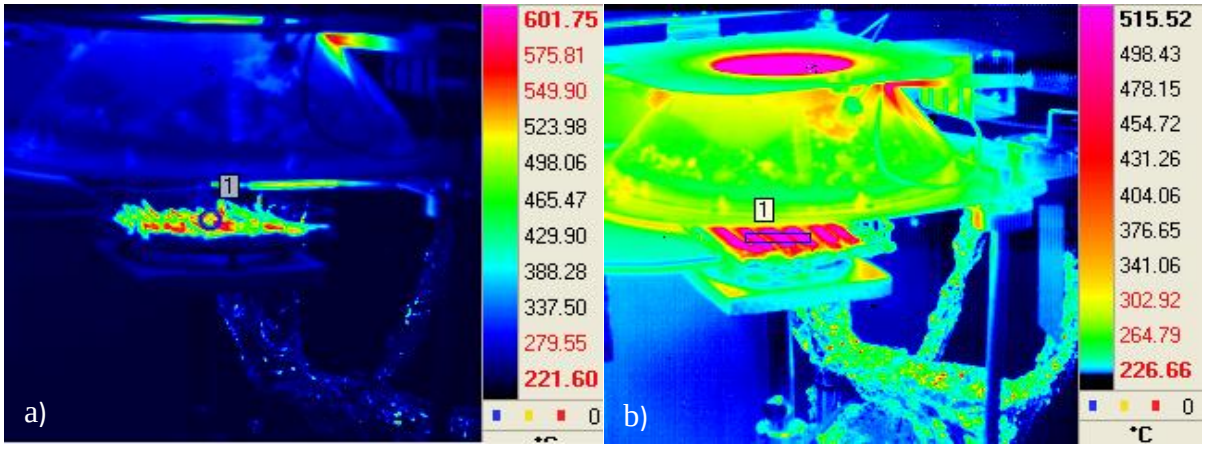



Figure 35 : Images thermiques de l'allumage des brindilles de a) 2 mm et b) 8 mm d'épaisseur

Ces températures fournies par la caméra thermique sont calculées à partir du flux thermique qu'elle reçoit $\phi_{reçu}$ de la manière suivante :

$$\phi_{reçu} = \sigma T_{indiquée}^4 S \qquad (55)$$

avec $\sigma = 5{,}67.10^{-8}$ W.m$^{-2}$.K$^{-4}$ (constante de Stephan Boltzmann), $T_{indiquée}$ la température indiquée par la caméra et $S$ la surface apparente des brindilles.

Or, le flux reçu par la caméra correspond au flux émis par les branches dû à leur température $\phi_{émis}$ mais aussi au flux réfléchi par les brindilles provenant du cône $\phi_{refléchi}$ :

$$\phi_{reçu} = \phi_{émis} + \phi_{refléchi} \quad (56)$$

$$\phi_{émis} = \varepsilon\sigma T_{réelle}^4 S \quad (57)$$

$$\phi_{refléchi} = r\dot{q}'' S \quad (58)$$

avec $r$ la réflectivité des branches, $\dot{q}''$ = 50 kW.m$^{-2}$ la densité de flux radiatif reçu par les branches (via le cône calorimétrique), $\varepsilon$ = 0,94 (émissivité du bois) et $T_{réelle}$ la température réelle de la surface des brindilles.

Comme :

$$r + \tau + a = 1 \quad (59)$$

Avec $\tau$ = 0 (transmittivité du bois) et $a$ l'absorptivité du bois, on a :

$$r = 1 - a \quad (60)$$

D'après la loi de Kirchhoff, l'absorptivité est égale à l'émissivité : $a = \varepsilon$. On a donc :

$$r = 1 - \varepsilon \quad (61)$$

Le flux reçu par la caméra est donc une combinaison des expressions 57 à 62 :

$$\phi_{reçu} = (\varepsilon\sigma T_{réelle}^4 S) + (1 - \varepsilon)\dot{q}'' S = \sigma T_{indiquée}^4 S \quad (62)$$

La température à la surface des branches est alors donnée par :

$$T_{réelle} = \left(\frac{\sigma T_{indiquée}^4 - (1-\varepsilon)\dot{q}''}{\varepsilon\sigma}\right)^{1/4} \quad (63)$$

La température corrigée est donc plus faible que celle donnée par la caméra thermique. L'évolution des températures à la surface du combustible (corrigées et indiquées par la caméra) sont données sur la Figure 36. Après l'ouverture des obturateurs du cône, la température des particules augmente de manière linéaire. Au moment de l'allumage, on observe une augmentation brusque due à l'apparition des flammes. Pour chaque expérience, la température d'allumage correspond à la température mesurée juste avant cette brusque augmentation.

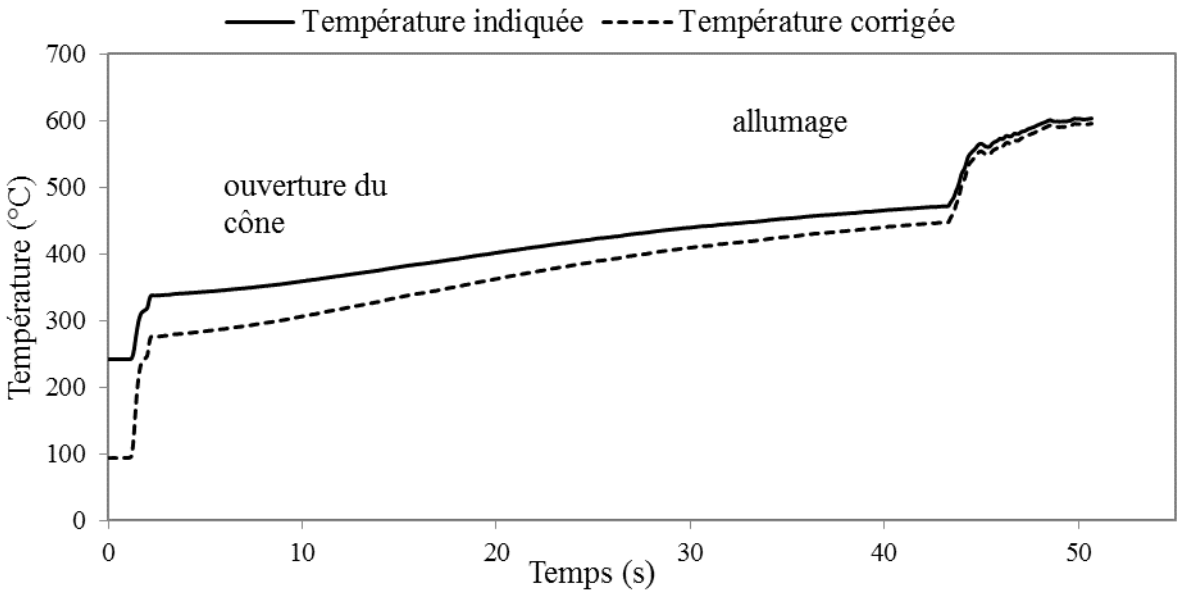



Figure 36 : Evolution de la température pour des brindilles de ciste de 5 mm d'épaisseur

Les Figure 37 et Figure 38 présentent respectivement les températures corrigées d'ignition et les températures moyennes d'ignition du combustible en fonction de l'épaisseur caractéristique des particules. La température d'allumage est visiblement corrélée au temps d'allumage (Figure 33). Les deux courbes présentent la même allure, elles sont d'abord croissantes puis atteignent un palier maximum. Ici l'asymptote se situe aux alentours de 477°C, pour des particules de 4 mm de diamètre. Cela signifie que la température d'ignition est constante et indépendante du diamètre à partir de 4 mm. Ces résultats sont en accord avec ceux de Quintiere qui donne une température d'ignition constante de 500 ± 50° C et indépendante du diamètre pour l'auto-inflammation des particules épaisses (Quintiere 2006). Cependant, la plupart des modèles de propagation d'incendie considèrent une température d'ignition constante pour toutes les tailles de particules ((Koo E. 2005), (Balbi, et al. 2009), (Andrews, Cruz et Rothermel 2013)), y compris pour les particules les plus fines. Or, nous constatons ici que la température d'ignition augmente de 380 à 460° C pour les particules d'épaisseur caractéristique comprise entre 0,75 et 3 mm de diamètre. Comme pour la courbe du temps d'ignition (Figure 33), nous observons également une autre tendance pour certains répliquas d'expériences correspondant à des brindilles de diamètre supérieur à 12 mm. Pour ces répliquas, la température d'ignition est proche de celle obtenue pour des brindilles d'épaisseur comprise entre 1 et 2 mm. Ces températures plus basses sont le résultat d'une inflammation précoce due à l'écorce comme expliquée précédemment. Compte tenu de ces résultats, l'utilisation d'une température d'ignition unique comme critère d'inflammation dans les modèles de propagation

d'incendie ne semble donc pas justifiée puisque celle-ci varie avec l'épaisseur caractéristique des particules.

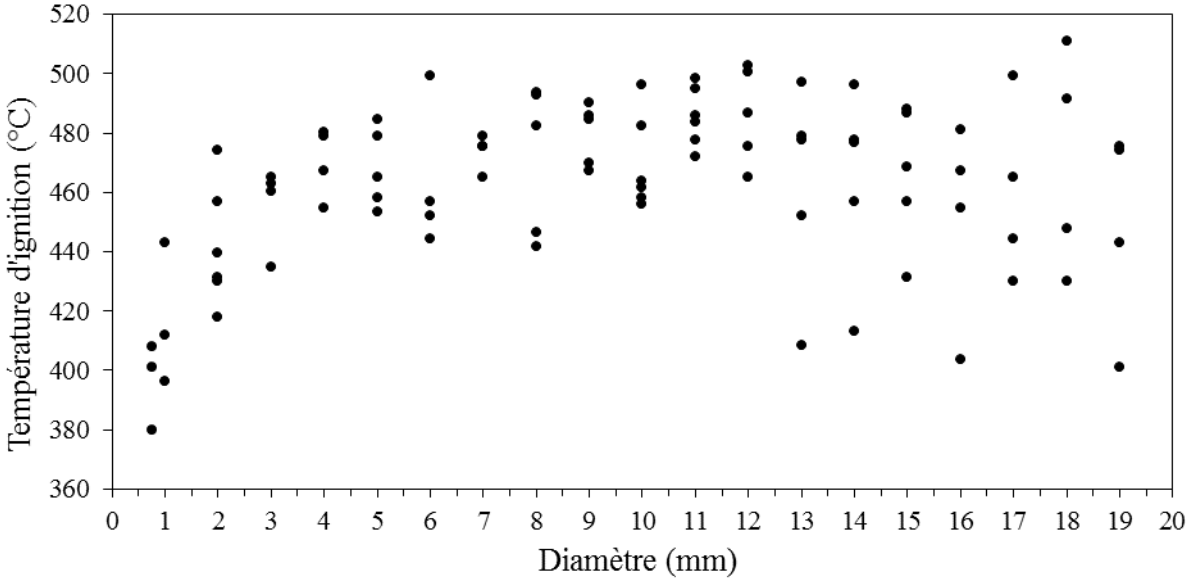



Figure 37 : Température d'ignition en fonction de l'épaisseur caractéristique des échantillons

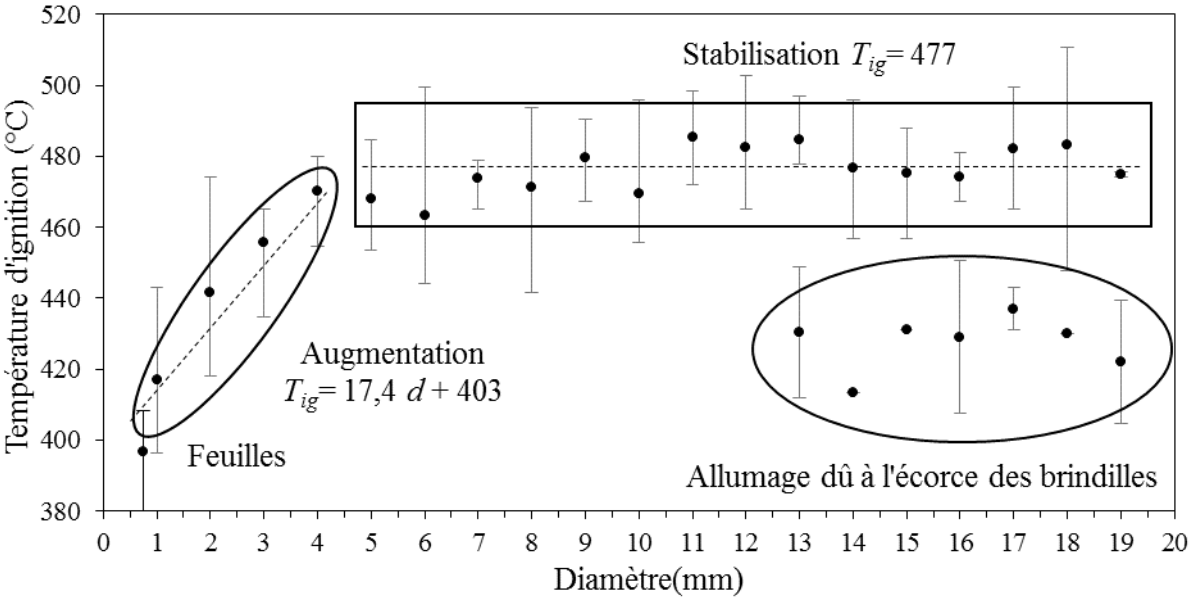



Figure 38 : Température moyenne d'ignition en fonction de l'épaisseur caractéristique des échantillons

D'après les résultats ci-dessus, nous voyons que la température d'ignition (critère associé à l'allumabilité thermique) varie en fonction de caractéristiques, comme l'épaisseur ou la structure interne des végétaux, et ne peut donc pas être considérée un critère universel

d'inflammation utilisable dans les modèles de propagation. Il semble donc nécessaire de définir un nouveau critère d'allumage indépendant de l'épaisseur caractéristique des particules.

## 3.2. Dégradation thermique avant inflammation

La dégradation thermique du végétal avant inflammation a été investiguée pour plusieurs raisons. Elle peut d'une part conduire à déterminer un critère d'inflammation. D'autre part, elle nous renseigne sur la composition chimique des gaz de dégradation émis par le végétal afin de mieux comprendre la combustion en phase gazeuse et les émissions dans les fumées provenant également des imbrulés. Dans cette partie, nous étudierons la perte de masse des particules végétales avant l'allumage au cours du temps ainsi que la composition chimique des produits de dégradation émis durant cette période.

### 3.2.1. Analyse des produits de dégradation et LII du mélange

La composition chimique du mélange émis avant inflammation a été analysée. Dans un premier temps, les analyses ont été effectuées à partir de prélèvements réalisés dans le conduit d'évacuation des fumées du cône calorimètre, où le mélange est dilué et homogène en gaz et en aérosols. La composition chimique moyenne du mélange dans le conduit d'évacuation des fumées a été déterminée entre le temps de début des expériences $t_0$ et le temps d'allumage $t_{ig}$. Elle est présentée en Figure 39. Nous constatons que le mélange émis est majoritairement composé de vapeur d'eau (61,89%), viennent ensuite le dioxyde de carbone (23,70%), les aérosols (10,08%), le monoxyde de carbone (3,88%) et enfin les autres gaz qui ne représentent que 0,45% du mélange. Nous trouvons également des alcanes tels que le méthane (0,054%), le propane (0,146%) et le pentane (0,089%), mais aussi des oxydes d'azotes (0,084%) de l'ammoniac (0,039%) et du formaldéhyde (0,037%). Ces pourcentages sont des valeurs relatives aux seuls composés émis et ne tiennent pas compte de l'air (oxygène et azote) présent dans le conduit.

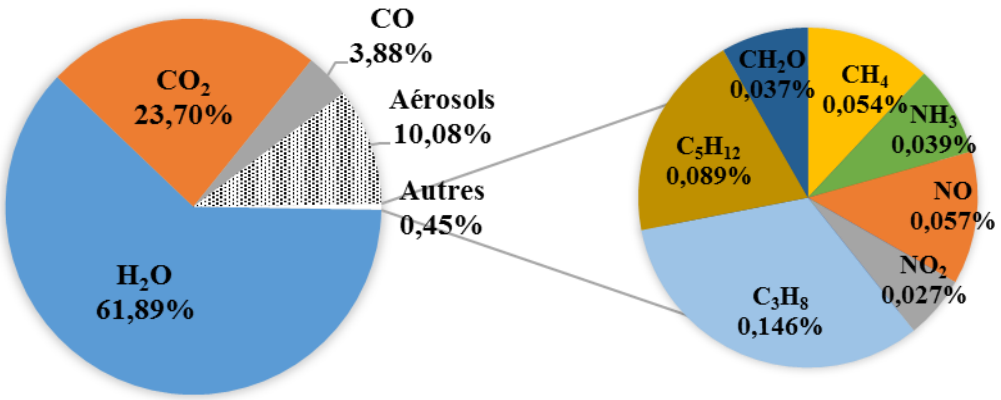



Figure 39 : Composition moyenne des produits de dégradation de $t_0$ à $t_{ig}$ dans le conduit d'extraction du cône calorimètre

La composition du mélange émis à l'instant de l'allumage $t_{ig}$ a également été déterminée. Elle est présentée en Figure 40. Au moment de l'inflammation, la composition du mélange est différente de la composition moyenne de ce dernier sur toute la durée de la phase de pré-ignition. En effet, les taux de monoxyde de carbone, d'aérosols et d'autres composés (le méthane, le propane, le pentane, les oxydes d'azotes, l'ammoniac et le formaldéhyde) restent relativement stables (3,56%, 8,82 % et 0,14 % respectivement), tandis que les proportions de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau varient notablement avec un taux de $CO_2$ de 59,42% contre 23,70% sur l'ensemble de la phase de dégradation pré-ignition et un taux de $H_2O$ de 28,06% contre 61,89% sur l'ensemble de la phase. Si la phase de pré-ignition libère une quantité importante d'eau dans son ensemble, lorsque l'inflammation survient cette dernière représente moins d'un tiers du mélange. A cet instant, l'essentiel de l'eau contenu dans les particules a été vaporisé et la dégradation des constituants du bois (cellulose, hémicellulose et lignine) est la seule source d'émission. Les principaux produits combustibles sont le monoxyde de carbone et les aérosols. Toutefois, il ne faut pas sous-estimer l'importance des autres gaz minoritaires, bien que présents en faible quantité devant les quatre principaux constituants du mélange (dioxyde de carbone, eau, aérosols et monoxyde de carbone), car ils peuvent abaisser la limite d'inflammabilité du mélange et avoir un rôle sur son inflammabilité. Là encore, les proportions données sont relatives aux composés émis et ne tiennent pas compte de l'air (oxygène et azote) présent dans le conduit.

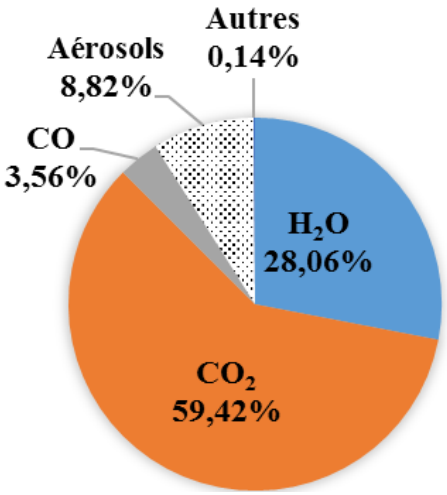



Figure 40 : Composition du mélange à $t_{ig}$ dans le conduit d'extraction du cône calorimètre

Dans un second temps, les analyses ont été réalisées à partir de prélèvements de fumées effectuées au ras du lit de combustible, où le mélange est plus concentré, afin d'identifier le maximum de composés présents. La Figure 41 présente la composition chimique du mélange obtenue à l'instant de l'allumage. Nous constatons la présence de nombreuses espèces chimiques non détectées lors de l'analyse du mélange dans le conduit d'évacuation. Cela est dû à la dilution du mélange dans le conduit, où les gaz minoritaires ne sont pas détectés par l'IRTF car nous sommes situés en deçà des limites de détection de l'appareil de mesure. Lors des prélèvements au ras du lit de combustible, le mélange gazeux n'est pas dilué, ce qui permet la détection des espèces chimiques minoritaires. Si ce prélèvement nous renseigne sur la diversité des composés émis, il ne fournit pas les proportions des produits de dégradation émis en tout point au-dessus du panier de combustible. En effet, il est réalisé de manière ponctuelle en un endroit donné du mélange non homogénéisé (et faiblement dilué), contrairement au mélange prélevé dans le conduit. De plus, nous ne disposons pas de moyens expérimentaux nous permettant de quantifier directement la proportion des aérosols dans le mélange au ras des brindilles. La fraction molaire des aérosols $X_a^*$ dans ce mélange a alors été calculée à partir de la quantité d'aérosols $m_a$ estimée dans le conduit d'extraction. D'après l'équation (11) (chapitre 1) nous savons que :

$$m_a = m_b \, FE_a \tag{64}$$

$$m_{CO} = m_b \, FE_{CO} \tag{65}$$

avec $m_a$ et $m_{CO}$, respectivement la masse des aérosols et du CO et $FE_a$ et $F_{CO}$ les facteurs d'émission associés. On peut alors écrire :

$$m_a = m_{CO} \, \frac{FE_a}{FE_{CO}} \tag{66}$$

Le nombre de moles d'aérosols $n_a$ est donc donné par :

$$n_a = \frac{M_{CO}}{M_a} \frac{FE_a}{FE_{CO}} n_{CO} \quad (67)$$

Nous pouvons encore écrire cette relation sous la forme :

$$n_a = f_{CO}\, n_{CO} \quad (68)$$

avec $f_{CO} = \frac{M_{CO}}{M_a} \frac{FE_a}{FE_{CO}}$

La fraction molaire du CO est donnée par :

$$X_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_T^{FTIR}} \quad (69)$$

où $n_T^{FTIR}$ est le nombre totale de moles dans le mélange analysé par le FTIR (c'est-à-dire sans les goudrons). En définissant $X_{CO}^*$ par :

$$X_{CO}^* = \frac{n_{CO}}{n_T} \quad (70)$$

avec $n_T = n_T^{FTIR} + n_a$, nous obtenons d'après les relations (70) et (71) :

$$X_{CO}^* = \frac{X_{CO}}{1+f_{CO}X_{CO}} \quad (71)$$

et

$$X_a^* = \frac{n_a}{n_T} = f_{CO}X_{CO}^* \quad (72)$$

Au ras des branches, nous retrouvons la vapeur d'eau (24,35%) dans des proportions similaires à celles observées dans le conduit à $t_{ig}$, le dioxyde de carbone (39,57%), dont le taux a diminué au profit du monoxyde de carbone (13,10%) et des aérosols (16,64%). La différence observée entre la quantité de CO et d'aérosols dans le conduit et au ras du lit est due à l'emplacement du prélèvement. En effet, le prélèvement est effectué au centre du panier, ce qui correspond d'une part au point où la densité de flux rayonné est la plus importante (Wilson, Dlugogorski et Kennedy 2003) et donc où la dégradation est la plus avancée, et d'autre part à l'endroit où le mélange avec l'air est le plus riche. Nous retrouvons également tous les autres composés minoritaires dans des proportions plus importantes : le méthane (2,65%), le propane (0,09%), le pentane (0,04%), les oxydes d'azotes (0,08%), l'ammoniac (0,04%), et le formaldéhyde (0,25%). A ces composés viennent s'ajouter des composés aliphatiques (l'éthane (0,02%), l'éthène (0,66%), le propène (0,07%), le butadiène (0,21%), l'isobutylène (0,04%) et l'acétylène (0,61%)), du benzène (0,04%), des aldéhydes (acétaldéhyde (0,31%) et acroléine (0,08%)), du dioxyde de souffre (0,70%) et de l'acide cyanhydrique (0,21%). Tous ces composés, qui étaient largement minoritaires dans le mélange à l'intérieur du conduit (0,14%), représentent 6,35% du mélange gazeux émis au ras du lit. Ils peuvent ainsi participer à

l'inflammabilité du mélange. Il convient de rappeler que, les valeurs présentées sont relatives aux seuls composés émis et ne tiennent pas compte de l'air (oxygène et azote) présent, dans un souci de comparaison avec les valeurs présentées pour le mélange à l'intérieur du conduit.

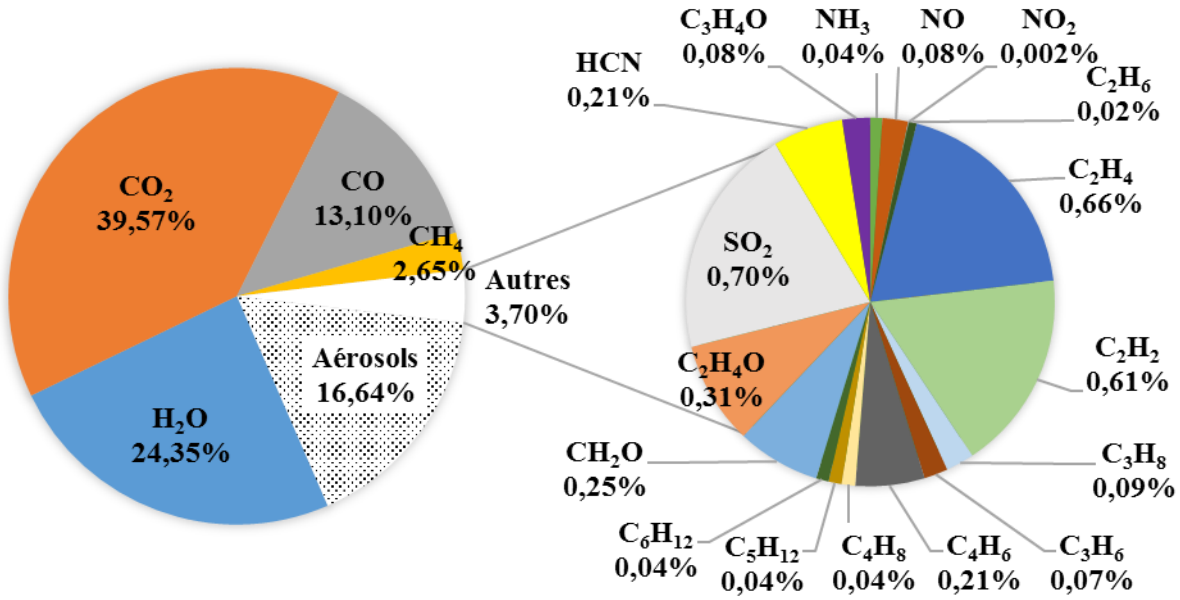



Figure 41 : Composition du mélange gazeux à $t_{ig}$ au ras du lit de brindilles

Les aérosols ont également été prélevés sur filtres au moyen d'une pompe et leur composition chimique a été déterminée. Le mélange des goudrons étant complexe, les composés ont dans un premier temps été séparés en plusieurs fractions chimiques par chromatographie flash en fonction de leur polarité. Les fractions ainsi obtenues ont été analysées en DTA-CPG-DIF/SM. La méthodologie a été détaillées dans le chapitre 2. La Figure 42 présente la composition des goudrons en fonction des différentes familles chimiques identifiées pour le ciste et la fougère. Au total, 70 composés ont été identifiés, ce qui représente 70% du mélange de goudrons pour les aérosols issus du Ciste et 47% pour ceux provenant de la fougère. La liste des constituants est disponible en Annexe 1. Comme nous pouvons le constater, les goudrons sont majoritairement composés de sucres, à 69% pour le ciste et 58,84% pour la fougère. Le lévoglucosane est le plus abondant, il représente 44% des goudrons issus de la dégradation du ciste et 44,34% pour la fougère. Williams et Besler (1996) ont montré que pour une température comprise entre 300 et 360 °C, la cellulose est majoritairement dégradée en lévoglucosane (numéro **65**) et que d'autres produits issus de cette dégradation peuvent être émis en furane et dérivés furaniques. Seul le 2,3-dihydro-benzofurane (numéro **52**) a été identifié dans notre cas. Cela peut s'expliquer par le fait que ces derniers ont un point

d'ébullition bas et ont pu être volatilisés durant le traitement des aérosols, notamment lors de l'évaporation du solvant. Le furane et ses dérivés sont également des produits de dégradation de l'hémicellulose (Fengel et Wegener 1984). Selon, Williams et Besler (1996) le lévoglucosane peut lui-même être dégradé en phénol, mais ce dernier ainsi que ces dérivés peuvent également être issus de la dégradation de la lignine. Ainsi, nous observons des produits tels que des dérivés du guaiacol et de l'eugénol (composé **37** et **41**-**47**) issus de la dégradation de la lignine. Fengel et Wegener (1984) indiquent que ces composés sont issus de la dégradation de la lignine lorsque la température de dégradation est supérieure à 280°C. Nous trouvons également quelques COVNM lourd comme les alcanes, représentant 11,77% et 14,33% du mélange, ainsi que du benzène (et ses dérivés) et des phénols, qui représentent chacun environ 7% pour le ciste et 9% pour la fougère. Nous notons également la présence de HAP, qui représentent 4,55% et 5,5% du mélange respectivement pour le ciste et la fougère. Les autres composés représentent 0,79% du mélange pour le ciste et 3,15% pour la fougère, dont 1% de composés azotés et 0,4% de composés soufrés, absents dans les goudrons émis par le ciste. Cela, s'explique notamment par le fait que l'analyse élémentaire de la fougère présente une forte proportion en élément Azote et Soufre (cf. chapitre 2) contrairement au ciste.

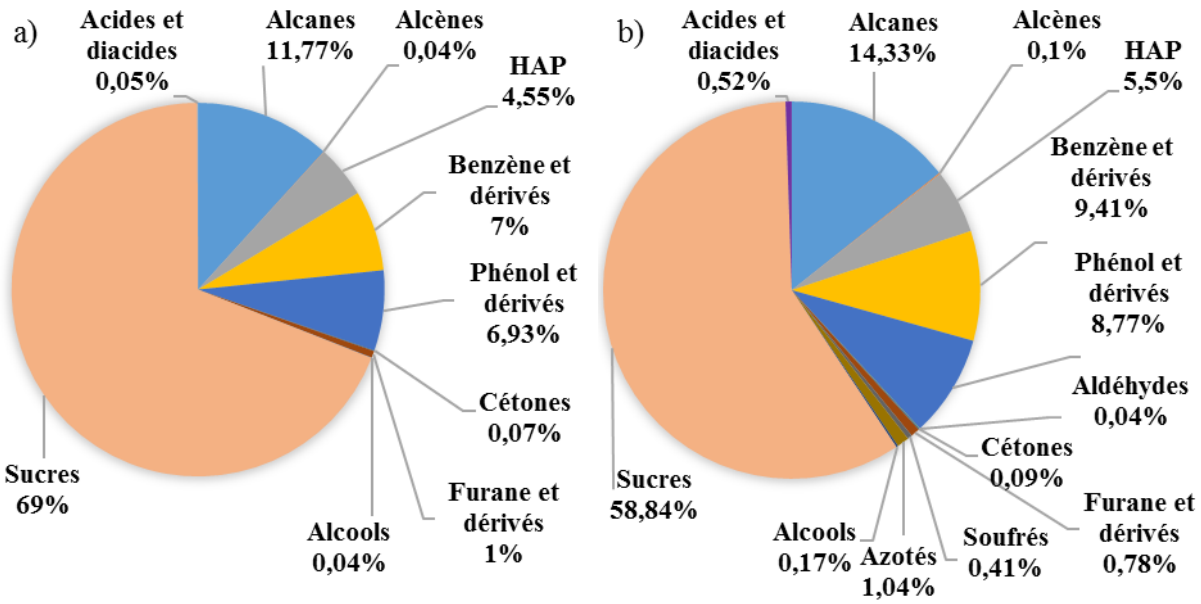



Figure 42 : Composition des goudrons émis par a) le ciste et b) la fougère en fonction des différentes familles chimiques présentes

Ces résultats montrent la complexité d'un mélange issu de la dégradation de végétaux, qui comprend des gaz inertes, des gaz et COV combustibles et des aérosols (goudrons) en

quantité non négligeable. Nous avons pu identifier la grande majorité des composés qui sont émis devant un front de flamme et qui se retrouvent dans les fumées d'un incendie. La proportion des composés dans le mélange prélevé au-dessus des échantillons de végétaux varie en fonction de la zone de prélèvement à la fois en raison de l'inhomogénéité de la densité du flux radiatif impactant le combustible mais également en fonction de l'entrainement d'air au-dessus du panier qui va diluer le mélange. Toutefois, ces résultats nous permettent de proposer un calcul pour la limite inférieur d'inflammabilité de ce mélange, qui reste relatif à la position des prélèvements réalisés. A partir des résultats obtenus sur la composition du mélange avant inflammation au ras du lit, les limites d'inflammabilité du mélange ont été calculées d'après la loi de Le Châtelier :

$$L = \frac{100}{\sum_i \frac{P_i}{N_i}} \tag{73}$$

avec $L$ la limite inférieure ou supérieure d'inflammabilité du mélange en %, $P$ les proportions en % des composés du mélange, sans air ni gaz inerte, de telle sorte que $\sum_i \mathrm{P_i} = 100$ et $N_i$ leurs limites respectives inférieures ou supérieures d'inflammabilité.

Les limites d'inflammabilité dépendent également de la température du mélange (Drysdale 1998), (Mathis 2016). Nous l'avons assimilée à la température de surface des échantillons, comprise entre 400°C pour les feuilles et les brindilles de 2 mm et 477°C en moyenne pour les échantillons d'épaisseur caractéristique supérieure ou égale à 4 mm de diamètre. Les limites inférieures et supérieures d'inflammabilité du mélange au ras du lit de combustible ont été calculées en prenant en compte les gaz et COV combustibles (monoxyde de carbone, méthane, ammoniac, hydrocarbures (éthane, propane, pentane, éthène, propène, butadiène, isobutylène, acétylène), benzène, aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine), acide cyanhydrique) ainsi que les goudrons (assimilés au lévoglucosane). Après avoir recalculé les fractions molaires de chacun des composés du mélange d'après les relation (64) à (72), nous avons calculé la LII et la LSI du nouveau mélange incluant les aérosols sous forme vapeur. Nous obtenons une LII moyenne de 2,35% et une LSI moyenne de 38,74% pour le mélange identifié d'après l'équation (73). La concentration moyenne du mélange combustible au ras du lit est de 36%, ce mélange est donc inflammable.

Tableau 8 : Limites d'inflammabilité et concentration du mélange combustible au ras du lit

| **Composés** | **LII (%)** | | **LSI (%)** | |
|---|---|---|---|---|
| | T = 400°C | T = 477°C | T = 400°C | T = 477°C |
| Goudrons | 1,20 | 1,10 | 23,88 | 24,92 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| CO | 8,84 | 8,09 | 93,98 | 98,08 |
| $CH_4$ | 3,54 | 3,24 | 19,05 | 19,88 |
| $NH_3$ | 10,61 | 9,71 | 35,56 | 37,11 |
| $C_2H_6$ (Ethane) | 2,12 | 1,94 | 15,88 | 16,57 |
| $C_2H_4$ (Ethène) | 1,91 | 1,75 | 45,72 | 47,72 |
| $C_2H_2$ (Acétylène) | 1,77 | 1,62 | 100 | 100 |
| $C_3H_8$ (Propane) | 1,56 | 1,42 | 12,7 | 13,25 |
| $C_3H_6$ (Propène) | 1,42 | 1,29 | 14,10 | 14,71 |
| $C_4H_6$ (Butadiène) | 1,42 | 1,29 | 15,24 | 15,91 |
| $C_4H_8$ (Isobutylène) | 1,27 | 1,17 | 12,19 | 12,72 |
| $C_5H_{12}$ (Pentane) | 1,06 | 0,97 | 9,91 | 10,34 |
| $C_6H_{12}$ (Benzène) | 0,92 | 0,84 | 10,03 | 10,47 |
| $CH_2O$ (Formaldéhyde) | 4,95 | 4,53 | 92,71 | 96,76 |
| $C_2H_4O$ (Acétaldéhyde) | 2,83 | 2,59 | 76,2 | 79,53 |
| HCN (A. Cyanhydrique) | 4,25 | 3,88 | 52,07 | 54,34 |
| $C_3H_4O$ (Acroléine) | 1,98 | 1,81 | 39,37 | 41,09 |
| **Mélange** | **2,35 ± 0,6** | | **38,74 ± 7,9** | |

### 3.2.2. Débit massique

Le débit massique a été déterminé pour chaque expérience à partir de la dérivée de la perte de masse $m$ enregistrée par la cellule de pesée au cours du temps (Figure 43). Les débits massiques (ou MLR « *mass loss rate* ») ont ensuite été utilisés pour conforter nos analyses chimiques avant l'allumage. En effet, nous avons comparé pour plusieurs expériences la valeur du MLR à la somme des débits massiques des produits de dégradation *i* (gaz et aérosols), $\sum_i \dot{m}_i$ identifiés et quantifiés dans le conduit à $t_{ig}$.

*Perte de masse*

La Figure 43 décrit l'évolution de la perte de masse au cours du temps, pour différentes épaisseurs caractéristiques de particules. Dans un souci de lisibilité, nous n'avons pas présenté toutes les tailles de particules. Afin de comparer les résultats obtenus pour les différentes épaisseurs, nous avons choisi d'adimensionner les pertes de masse par la masse initiale de combustible. Pour l'ensemble des diamètres, nous observons le même comportement. Tout d'abord, une faible perte de masse a lieu jusqu'à l'allumage qui correspond à l'émission de l'eau (sous forme vapeur), des extractibles et des produits de dégradation. Après l'allumage, la perte de masse augmente. Sous l'effet conjugué de la flamme et du panneau radiant, la

dégradation du combustible est alors plus intense. Nous notons que la vitesse de perte de masse des particules les plus fines est plus importante que celle des particules épaisses (pente des courbes plus raide sur la Figure 43). Après l'extinction de la flamme la perte de masse diminue fortement, ce qui correspond à la combustion des résidus charbonneux.

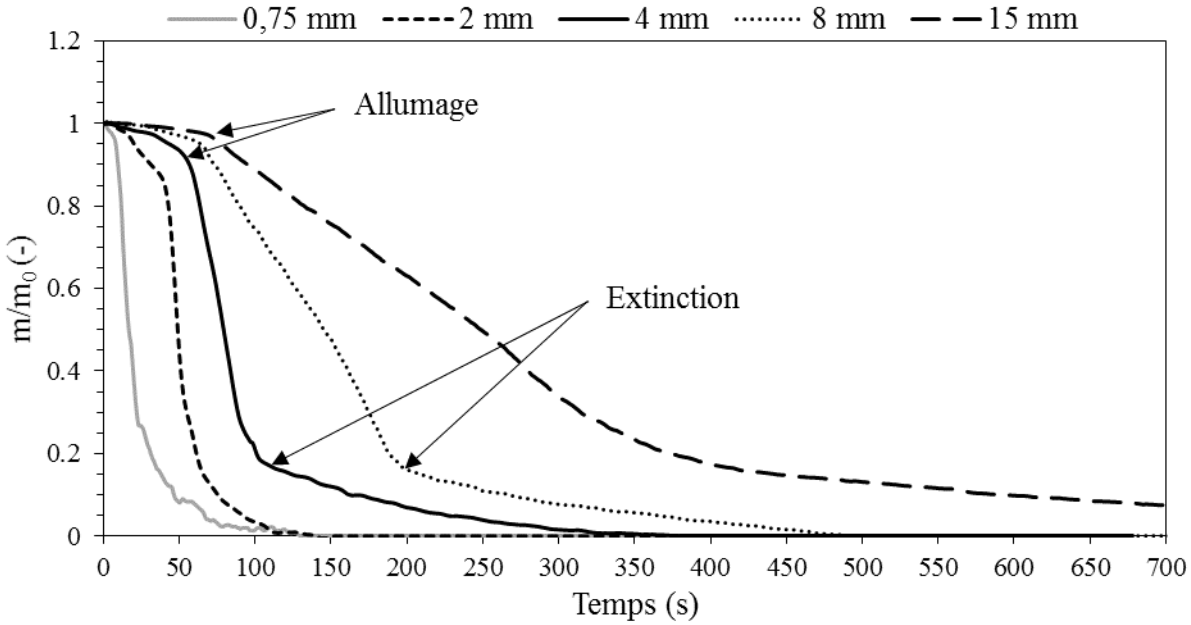



Figure 43 : Courbes de perte de masse en fonction du temps pour différentes épaisseurs caractéristiques des échantillons

*Débit massique à l'allumage*

La comparaison des débits massiques obtenus avec la cellule de pesée et à partir de l'analyse chimique des produits de dégradation à $t_{ig}$ permet de nous assurer de la cohérence des résultats provenant de nos différents dispositifs de mesure. Le Tableau 9 présente ces résultats. Les valeurs moyennes obtenues pour la somme des débits massiques des produits de dégradation et pour le MLR à $t_{ig}$ sont assez similaires avec des valeurs moyennes de $5{,}28\times10^{-2} \pm 0{,}86\times10^{-2}$ et $4{,}85\times10^{-2} \pm 0{,}68\times10^{-2}$ g.s$^{-1}$ respectivement, traduisant une cohérence dans les résultats. Nous constatons un accord global satisfaisant avec une erreur relative moyenne de 6,08%. Ce résultat est d'autant plus remarquable qu'il est difficile de déterminer avec précision le débit massique à un instant donné (en l'occurrence à $t_{ig}$), du fait des faibles valeurs des masses des particules les plus fines. Afin de compléter cette comparaison, le Tableau 9 rapporte également la comparaison entre les variations de masse enregistrées par la cellule de pesée durant la phase de pré-allumage et la perte de masse calculé par l'intégration des débits

massiques des composés identifiés dans les fumées. Dans ce cas, l'erreur relative moyenne sur ces mesures est de 3,35%.

Tableau 9 : Débits massiques à l'allumage et perte de masse avant l'allumage pour différentes épaisseurs caractéristiques des particules

| Epaisseurs (mm) | À $t_{ig}$ | | De $t_0$ à $t_{ig}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | $\sum_i \dot{m}_i$(g.s$^{-1}$) | MLR (g.s$^{-1}$) | $\int_0^{t_{ig}} \sum_i \dot{m}_i \, dt$ (g) | $\Delta m$ (g) |
| 0,75 | 4,28E-02 | 3,52E-02 | 1,93E-01 | 1,91E-01 |
| 2 | 5,68E-02 | 4,72E-02 | 1,09E+00 | 6,82E-01 |
| 4 | 5,57E-02 | 5,42E-02 | 1,42E+00 | 1,55E+00 |
| 8 | 5,09E-02 | 5,10E-02 | 1,75E+00 | 2,09E+00 |
| 15 | 5,66E-02 | 4,95E-02 | 3,00E+00 | 2,36E+00 |

*Débit massique surfacique à l'allumage*

Le débit massique surfacique moyen à l'allumage est représenté sur la Figure 44. Il pourrait s'avérer être un critère d'inflammation intéressant pour les modèles de propagation d'incendie. Dans ce cas l'ignition est supposée se produire lorsque le débit massique des produits de dégradation par unité de surface du combustible solide est suffisant pour initier la flamme. Le débit massique surfacique a été calculé à partir du débit massique (MLR) au temps $t_{ig}$, divisé par la surface apparente de combustible exposée au flux. Cette surface a été calculée grâce au logiciel ®Matlab par traitement d'image à partir de la photographie de chaque panier de combustible avant l'expérience. Nous constatons que pour l'ensemble des échantillons, le débit massique surfacique moyen au moment de l'allumage est quasi-constant avec une valeur moyenne de 5,3 ± 1,1 g.m$^{-2}$.s$^{-1}$, ce qui est cohérent avec les valeurs données par Quintiere (2006) pour le bois. Il s'agit donc d'un critère d'inflammation très intéressant puisqu'il ne dépend pas de l'épaisseur des échantillons brûlés. De plus, il pourrait être peu dépendant du type de végétation, puisque les valeurs sont similaires pour le ciste et la fougère.

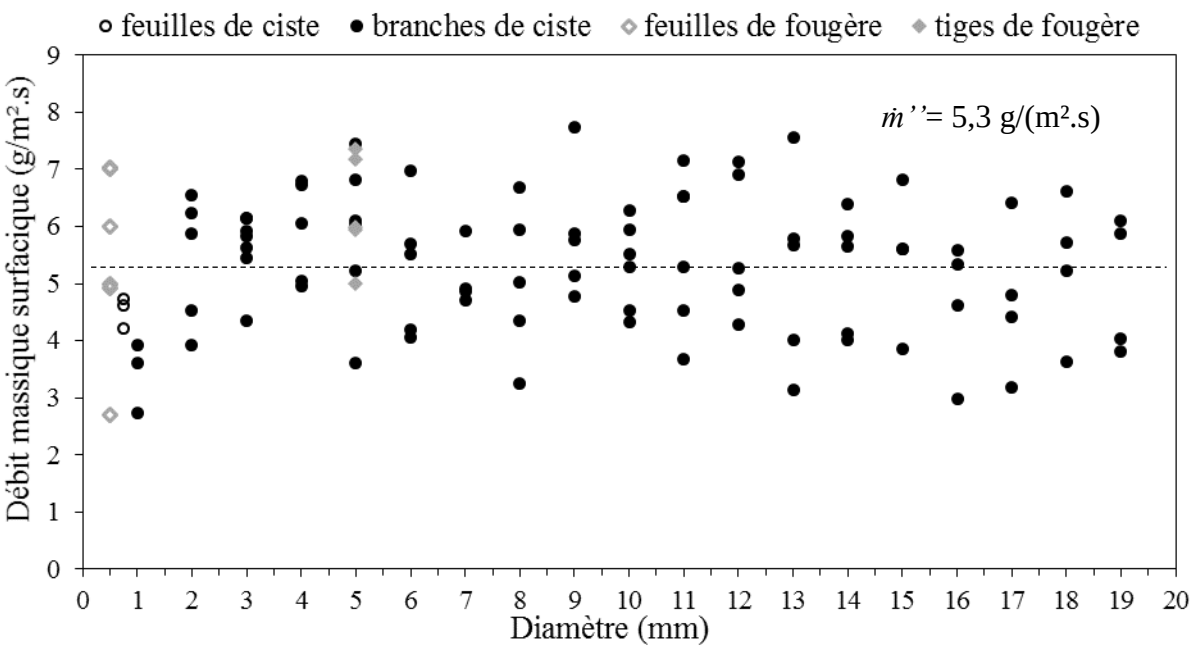



Figure 44 : Débit massique surfacique à l'allumage en fonction de l'épaisseur caractéristique des échantillons de ciste et de fougères

## 3.3. Dynamique de combustion

La dynamique de combustion (ou combustibilité) est représentative de la réaction du feu des végétaux. Elle traduit le potentiel du combustible en tant qu'aliment du feu. Nous l'avons étudié à deux échelles : l'échelle du cône calorimètre et l'échelle du LSHR.

### 3.3.1. Etude de la dynamique de combustion à l'échelle du cône calorimètre

L'énergie dégagée par la combustion des échantillons de ciste est représentée sur la Figure 45. Nous constatons qu'elle croît linéairement avec le diamètre des échantillons, suivant une l'équation:

$$THR = 91{,}17d \qquad (74)$$

Ce comportement était prévisible puisque la masse des échantillons croit linéairement avec l'épaisseur caractéristique des particules (Figure 30). L'efficacité de la combustion calculée pour ces expériences (cf. ci-après) montre que l'énergie produite est quasiment égale à l'énergie maximum que peut dégager la combustion dans des conditions stœchiométriques. Ceci est dû aux conditions de brûlage avec le cône calorimètre. En effet, le combustible est disposé dans un panier aéré à plus de 99%, ce qui permet un apport optimal en comburant et donc une

combustion très efficace. L'énergie dégagée par la combustion des feuilles de fougère est similaire à celle dégagée par la combustion des feuilles et des branches de 1 mm de ciste. L'énergie dégagée par la combustion des tiges de fougère de 5 mm de diamètre présente des valeurs comparables à celle dégagée par les branches de ciste de 3 mm de diamètre.

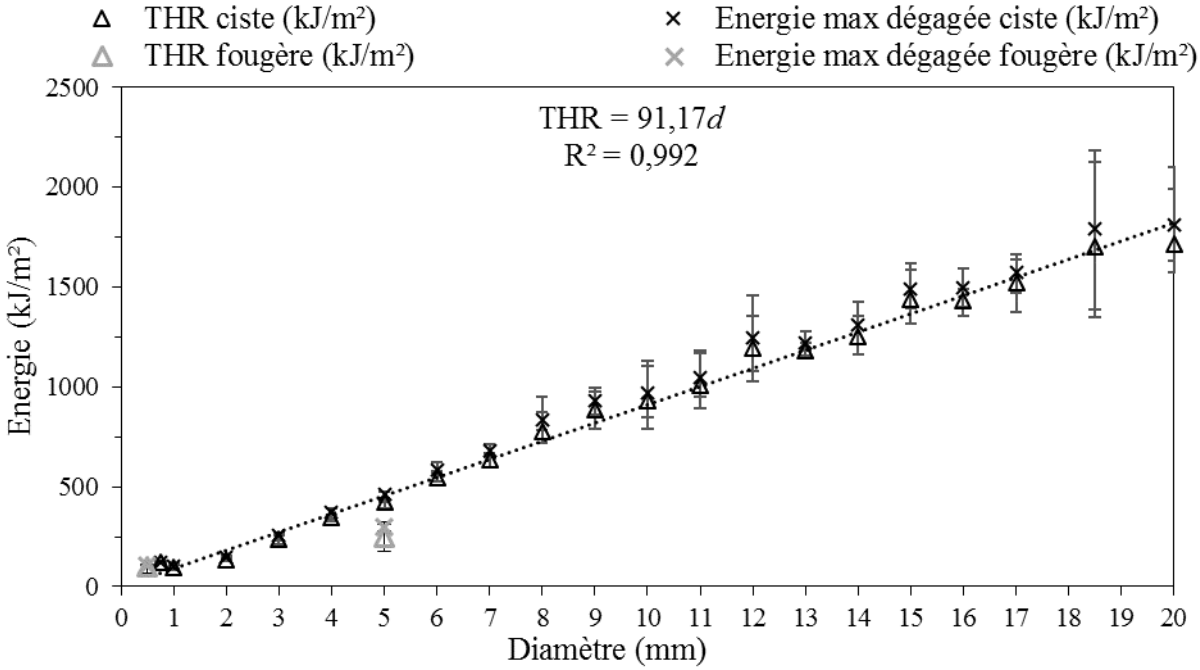



Figure 45 : Energie dégagée par la combustion en fonction de l'épaisseur caractéristique des échantillons de ciste et de fougère

L'efficacité moyenne de la combustion, $\chi$ est présentée sur la Figure 46 pour l'ensemble des expériences. Nous constatons qu'elle est quasi-constante pour le ciste et pour la fougère en repos végétatif, avec une valeur $\chi_{moy} \approx 95\%$. La combustion des feuilles de ciste est particulièrement efficace ($\chi > 98\%$), Cela peut être dû à plusieurs facteurs, la rapidité d'allumage ($t_{ig} \approx 5$ s, contre plus de 20 s pour les brindilles de 1 mm, Figure 32) qui limite les imbrulés liés au préchauffage, ou encore l'arrangement du lit de feuille qui offre une aération supérieure à celles des lits de brindilles.

Nous constatons également que la combustion des feuilles et des tiges de fougères vertes (en vert) est moins efficace que celle des mêmes particules prises au repos végétatif (en marron). Ce résultat corrobore l'hypothèse avancée sur l'efficacité de la combustion qui serait accrue par un temps d'allumage court. En effet, nous avions vu (cf. Figure 33) que le temps d'allumage des tiges de fougères au repos végétatif est plus faible que celui des tiges vertes. De plus, comme le montre la Figure 34, la structure de la fougère évolue en fonction de son cycle physiologique.

Il en va de même pour sa composition comme le révèle le PCI de ces particules, qui est de 18045 $kJ.kg^{-1}$ pour la fougère verte et de 18853 $kJ.kg^{-1}$ pour la fougère au repos végétatif. Ces modifications induisent une meilleure combustibilité des végétaux au repos végétatif.

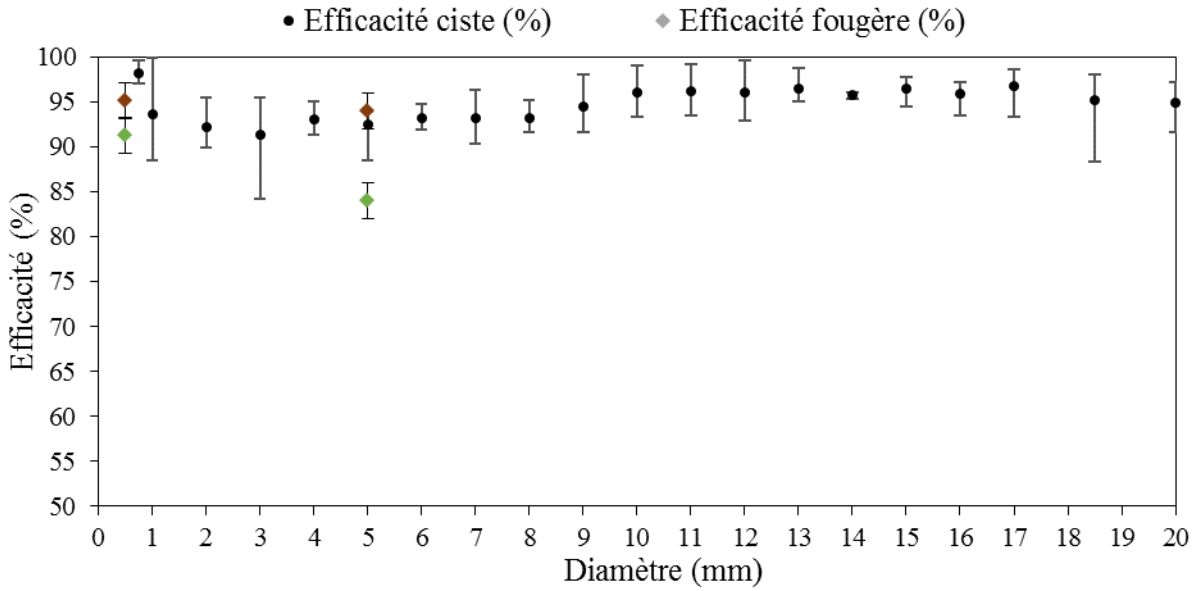



Figure 46 : Efficacité de combustion en fonction de l'épaisseur caractéristique des échantillons

La Figure 47 présente les courbes d'évolution de la puissance de combustion ou HRR (*Heat release rate*, exprimé ici en $kW.m^{-2}$) pour les échantillons de ciste de différentes épaisseurs caractéristiques en fonction du temps. Elle met en évidence plusieurs points concernant la puissance calorifique de la combustion. Les courbes sont décalées dans le temps à cause des différents temps d'allumage des échantillons selon leur épaisseur (Figure 33). Conformément aux résultats obtenus dans l'étude de l'allumage, les courbes de HRR des brindilles d'épaisseur supérieure à 3 mm débutent quasiment au même instant. Les courbes de HRR permettent de distinguer les différentes phases de combustion observées lors de ces expériences. Ces dernières sont présentées sur les Figure 48 et Figure 49 correspondant à une expérience avec des brindilles de 5 mm d'épaisseur : la phase de dégradation pré-ignition (1), la phase de flamme (2) et la phase de glowing (3) associée à la combustion des résidus charbonneux (Figure 48). La puissance augmente rapidement pour former un pic durant les premières secondes de la combustion vive (combustion avec flamme). Après ce pic, nous observons deux comportements distincts en fonction de l'épaisseur caractéristique des échantillons. Concernant les feuilles et les brindilles d'épaisseur inférieure ou égale à 3 mm, le HRR diminue rapidement jusqu'à l'extinction de la flamme. Nous observons ensuite un

changement de pente associé à la combustion des résidus charbonneux. La vitesse de dégradation des charbons est nettement plus faible que la vitesse d'émission des gaz de dégradation durant la phase de flamme ce qui entraine une puissance plus faible malgré le fort PCI du charbon (32,740 $MJ.kg^{-1}$ contre 12,884 $MJ.kg^{-1}$ pour les gaz). Concernant les brindilles d'épaisseur supérieure ou égale à 4 mm, les courbes de HRR sont différentes après le premier pic. En effet, un épaulement apparait pour les brindilles de 4 mm d'épaisseur. Cet épaulement s'accroit avec l'épaisseur des brindilles jusqu'à devenir un plateau, qui est caractéristique d'une phase de combustion stable. Pour les brindilles d'épaisseur supérieure à 4 mm, nous distinguons clairement deux pics de HRR avec des intensités différentes. Le second se produit peu de temps avant l'extinction de la flamme (« flameout »). Ces différences sont dues au transfert thermique par conduction dans le combustible et ils peuvent être illustrés par les images obtenues avec une caméra rapide (Figure 49). Pour les feuilles et les brindilles d'épaisseur inférieure à 4 mm, les flammes sont visibles au-dessus et au-dessous du support de l'échantillon pendant toute la phase de combustion vive (Figure 49 2c). Ceci suggère que toute la surface du combustible a atteint une température suffisante et se dégrade, ce qui explique un seul pic pour la courbe de HRR. Pour les brindilles d'épaisseur supérieure ou égale à 4 mm, un gradient de température s'installe à l'intérieur des brindilles. Au début de la combustion vive, les flammes sont uniquement visibles au-dessus du combustible (Figure 49 2a). Seule la face supérieure des brindilles se dégrade et émet des gaz combustibles. Ensuite, en raison de la conduction thermique, la température à l'intérieur des brindilles augmente. Un état stable de puissance apparait alors (plateau de HRR) qui est associé à la propagation de l'onde thermique dans l'épaisseur des brindilles. Puis, lorsque la partie inférieure des brindilles a atteint une température suffisante, ces dernières dégradent et émettent des gaz par leur face inférieure qui s'enflamme (Figure 49 2b). Ce type de comportement a déjà été observé pour des matériaux thermiquement épais formant des charbons (Wilkie et Morgan 2009). Il a été démontré dans le cadre d'un travail théorique de simulation de la conduction thermique dans les brindilles (Tihay-Felicelli, et al. 2016). Ces résultats sur les courbes de HRR traduisent un changement de réaction au feu du combustible végétal pour des brindilles d'épaisseurs supérieures à 3 mm.

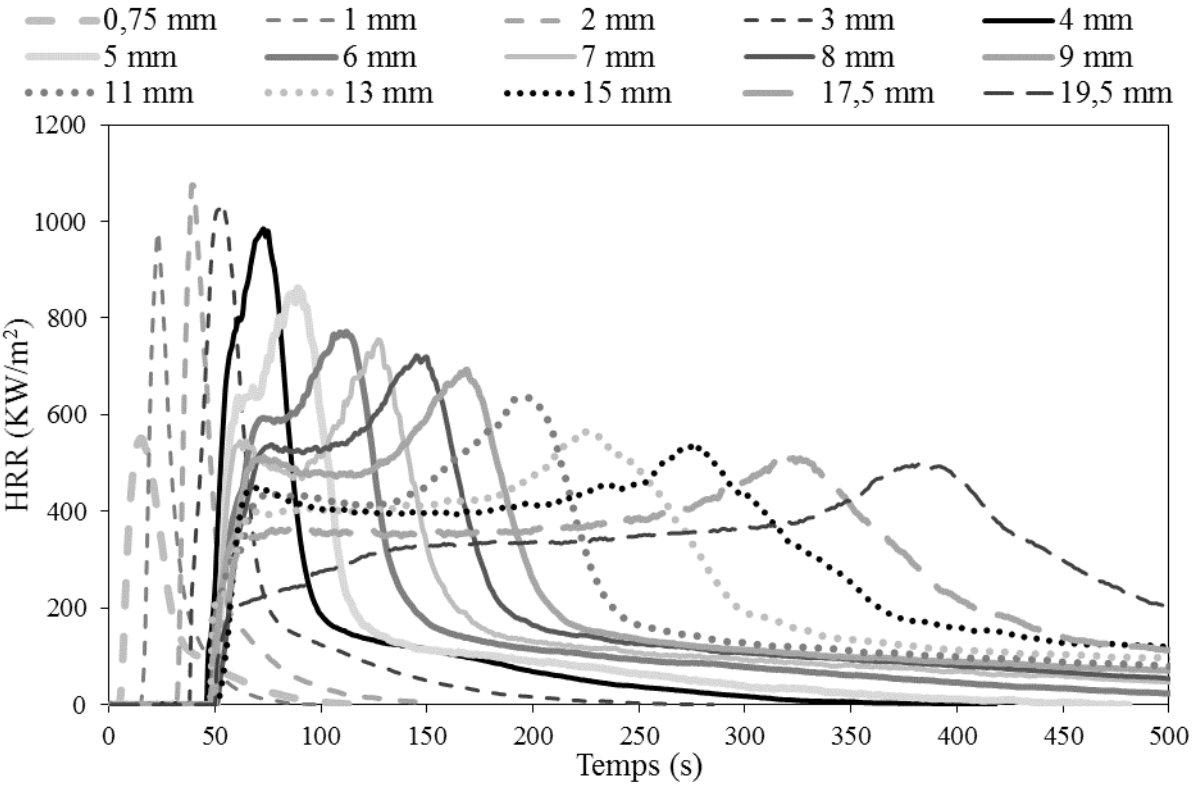



Figure 47 : Courbes de HRR moyennées pour les échantillons de ciste de différentes épaisseurs

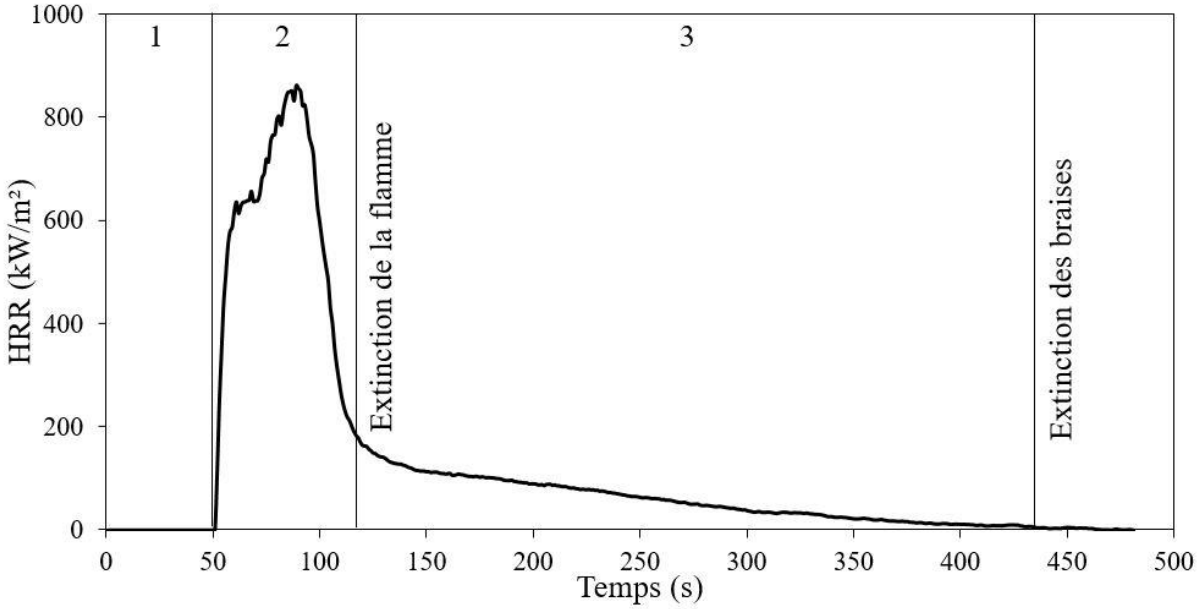



Figure 48 : Exemple de courbe de HRR en fonction des phases de combustion pour des brindilles de 5 mm d'épaisseur (1 : phase de dégradation pré-ignition, 2 : phase de flamme « flaming » et 3 : phase sans flamme « glowing »)

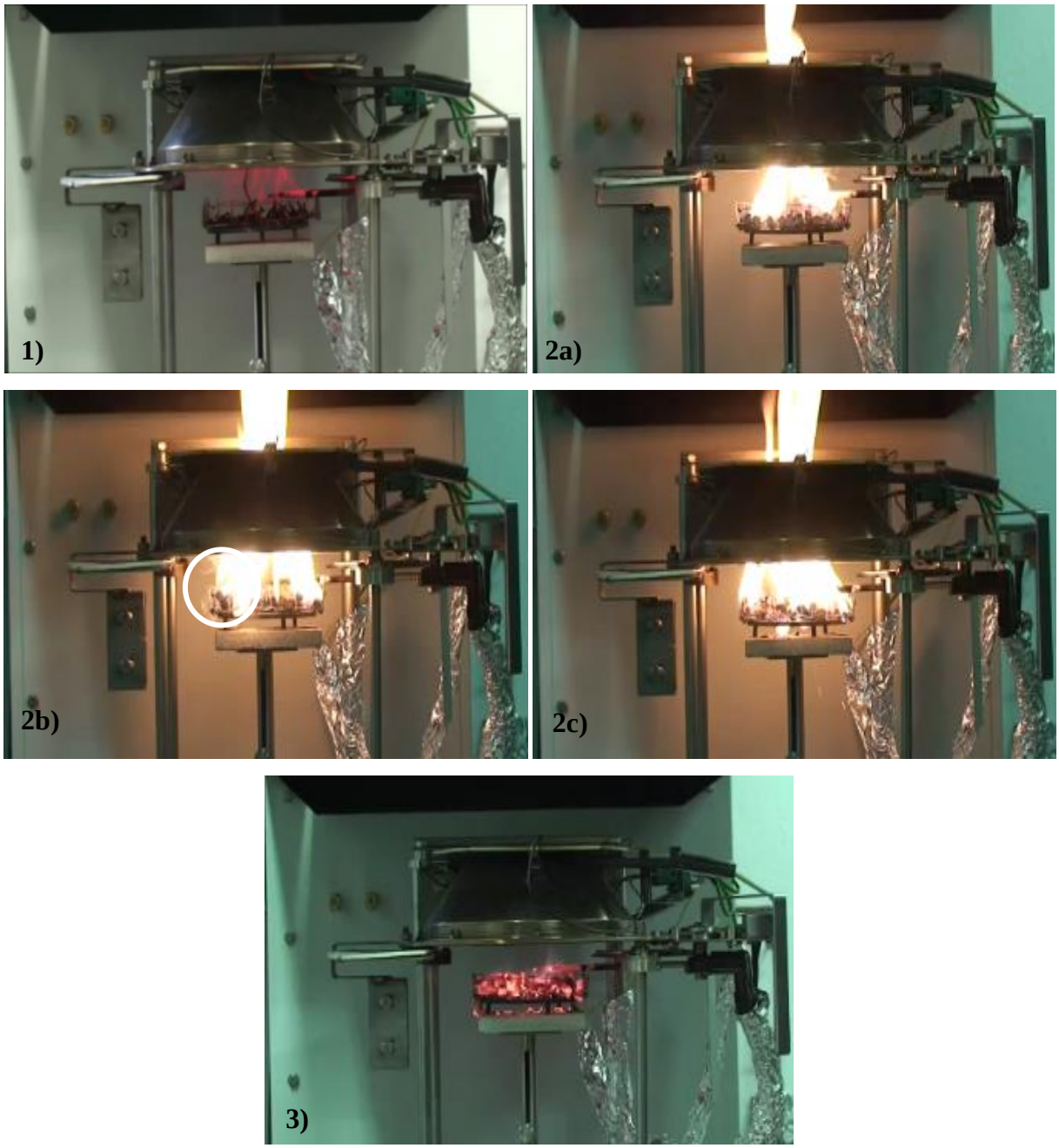



Figure 49 : Photographies obtenues en caméra rapide pour les différentes étapes de la combustion 1) dégradation pré-ignition, 2) combustion en phase de flamme : a) due à l'émission de gaz sur la partie supérieure des brindilles, b) pyrolyse de la partie inférieure des brindilles (zone de dégazage encerclée en blanc), c) due à l'émission de gaz par toute l'enveloppe des brindilles et 3) combustion des résidus charbonneux sans flamme « glowing »

La Figure 50 présente les maxima des pics de HRR (PHRR) et des plateaux de HRR (PlHRR) pour tous les échantillons de ciste. Nous constatons que les PHHR ont une intensité relativement stable pour les brindilles de diamètres inférieurs ou égaux à 4 mm (1020 $kW.m^{-2}$ en moyenne). Santoni et al. (2015) ont obtenus des valeurs de 805 $kW.m^{-2}$ pour 15 g d'aiguilles

de pin d'épaisseur caractéristique égale à 2 mm, ce qui correspond en masse au cas des brindilles de ciste de 3 mm de diamètre. Ces valeurs sont légèrement inférieures aux valeurs obtenues dans notre étude (1037 $kW.m^{-2}$), cela peut résulter des conditions d'exposition au flux (50 $kW.m^{-2}$ dans cette étude contre 25 $kW.m^{-2}$ pour Santoni et al.). La différence de PCI entre les deux combustibles (20302 $kJ.kg^{-1}$ pour les aiguilles de pin contre 18217 $kJ.kg^{-1}$ pour le ciste) peut également influencer la puissance calorifique de la combustion. Pour les brindilles de diamètres supérieurs à 4 mm les valeurs des PHRR et des plateaux HRR (PlHRR) diminuent quand le diamètre des brindilles augmente. Plus le diamètre augmente et moins la dégradation est forte car le ratio surface volume des particules diminue. Leur surface de dégradation peut être considérée de plus en plus petite relativement à leur volume qui met de plus en plus de temps à chauffer. Ainsi la conduction thermique est favorisée pour les particules les plus fines, toute l'énergie calorifique est alors libérée sur une durée très brève (quelques secondes). Lorsque le diamètre des particules augmente l'énergie calorifique est libérée plus lentement (quelques minutes) puisque la conduction thermique est plus lente. Les courbes de HRR sont alors plus larges et plus basses. Pour les diamètres de particules les plus importants (supérieurs à 15 mm) le PHRR est de 520 $kW.m^{-2}$ en moyenne, ce qui représente la moitié du PHRR des particules de plus petits diamètres.

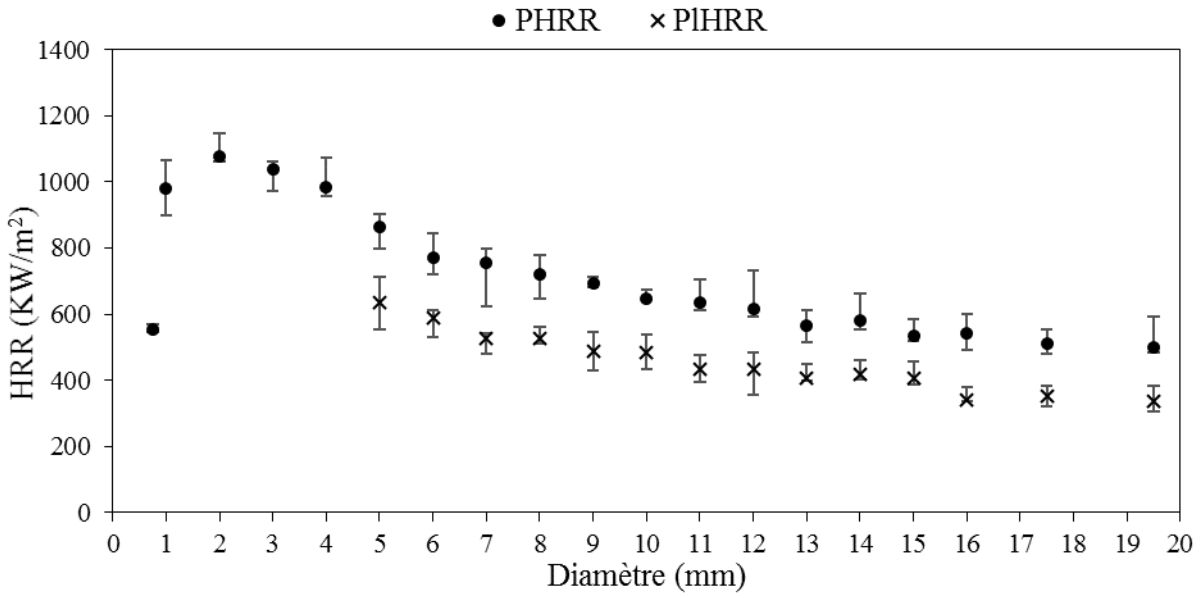



Figure 50 : PHRR et des PlHRR pour tous les échantillons de ciste

D'après ces résultats sur la combustibilité qui complète l'analyse sur l'allumabilité, deux classes de combustibles peuvent être distinguées en fonction de leur épaisseur

caractéristique. La première classe correspond aux feuilles et aux brindilles de diamètre inférieur ou égal à 3 mm. La seconde classe correspond aux brindilles ayant un diamètre supérieur ou égal à 4 mm. La valeur de 4 mm apparaissant comme la limite entre ces deux classes. Ces résultats concordent avec les conclusions du paragraphe 3.1 sur l'allumabilité thermique. Ils semblent indiquer que le choix de 6 mm comme taille limite de combustible participant à la dynamique du front de feu dans les modèles de propagation d'incendie ne serait pas appropriée (pour des conditions d'exposition de 50 $kW.m^{-2}$). La première classe de particule serait un meilleur choix pour ces modèles. Quant aux tailles de particules supérieures à 4 mm, elles auraient plutôt tendance à brûler derrière le front de flamme.

Les HRR moyens des feuilles et des brindilles (de 5 mm d'épaisseur) de ciste ont été comparés aux HRR moyens des feuilles et des tiges de fougères (Figure 51). Les HRR des feuilles et des tiges de fougères ont été moyennés à partir des expériences réalisées avec la fougère au repos végétatif et verte. En effet, l'allure des courbes de HRR est identique pour les feuilles de fougères, indépendamment de l'état du végétal. Pour les tiges le comportement diffère légèrement. Les courbes de HRR des tiges de fougère verte et eu repos végétatif ont donc été tracées en plus de la courbe moyenne. De plus, les courbes ont été décalées dans le temps pour débuter en même temps que la courbe de HRR des brindilles de ciste de 5 mm d'épaisseur, afin d'offrir une meilleure visibilité pour la comparaison. Nous constatons que l'évolution au cours du temps des HRR des feuilles de ciste et de fougère sont similaires, ce qui traduit une même réaction au feu. Pour les branches de ciste et les tiges de fougère en revanche les courbes de HRR présentent des différences notables. Tout d'abord l'allumage des tiges de fougère se produit plus tôt comme discuté dans la section 3.1.1. De plus les courbes de HRR des tiges de fougère ont une allure différente de celle des brindilles de ciste. En effet, le premier PHRR est plus élevé que le second, à l'inverse des courbes de HRR obtenue pour les brindilles de ciste. Ce comportement est encore plus marqué pour les tiges de fougère sèches. Ceci est dû à la structure des tiges de fougère (Figure 34) qui sont creuses à l'intérieur et d'autant plus lorsqu'elles sont sèches. L'hypothèse suivante peut-être émise, qui mériterait d'être confortée par des simulations numériques. La conduction à l'intérieur des tiges de fougères se ferait en priorité dans les couches externes (puisque l'intérieur est poreux), ce qui favoriserait l'augmentation de la température et donc l'émission des gaz combustibles sur une grande partie du pourtour des échantillons rapidement après l'allumage. Le second PHRR se produirait lorsque l'ensemble des vaisseaux internes de la tige serait amené à la température de dégradation.

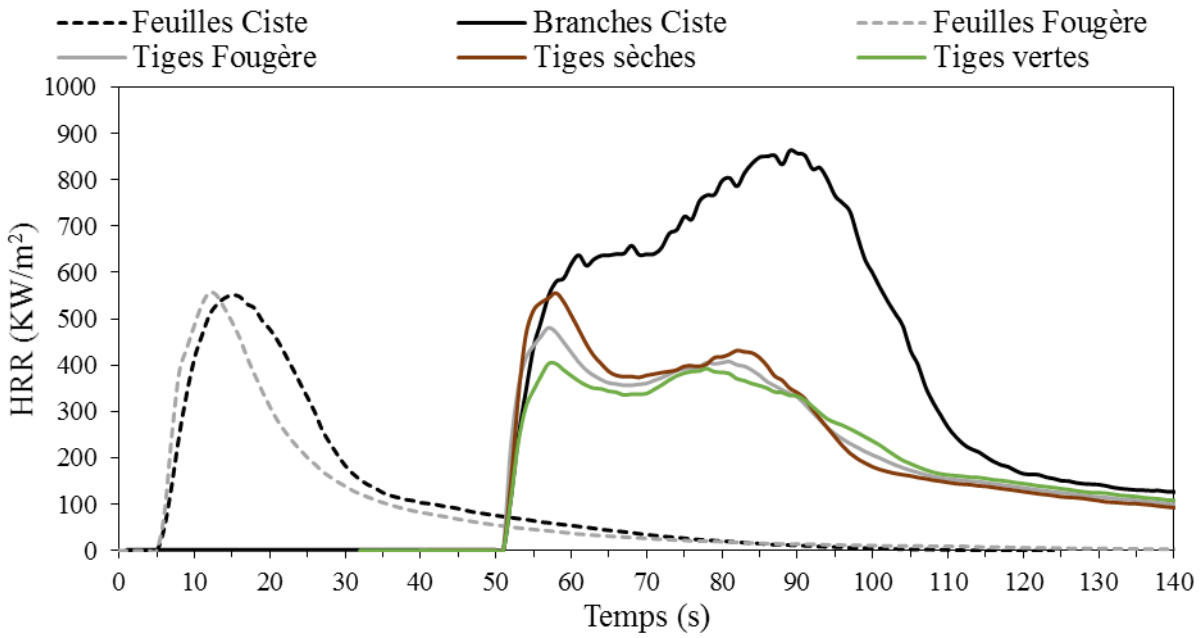



Figure 51 : Comparaison du HRR moyen du ciste et des fougères pour les feuilles, les brindilles et les tiges

Ces résultats montrent que l'épaisseur caractéristique des échantillons, assimilée jusqu'à présent au diamètre, n'est pas forcément la dimension pertinente pour étudier la dynamique de combustion des végétaux. Dans le cas des tiges de fougère, une dimension liée à l'épaisseur de la couche externe de la tige, voisine de 1 mm, serait plus pertinente pour décrire l'allumage. Toutefois, si l'allumage des tiges est conforme à celui des particules de ciste de diamètre 1 mm, il en va différemment du HRR. Le profil de ce dernier ne correspond ni à celui obtenu pour les brindilles de ciste de 1 mm d'épaisseur ni à celui obtenu pour les brindilles de ciste plus épaisses. En raison de la vitesse d'allumage des tiges de fougère, ces dernières doivent être prises en compte dans les modèles de propagation d'incendie. Mais dans ce cas, la question de l'hypothèse de particules thermiquement minces pour l'équation d'énergie de la phase solide mériterait d'être revisitée au vu de leur structure interne.

### 3.3.2. Etude de la dynamique de combustion d'un ciste à l'échelle du LSHR

L'objectif de ce paragraphe est de présenter la dynamique de combustion d'un ciste à la pleine échelle. Cette étude s'inscrit en complément de l'analyse des fumées à différentes échelles qui sera présentée dans le Chapitre 4. Les résultats obtenus sur la dynamique de combustion à cette échelle ne sont pas directement comparables à ceux obtenus avec le cône calorimétrique en raison de la porosité du combustible à la pleine échelle et du protocole

expérimental utilisé. Toutefois, nous avons souhaité les présenter à la suite de l'étude menée à l'échelle du cône calorimètre car elle concerne les mêmes grandeurs.

Le Tableau 10 fournit les principales variables relatives à la dynamique de combustion du ciste à l'échelle du LSHR, à savoir la masse brûlée $m_b$, l'énergie libérée par la combustion $\Delta E$, l'efficacité de la combustion $\chi$ ainsi que le pic de HRR. La masse initiale de combustible $m_i$ est quatre fois supérieure à la masse de combustible brûlée, il y a donc une grande partie du ciste qui ne brûle pas. En effet, l'allumage se produit au niveau du houppier de l'arbuste, qui jouxte les panneaux radiant, et la propagation s'étend à travers ce dernier. Une caractérisation des arbustes en fonction de l'épaisseur caractéristique des brindilles avant et après la combustion a démontré que seules les feuilles et les brindilles d'épaisseur comprise entre 0 et 2 mm brûlaient au cours de ces expériences pour la quasi-totalité d'entre elles (Tramoni 2018). Ces résultats confortent l'étude réalisé à l'échelle du cône calorimètre où nous avions défini une taille limite de 4 mm pour l'épaisseur des brindilles de ciste à prendre en compte pour représenter la propagation d'un feu dans une cistaie. L'énergie maximum qui pourrait être dégagée, $\Delta E_{max}$, est donnée par :

$$\Delta E_{max} = m_{sèche} \times PCI \quad (75)$$

où $m_{sèche}$ représente la masse sèche qui a été consommé. Les arbustes n'ayant pas été séchés à l'étuve, la masse perdue déterminée par pesée à la fin de l'expérience correspond à la masse consommée brute (somme de la masse sèche consommée et de l'eau évaporée), $m_{brute}$ = 552 ± 108 g. Or, la masse de combustible brûlée à prendre en compte pour le calcul de l'énergie maximum dégagée est $m_{sèche}$ = 429 ± 96 g, qui a été déterminée dans l'Annexe 3 pour le calcul des facteurs d'émission à l'échelle du LSHR (cf. chapitre 4). La valeur du PCI utilisée est de 18700 $J.g^{-1}$, elle correspond à la moyenne pondérée des valeurs de PCI des feuilles (18841 $J.g^{-1}$) et des brindilles de ciste (18217 $J.g^{-1}$). Nous notons que l'efficacité de la combustion (cf. Tableau 10) est inférieure à celle des expériences réalisées à l'échelle du cône calorimètre (95% en moyenne et 98% pour les feuilles), bien que les feuilles et les brindilles de 0 à 2 mm représentent respectivement 54,5% et 45,5% de la masse brûlée. Cette efficacité inférieure s'explique par les différences de conditions expérimentales, notamment une densité de flux radiatif provenant des panneaux radiants plus faible, mais aussi l'incidence de ce dernier. Les panneaux radiants étant placés face à l'arbuste (et non au-dessus comme avec le cône calorimètre), ils permettent l'ignition mais ils participent peu à la propagation et au maintien de la flamme. La valeur moyenne des pics de HRR est de 201,1 ± 32,44 kW.

Tableau 10 : Variables relatives à la dynamique de combustion du ciste à l'échelle du LSHR

| $m_i$ (kg) | $m_b$ (g) | $\Delta E$ (kJ) | $\Delta E_{max}$ (kJ) | $\chi$ (%) | PHRR (kW) |
|---|---|---|---|---|---|
| 2 ± 0,18 | 552 ± 108 | 7317 ± 1737 | 8028 ± 1795 | 91,1 ± 2,8 | 201,1 ± 32,44 |

Comme indiqué précédemment, les valeurs de HRR obtenues avec le LSHR ne peuvent pas être comparées avec les résultats obtenus avec le cône calorimètre. Toutefois, afin de rechercher des analogies entre les dynamiques de combustion des particules de ciste à l'échelle du cône calorimètre et du LSHR, les HRR en kW ont été divisé par la masse de combustible brûlée. Les courbes de HRR ainsi obtenues (en $kW.kg^{-1}$) sont présentées sur la Figure 52 pour quatre expériences différentes. Ce graphique révèle trois parties correspondant aux phases de combustion suivantes : 1) la phase de dégradation pré-ignition, 2) la phase de flamme et 3) la phase de smoldering. Ces dernières sont illustrées sur les photographies présentées à la Figure 53. Après l'extinction de la flamme on observe une phase de smoldering et non de glowing comme c'était le cas pour les expériences réalisées à l'échelle du cône calorimètre. En effet, à l'échelle du cône calorimètre, la totalité des gaz de dégradation avait été émis par le combustible lors de la phase de flamme. Il ne restait donc que les résidus charbonneux rougeoyants après l'extinction de la flamme. A l'échelle du LSHR, 25% seulement de la masse du ciste a été consommée à l'extinction de la flamme. On observe donc une phase de smoldering après l'extinction de la flamme, durant laquelle une partie du combustible imbrûlé est consommé en même temps que les résidus charbonneux (glowing). Cette phase de smoldering consomme peu de combustible avec une faible puissance. On observe une bonne reproductibilité des expériences (Figure 52), avec des valeurs de PHRR et des temps de combustion similaires. Le PHRR moyen est de 401,04 ± 36,58 $kW.kg^{-1}$. La puissance calorifique croît de manière progressive dès l'inflammation, pour atteindre son maximum après une durée moyenne de 25 secondes. Le HRR décroit après environ 10 secondes de plateau, de manière progressive. On observe un changement de pente à l'extinction des flammes, environ 70 secondes après l'inflammation. Le HRR diminue alors progressivement (durée de 90 s) jusqu'à l'extinction complète du ciste.

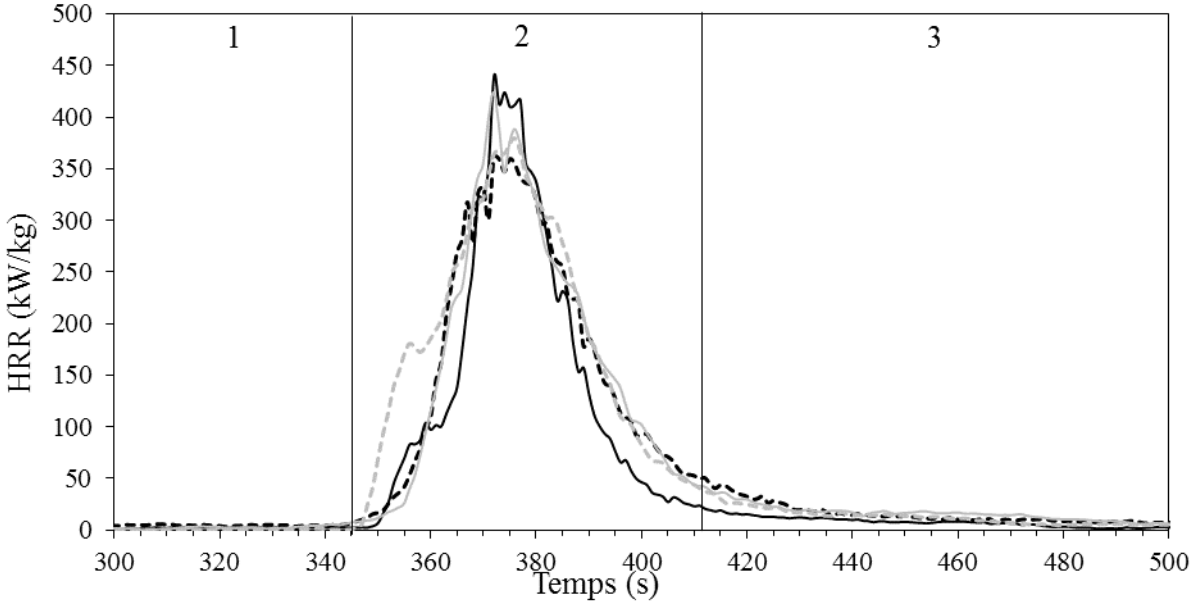



Figure 52 : Courbes de HRR adimensionnées pour des arbustes entiers de ciste

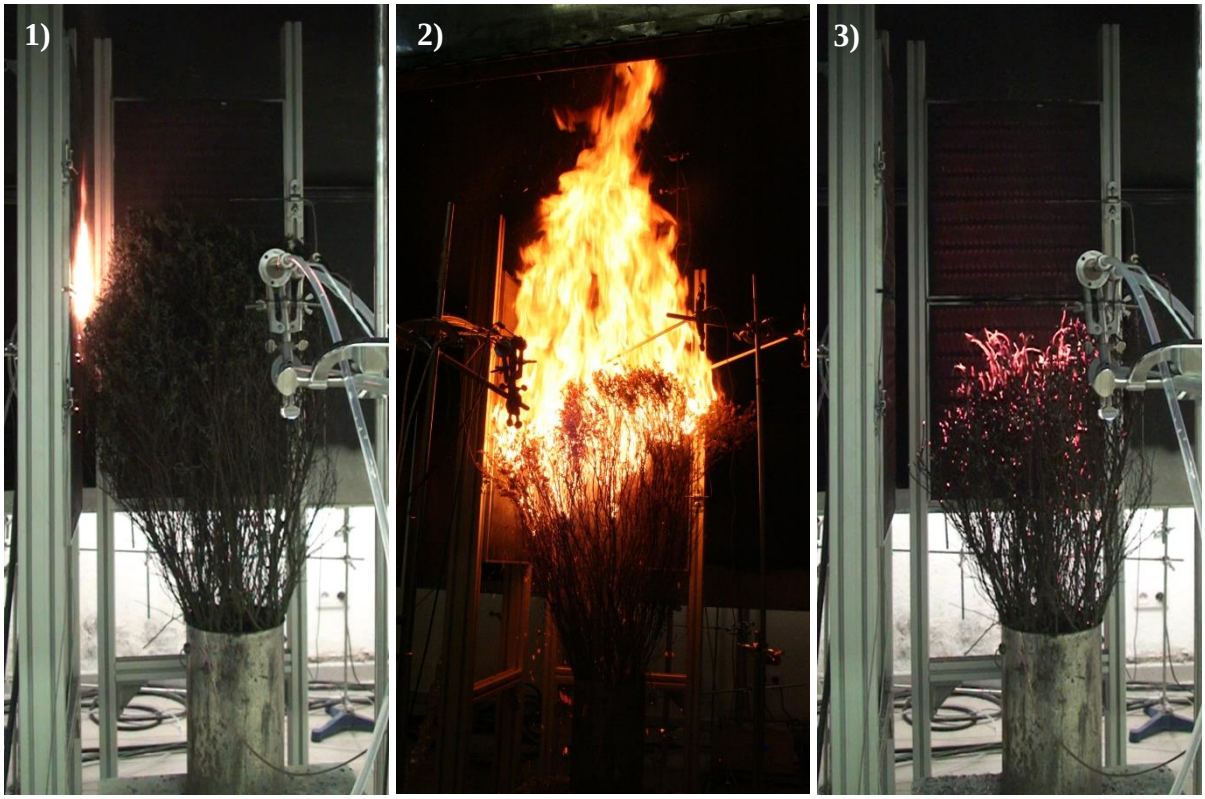



Figure 53 : Photographies des différentes phases de combustion : 1) préchauffage et allumage, 2) phase de flamme, 3) phase de smoldering

La Figure 54 montre les courbes moyennées et adimensionnées de HRR en $kW.kg^{-1}$ obtenues aux deux échelles d'expérimentation (LSHR et cône calorimètre). Le Tableau 11 donne les PHRR moyens des expériences réalisées au cône calorimètre pour les feuilles et les

brindilles de ciste d'épaisseur comprise entre 1 et 4 mm et le PHRR moyen calculé pour les expériences réalisées au LSHR sur des arbustes entiers. L'allure de la courbe moyenne de HRR obtenu avec le LSHR présente des différences fortes avec les HRR obtenus pour les particules les plus fines (épaisseur caractéristique inférieure à 2 mm) avec le cône calorimètre. Toutefois, les courbes de HRR ainsi que les valeurs moyennes de PHRR au LSHR sont similaires aux résultats obtenus pour des brindilles de 4 mm d'épaisseur avec le cône calorimètre (PHRR de 401,04 et 344,58 $kW.kg^{-1}$ respectivement pour le LSHR et le cône calorimètre). Ces résultats proviennent de la différence d'exposition subis par les échantillons de ciste aux deux échelles. Avec une densité de flux de 50 $kW.m^{-2}$, la dynamique de combustion des échantillons les plus fins à l'échelle du cône calorimètre est nettement plus forte que celle obtenue avec le LSHR. Une autre distinction concerne la période qui suit l'inflammation. Le HRR croit brutalement avec le cône calorimètre après l'inflammation alors que cette croissance est plus progressive avec le LSHR. Il convient également de mentionner que les temps d'inflammation sont très variables avec le LSHR, allant de 42 à 930 s, avec une moyenne de 345 s. Ces résultats illustrent la difficulté de confronter les dynamiques de combustion aux échelles du cône calorimètre et du LSHR. Ils démontrent également la complémentarité des deux dispositifs expérimentaux.

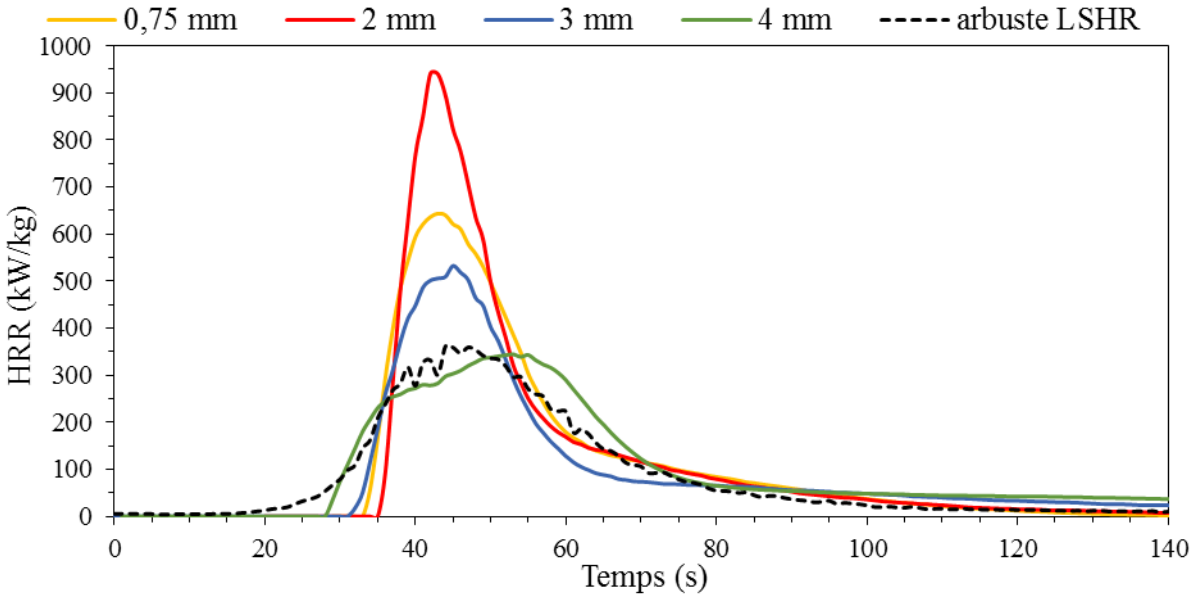



Figure 54 : Comparaison des HRR aux deux échelles d'expérimentation

Tableau 11 : PHRR moyen ($kW.kg^{-1}$) obtenus avec le cône calorimètre pour différentes classe de particules et avec le LSHR pour le ciste entier

| **Echantillons (mm)** | **0,75** | **1** | **2** | **3** | **4** | **Arbuste** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| PHRR ($kW.kg^{-1}$) | 643,54 | 1144,61 | 940,95 | 532,49 | 344,58 | 401,04 |

Dans ce chapitre, nous avons étudié la réaction au feu des végétaux à différentes échelles et pour différentes configurations. Nous avons montré que le comportement au feu des végétaux est fortement dépendant des conditions expérimentales et de la structure des échantillons de végétaux. Si pour ce dernier point, l'effet de l'épaisseur caractéristique des échantillons est bien connu, notre étude a révélé un effet non négligeable de leur structure interne (cas des tiges de fougères) sur l'allumabilité et la combustibilité. Tout ceci rend ardu la définition, par exemple, d'un critère d'inflammation « universel » utilisable pour les modèles de propagation d'incendie. Nos résultats à l'échelle du cône calorimètre indiquent que ce critère pourrait être le débit massique surfacique à l'allumage, qui s'est révélé indépendant de l'épaisseur caractéristique ou de la structure interne des particules végétales étudiées. Toutefois il n'a pas pu être vérifié à l'échelle du LSHR car les conditions expérimentales ne s'y prêtent pas.

# Chapitre 4 : Caractérisation des fumées émises lors de la combustion de végétaux – Etude à trois échelles

Les feux de forêt produisent des gaz, des COV, des particules solides et liquides, des cendres et des gouttelettes d'eau qui affectent la composition de l'atmosphère. Il est important de distinguer les polluants dits « primaires » qui sont émis par les sources de pollution, des polluants dits « secondaires » qui se forment lorsque les polluants primaires réagissent dans l'atmosphère. Nos travaux portent uniquement sur la caractérisation des fumées et des polluants primaires associés. Cette étude présente un intérêt non seulement en raison des effets des fumées sur la santé, liés à leur teneur en composés toxiques, mais également à cause de leur opacité, qui désoriente les personnes en diminuant l'acuité visuelle.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats relatifs à la caractérisation des fumées émises lors de la combustion du ciste et de la fougère pour « trois échelles de mesure et d'analyse » : macroscopique, microscopique et moléculaire. Ces résultats sont comparés (chaque fois que cela est possible) pour « trois échelles d'expérimentation » à savoir : l'échelle matériau (avec le cône calorimètre), l'échelle système (avec le LSHR) et l'échelle du terrain (cas des brûlages dirigés). En partant du niveau macroscopique, nous exposerons les résultats relatifs à l'opacité des fumées. Puis nous caractériserons la morphologie et la taille des aérosols au niveau microscopique. Enfin, nous présenterons le travail réalisé au niveau moléculaire sur les polluants émis aux différentes échelles d'expérimentation ainsi que les conclusions obtenues.

## 4.1. Echelle de mesure et d'analyse macroscopique : l'opacité des fumées

Aux échelles d'expérimentation des calorimètres, nous avons pu suivre l'évolution de l'opacité des fumées au cours des expériences. Le paramètre mesuré est le coefficient d'extinction $k$. Il renseigne sur l'opacité induite par les fumées lorsqu'elles passent dans le conduit d'extraction. Il permet de calculer le SPR, le TSP ou encore le SEA (cf. chapitre 1.4.1). A l'échelle du cône calorimètre, les expériences ont déjà été décrites dans le chapitre précédent pour le ciste et la fougère. A l'échelle du LSHR, les expériences ont concerné la combustion d'arbustes de ciste de Montpellier. Ces mesures nous ont en partie permis d'étudier l'effet du changement d'échelle.

### 4.1.1. Etude à l'échelle expérimentale du cône calorimètre

*Le Ciste de Montpellier*

Nous présentons sur la Figure 55 des photos représentant les différentes étapes de la combustion, permettant d'apprécier visuellement la production des fumées. La première phase (Figure 55 a) correspond à la phase de dégradation avant l'inflammation où l'on observe une grande quantité de fumées blanchâtres. La deuxième phase correspond à la phase de flamme (Figure 55 b) intervenant après l'ignition. Nous observons la flamme sans distinguer les fumées extraites dans le conduit d'extraction. Après l'extinction de la flamme, la troisième phase dite de « glowing » débute (Figure 55 c). Elle correspond à la combustion des résidus charbonneux. Nous ne décelons pas visuellement de production de fumées durant cette phase.

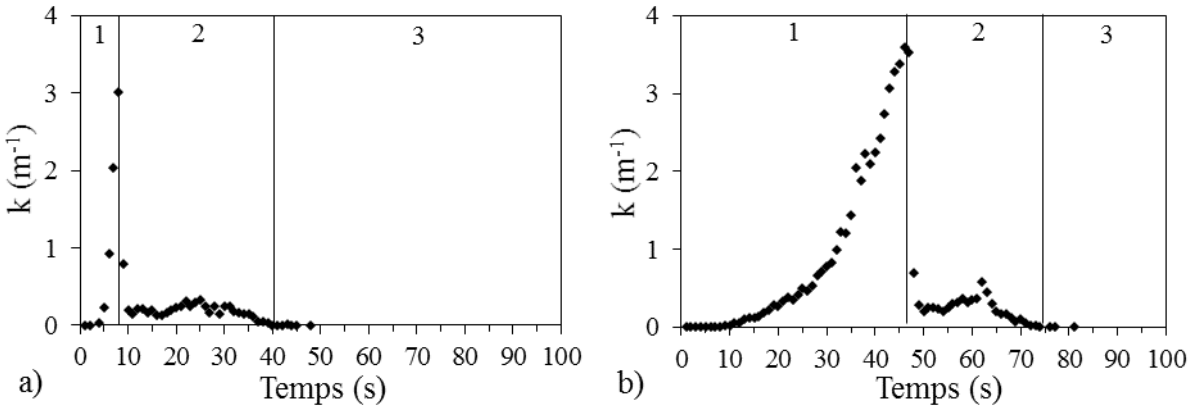
Figure 55 : Photographie de la combustion du ciste de Montpelier. Détermination des trois phases de dégradation : a) pré-ignition, b) combustion avec flamme, c) glowing

La Figure 56 présente l'évolution du coefficient d'extinction $k$ au cours du temps, pour plusieurs échantillons de ciste d'épaisseur caractéristiques ($d$) différentes. Les échantillons présentés sont les feuilles (0,75 mm), ainsi que les brindilles de diamètre 2, 4 et 8 mm qui sont représentatives des comportements des combustibles thermiquement fins et thermiquement épais observés au chapitre 3. La courbe des brindilles de 4 mm de diamètre est présentée car cette épaisseur caractéristique marque la transition entre les tailles de particules végétales dont le temps d'allumage varie avec le diamètre ($d \leq 3$) et celles pour lesquelles le temps d'allumage est constant ($d \geq 4$).

Sur les Figure 56 a et b nous observons que le coefficient d'extinction $k$ augmente fortement durant la phase de pré-ignition avec un pic survenant au moment de l'ignition du combustible et atteignant une valeur de $3 \pm 0{,}6$ $m^{-1}$ en moyenne pour les feuilles et pour les brindilles de 2 mm d'épaisseur. Après l'ignition, durant la phase de flamme, le coefficient $k$

reste stable, avec une valeur moyenne de 0,3 ± 0,05 $m^{-1}$, dénotant une production de fumées quasi constante. Cette valeur de *k* est en accord avec celles obtenues par Romagnoli (2014). En effet, dans cette étude sur des aiguilles de pin de 2 mm d'épaisseur, la valeur du coefficient *k* était de 0,4 ± 0,1 $m^{-1}$ pour une masse brûlée de 15g. Le coefficient *k* est nul après extinction de la flamme lors de la phase de glowing, confirmant l'absence de production de fumées, constatée visuellement. Ce résultat est en désaccord avec les travaux de Mulholland (2000) qui observe une production de fumées lors de la phase de dégradation après extinction de la flamme. Nous pouvons expliquer cette différence par nos conditions expérimentales. En effet, nos expériences de combustion sont réalisées en conditions sur-ventilées. Tout le combustible susceptible de se gazéifié est dégradé et oxydé durant les deux premières phases. De ce fait, seul le résidu charbonneux est présent après extinction de la flamme, entrainant une combustion hétérogène, qui ne produit que des gaz (majoritairement $CO_2$ et CO) transparents au laser. Les résultats de Romagnoli (2014) montrent également une absence de production de fumées durant la phase de glowing, pour des expériences de combustion réalisées en conditions sur-ventilées. Dans ce cas, le combustible n'était pas soumis à une densité de flux radiatif (contrairement à nos expériences), ce qui renforce l'idée que la sur-ventilation favorise l'intensité du feu et donc la gazéification durant les deux premières phases.

Les Figure 56 c et d présentent les courbes de *k* obtenues pour des brindilles de cistes de 4 et 8 mm d'épaisseur. Comme précédemment, le maximum d'opacité est atteint à l'inflammation ($k$ = 2,8 ± 0,2 $m^{-1}$ pour les brindilles de 4 mm et $k$ = 2 ± 0,1 $m^{-1}$ pour les brindilles de 8 mm). Durant la phase de flamme, le coefficient *k* se stabilise, avec une valeur moyenne de 0,5 ± 0,1 $m^{-1}$ et suit le comportement de la puissance calorifique. Après l'extinction de la flamme, le laser ne détecte pas d'émission de particules.



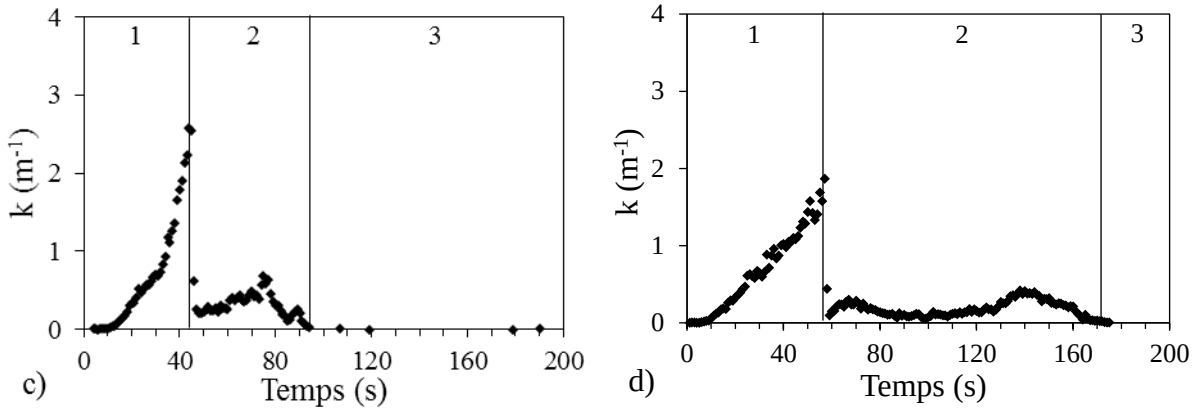



Figure 56 : Mesure du coefficient d'extinction (*k*) pour : a) les feuilles, b) les brindilles de Ciste de 2 mm, c) 4 mm et d) 8 mm d'épaisseur caractéristique (1 : pré-ignition, 2 : combustion avec flamme et 3 : glowing)

Le coefficient d'extinction *k* permet de calculer le SPR (chapitre 2, équation 44) exprimé en m² de fumées par seconde. La Figure 57 présente le SPR et le HRR en fonction du temps pour les échantillons étudiés ci-dessus. Nous observons que le SPR suit les mêmes tendances que le coefficient d'extinction en fonction de l'épaisseur des échantillons avec un pic de SPR obtenu au moment de l'ignition. Ce résultat est nouveau par rapport au travail de Santoni et al. (2015). Dans ce précédent travail, les auteurs n'avaient observé les fumées que pendant la phase de flamme et le pic de SPR coïncidait avec le pic du HRR. Les auteurs avaient utilisé de l'éthanol pour enflammer les échantillons, ce qui exclut la phase de dégradation pré-ignition. Au vu de nos résultats, il est important de considérer cette phase qui correspond à un dégagement important de fumées.

Après l'ignition, nous voyons que la production de fumées est moins importante. Pour les échantillons dont l'épaisseur est inférieure à 4 mm, la courbe de SPR forme un 2$^{nd}$ pic, coïncidant avec le pic de HRR. Pour les échantillons d'épaisseur supérieure ou égale à 4 mm deux autres pics de SPR sont observés durant la phase de flamme, ainsi qu'une zone de plateau située entre les deux pics, traduisant une production de fumées quasi-constante. Pour cette phase, la valeur maximale du SPR (second pic) est atteinte au moment où le HRR augmente, du fait de l'inflammation de la face inférieure des brindilles. Les courbes de SPR sont corrélées aux courbes de HRR. Ces résultats montrent qu'il n'est pas possible d'utiliser le HRR pour caractériser les émissions de fumées, notamment pour les modèles de propagation d'incendie. En effet, malgré la forte corrélation de ces deux grandeurs durant la phase de flamme, l'émission de fumées est principalement due à la phase de pré-ignition pour laquelle le HRR est nul.

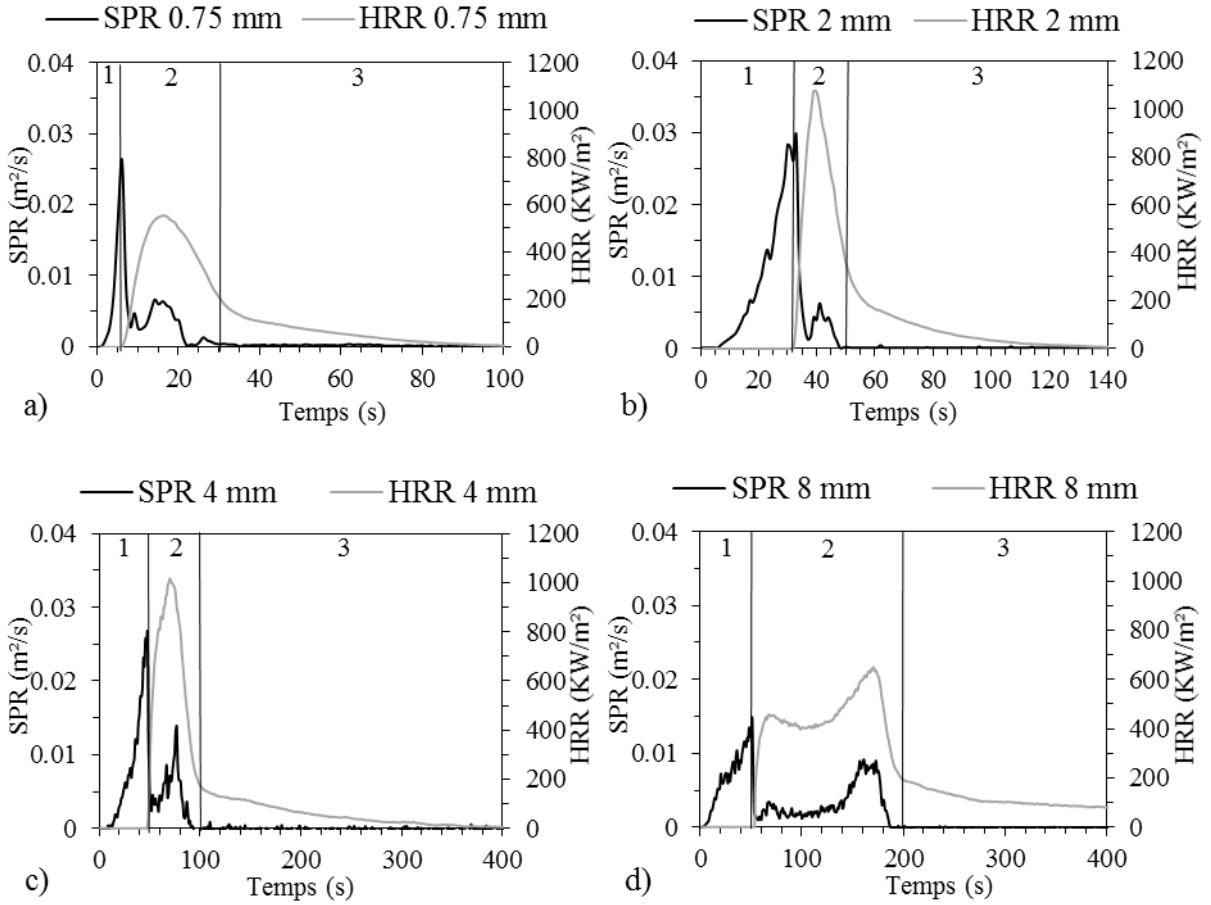



Figure 57 : SPR et HRR pour a) les feuilles, b) les brindilles de ciste de 2 mm, c) 4 mm et d) 8 mm d'épaisseur caractéristique (1 : pré-ignition, 2 : combustion avec flamme et 3 : glowing)

Pour analyser la variation du SPR en fonction du diamètre du combustible dans les phases de pré-ignition et de flamme, nous avons représenté les moyennes des pics de SPR sur la Figure 58. Nous constatons que les pics de SPR varient peu pour les diamètres supérieurs à 4 mm, pour les deux phases de dégradation. En revanche, pour les échantillons d'épaisseur inférieure ou égale à 4 mm les pics de SPR présentent une plus grande variabilité pour la phase de flamme. Pour l'ensemble des échantillons de combustible, nous observons que le pic moyen de SPR est plus élevé pendant la phase de pré-ignition.

Lors de la phase de pré-ignition, les feuilles et les brindilles d'épaisseur inférieure ou égal à 4 mm présentent un pic de SPR atteignant des valeurs de $2{,}4\times10^{-2} \pm 0{,}1\times10^{-2}$ à $2{,}7\times10^{-2} \pm 0{,}2\times10^{-2}$ $m^2.s^{-1}$. Ce pic est inférieur pour les brindilles d'épaisseur supérieure à 4 mm, avec une valeur moyenne de $1{,}9\times10^{-2} \pm 0{,}2\times10^{-2}$ $m^2.s^{-1}$. En l'absence de données dans la littérature concernant le SPR durant cette phase nous n'avons pas comparé nos résultats à d'autres études.

Lors de la phase de flamme, les échantillons dont l'épaisseur est inférieure à 4 mm présentent un 2nd pic de SPR dont la valeur moyenne est de $6,5\times10^{-3} \pm 1,5\times10^{-3}$ m².s$^{-1}$. De plus, nous avons calculé un SPR moyen sur toute la durée de la phase de flamme pour ces échantillons thermiquement fins. Nous avons obtenu une valeur de $SPR_{moy}$ de $4\times10^{-3} \pm 1\times10^{-3}$ m².s$^{-1}$. Ces résultats sont en accord avec les valeurs des pics de SPR ($8,9\times10^{-3} \pm 0,2\times10^{-3}$ m².s$^{-1}$) et de $SPR_{moy}$ ($3,1\times10^{-3} \pm 0,4\times10^{-3}$ m$^2$.s$^{-1}$) fournies par Santoni et al. (2015) pour des aiguilles de pin de 2 mm d'épaisseur, soit des combustibles végétaux thermiquement fins.

Pour les brindilles d'épaisseur supérieure ou égale à 4 mm, le 1er épaulement observé sur les courbes de SPR juste après l'inflammation est suivi d'un plateau ayant une valeur moyenne de $2,1\times10^{-3} \pm 0,3\times10^{-3}$ m².s$^{-1}$. Enfin, pour le dernier pic de SPR, coïncidant avec le 2nd pic de HRR, les valeurs moyennes des pics de SPR sont de $1\times10^{-2} \pm 0,2\times10^{-2}$ m².s$^{-1}$. Ces valeurs obtenues lors de la phase de flamme pour des échantillons de combustible thermiquement épais sont relativement stables. Elles sont en accord avec les résultats de Östman and Tsantaridis (1993), qui obtiennent des valeurs moyennes comprises entre $2,53\times10^{-3}$ et $1,56\times10^{-2}$ m².s$^{-1}$ (après conversion car les auteurs expriment le SPR en dB/m) lors de la combustion de panneaux de bois d'épicéa de 11 mm d'épaisseur, exposés à la même densité de flux radiatif, à savoir 50 kW.m$^{-2}$.

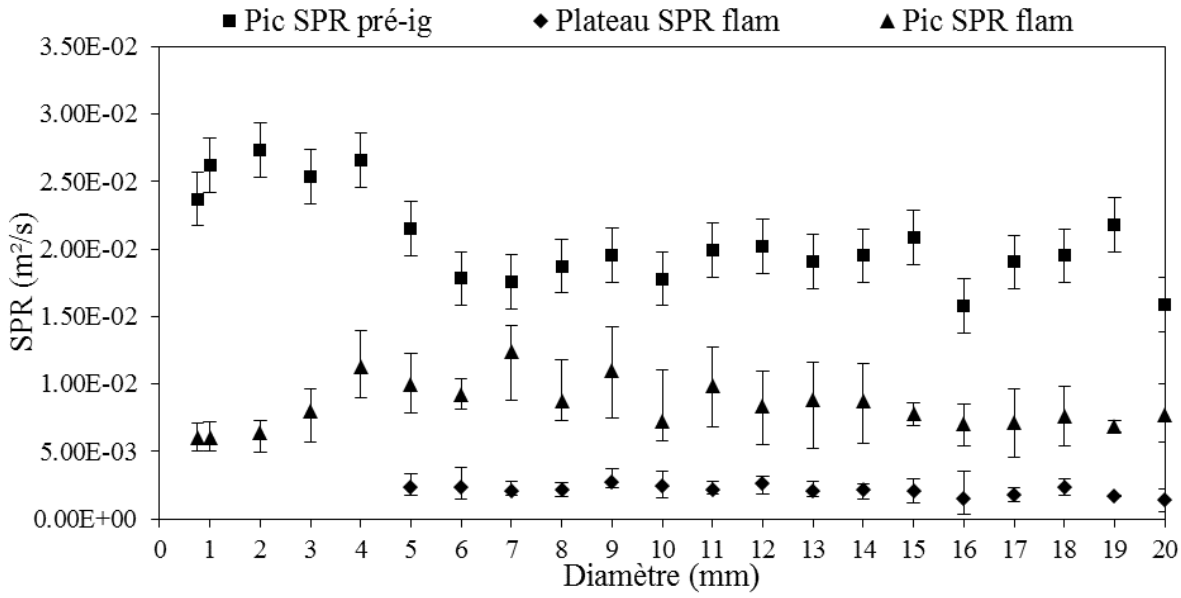



Figure 58 : SPR moyen en fonction de la phase de combustion et de l'épaisseur des échantillons de combustible (Pic SPR pré-ig : Pic de SPR pendant la phase de pré-ignition, Plateau SPR flam : Plateau du SPR pendant la phase de flamme et Pic SPR flam: Pic de SPR pendant la phase de flamme)

La Figure 59 présente la quantité totale de fumée produite (TSP : « *Total Smoke Production* ») lors de la combustion. Les valeurs varient entre 0,08 ± 0,01 et 1,4 ± 0,1 m² de fumées produites. Le TSP augmente linéairement avec l'épaisseur des brindilles, et donc avec la masse de combustible brûlée, selon la droite d'équation :

$$TSP = 0{,}07d + 0{,}21 \quad (76)$$

Le TSP pré-ig (durant la phase de pré-ignition) est relativement constant, avec une valeur moyenne de 0,3 ± 0,5 m², excepté pour les feuilles (0,03 ± 0,01 m²). Le TSP flam (durant la phase de flamme) augmente de manière analogue au TSP total.

Pour les feuilles, l'allumage étant très rapide, le TSP pré-ig représente seulement 40% du TSP total. Pour les brindilles de 1 et 2 mm d'épaisseur, la phase de dégradation pré-ignition dure plus longtemps que la phase de combustion avec flamme et le TSP pré-ig représente en moyenne 75% du TSP total (Figure 60). Ce pourcentage diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des échantillons. Il retombe à 40% pour des brindilles de 6 mm d'épaisseur puis ne représente plus que 25% du TSP total pour des échantillons d'épaisseur supérieure ou égale à 12 mm. Ce phénomène est dû à l'augmentation de la durée de la phase de flamme, tandis que la phase de pré-ignition est constante pour les brindilles de plus de 5 mm d'épaisseur, avec une durée moyenne de 50 s (Figure 60).

Pour des échantillons de 3 mm de diamètre, le TSP flam moyen est de 0,1 ± 0,02 m², ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur moyenne de TSP observée par Santoni et al. (2015) (0,16 ± 0,02 m²) pour une masse équivalente (15 g) d'aiguilles de pin de 2 mm d'épaisseur.

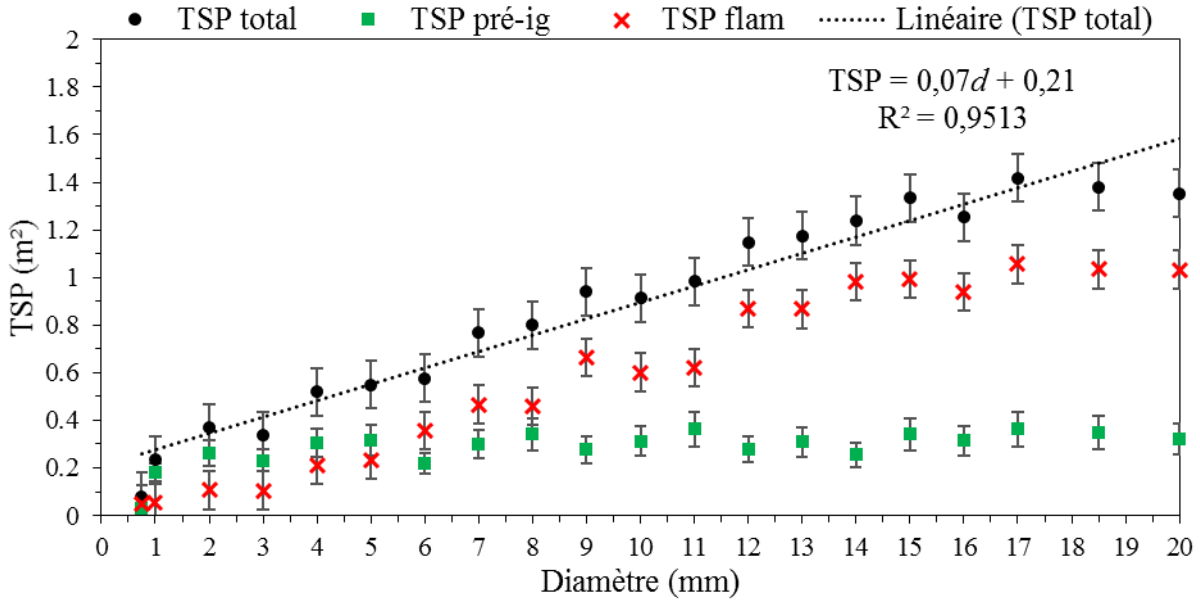



Figure 59 : TSP moyen en fonction de la phase de combustion et de l'épaisseur des échantillons de combustible

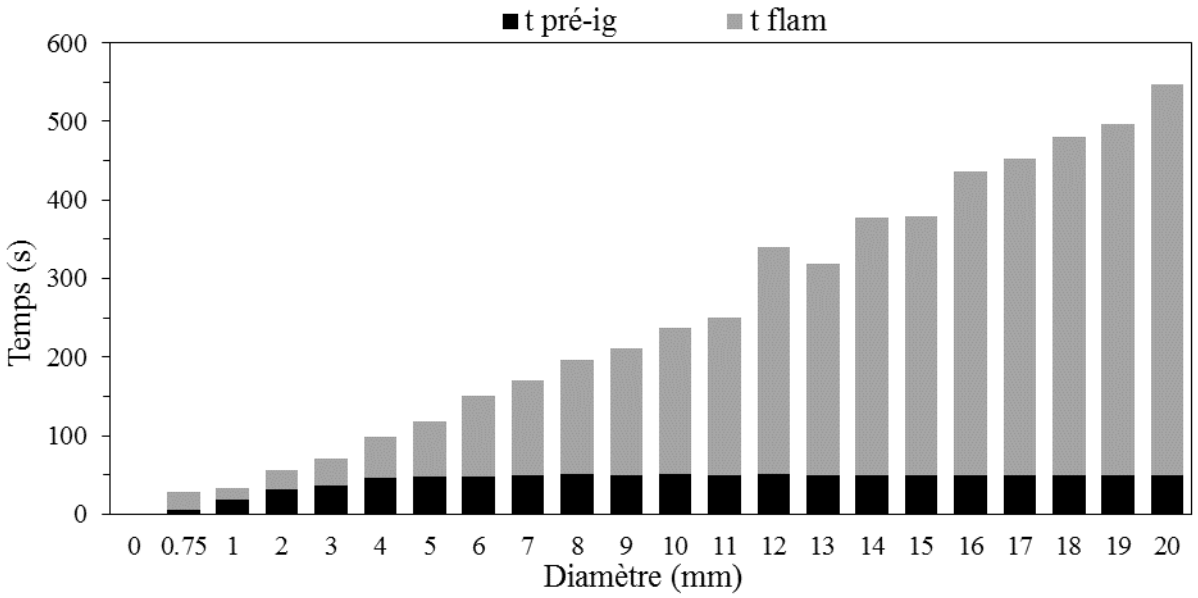



Figure 60 : Durées des phases de pré-ignition et de flamme en fonction de l'épaisseur des feuilles et des brindilles de ciste

La Figure 61 présente les valeurs moyennes de SEA déterminées pour les phases de pré-ignition et de flamme, pour les différentes épaisseurs d'échantillons de combustible. Il correspond à la quantité de fumées produite par kilogramme de combustible brûlé (rapport entre le SPR et le taux de perte de masse du combustible, cf chapitre 1, équation 9). De la même manière que pour le SPR, trois tendances se distinguent sur les courbes de SEA (non présentées afin d'éviter la redondance) en fonction des phases de combustion. Nous observons un pic de SEA important au moment de l'ignition, suivi par une zone de plateau plus faible et constante lors de la combustion stable en phase de flamme, puis un second pic, moins important que le pic à l'ignition, à la fin de la fin de la phase de flamme. Ces pics et plateaux moyens ont été calculés et sont présentés en Figure 61. Comme pour le SPR, le SEA est plus important durant la phase de pré-ignition que durant la phase de combustion avec flamme. Les valeurs des pics de SEA à l'ignition diminuent lorsque l'épaisseur du combustible augmente, pour les échantillons d'épaisseur inférieure ou égale à 4 mm. Ces valeurs sont comprises entre 490,6 ± 95,6 $m^2.kg^{-1}$ pour les brindilles de 1 mm et 397,9 ± 95,4 $m^2.kg^{-1}$ pour les brindilles de 4 mm. Elles se stabilisent aux alentours de 390 ± 30 $m^2.kg^{-1}$ pour les diamètres de brindilles supérieurs ou égaux à 4 mm. On note une valeur de SEA plus faible pour les feuilles (316,19 ± 90,32 $m^2.kg^{-1}$). Cela peut s'expliquer par le fait que le temps d'ignition est beaucoup plus faible pour les feuilles que pour les brindilles de plus grande épaisseur (cf. chapitre 3, Figure 33). Il convient de noter que les valeurs de SEA présentent un écart-type important. Ceci provient des variations

du débit massique (calculé à partir de la perte de masse) qui intervient au dénominateur de l'équation (9) (chapitre 1). Durant la phase quasi-stationnaire de combustion avec flamme, le SEA est stable pour les différentes épaisseurs de brindilles avec une valeur moyenne de 11 ± 4 $m^2.kg^{-1}$. Cette phase n'est pas observée pour les feuilles et les brindilles de 1 et 2 mm d'épaisseur, la phase de flamme étant trop brève. Enfin, les valeurs moyennes des pics flamme de SEA pour les différentes épaisseurs d'échantillons varient peu (45 ± 10 $m^2.kg^{-1}$), à l'exception des feuilles et des brindilles d'épaisseur inférieure ou égale à 2 mm (14,7 ± 8,2 $m^2.kg^{-1}$), pour lesquelles ces valeurs se rapprochent de celles observées lors de la phase quasi-stationnaire de combustion avec flamme pour les brindilles de plus grande épaisseur. Ces valeurs de SEA en phase de flamme sont du même ordre de grandeur que celles présentées par Chew (1999) pour des matériaux de construction en bois, allant de 6,1 à 46,3 $m^2.kg^{-1}$ (valeur moyenne de 26,9 $m^2.kg^{-1}$). Santoni et al. (2015) ont obtenu des valeurs de pics de SEA similaires durant la phase de flamme (SEA = 10,6 ± 3,2 $m^2.kg^{-1}$), dans le cas d'aiguilles de pin maritime de 2 mm d'épaisseur.

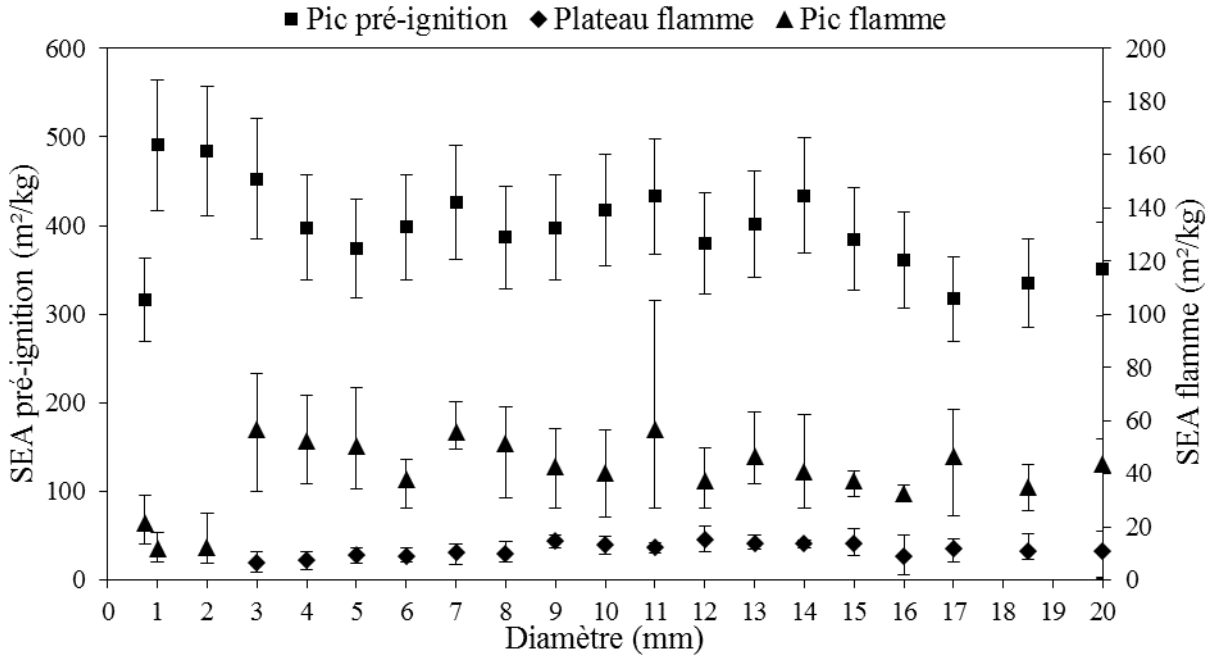



Figure 61 : SEA en fonction des phase de combustion et de l'épaisseur des échantillons de combustible (Pic pré-ignition : Pic de SEA durant la phase de pré-ignition, Plateau flamme : Plateau de SEA pendant la phase de flamme et Pic flamme : Pic de SEA pendant la phase de flamme)

*La Fougère Aigle*

La Figure 62 représente le SPR et le HRR pour les feuilles et les tiges de fougère. Les courbes de SPR présentent une bonne reproductibilité. Il n'y a pas de différence significative sur la production de SPR et sur l'allure du HRR en fonction de l'état du végétal (sec ou vert). Nous avons donc présenté des courbes moyennées à partir de toutes les expériences pour les feuilles et pour les tiges de fougère. De plus, afin d'éviter une trop grande redondance avec le cas du ciste, les courbes du coefficient d'extinction (*k*) de la fougère ne sont pas présentées. Nous retrouvons un comportement similaire à celui du ciste, avec un pic de SPR à l'ignition. Toutefois, les pics de SPR à l'ignition sont nettement supérieurs à ceux observés pour le ciste. En effet, nous observons des pics de SPR de $6\times10^{-2} \pm 1{,}5\times10^{-2}$ m².s$^{-1}$ pour les feuilles de fougère et $11\times10^{-2} \pm 1{,}5\times10^{-2}$ m².s$^{-1}$ pour les tiges, contre $2{,}7\times10^{-2} \pm 0{,}2\times10^{-2}$ m².s$^{-1}$ au maximum pour les feuilles et les brindilles de ciste d'épaisseur inférieure ou égale à 4 mm. De plus, lors de la phase de flamme la valeur du SPR pour les feuilles de fougère est très faible, de l'ordre de $1\times10^{-3}$ m².s$^{-1}$ et la phase est très brève (moins de 15 secondes). Cette valeur de pic de SPR élevée à l'ignition pourrait s'expliquer par le ratio surface volume des feuilles de fougère qui est plus grand que celui des feuilles de ciste (9400 contre 2000 respectivement). Elles offrent donc une plus grande surface exposée au flux radiatif incident et émettent leurs fumées plus rapidement avant l'ignition et quasiment plus après l'ignition, lors de la phase de flamme. A *contrario*, la valeur du SPR lors de la phase de flamme est plus importante pour les tiges de fougère que pour le ciste. Cette valeur est de $1{,}5\times10^{-2} \pm 0{,}5\times10^{-2}$ m².s$^{-1}$ pour la fougère contre $6\times10^{-3} \pm 1\times10^{-3}$ m².s$^{-1}$ pour le ciste (valeur moyenne sur toute la phase de flamme comprenant le plateau et le pic). Dans ce cas, la structure « alvéolaire » des tiges de fougère induit non seulement un allumage plus rapide que pour le ciste (Figure 34, chapitre 3) mais également une dégradation interne de la tige plus rapide. Le mélange air ambiant/gaz de dégradation est donc plus riche, ce qui entraine une combustion certainement moins complète, donc génératrice de plus d'imbrûlés. Enfin, il n'y a pas de pic de SPR lors de la combustion de la fougère en phase de flamme. La relation avec le HRR est donc moins visible que pour le ciste.

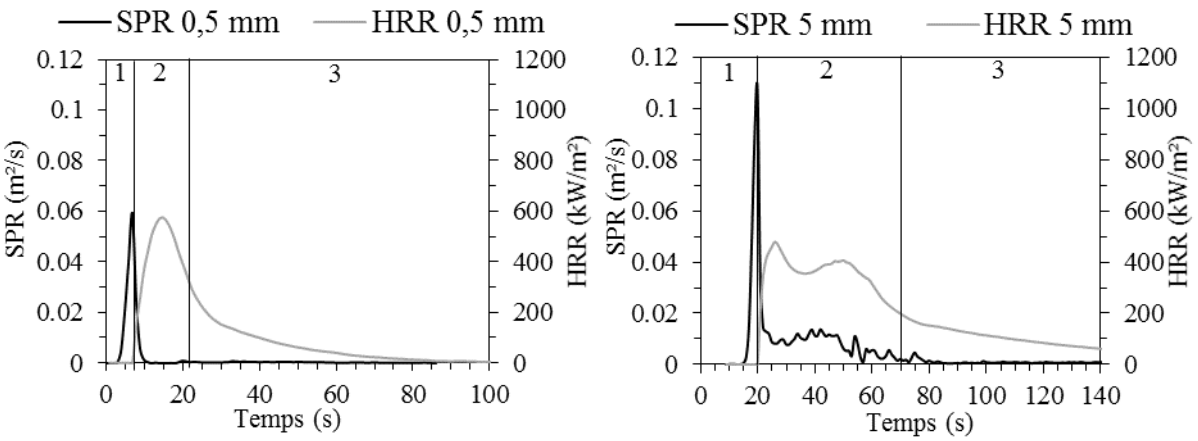



Figure 62 : Représentation du SPR et du HRR pour les feuilles (0,5 mm d'épaisseur) et les tiges de fougère (5 mm d'épaisseur) (1 : pré-ignition, 2 : combustion avec flamme et 3 : glowing)

La quantité totale de fumées (TSP) produite par les feuilles de fougère est de 0,27 ± 0,03 m², ce qui correspond aux valeurs de TSP obtenues pour le ciste à masse équivalente soit pour les feuilles et brindilles de ciste de 1 mm d'épaisseur (6 g). Le TSP des tiges de fougère est de 0,69 ± 0,12 m². Cette valeur est deux fois supérieure à celle des brindilles de ciste (0,33 ± 0,1 m²) pour une masse équivalente (15 g), soit pour des brindilles de ciste de 3 mm. Elle est également supérieure à celle des brindilles de ciste de même diamètre, soit 5 mm (0,55 ± 0,16 m²).

Pour la phase de pré-ignition, le pic de SEA calculé pour les feuilles de fougère est de 310,49 ± 117,26 $m^2.kg^{-1}$ (317,15 ± 139,15 $m^2.kg^{-1}$ pour la fougère sèche et 297,17 ± 78,69 $m^2.kg^{-1}$ pour la fougère verte), ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur obtenue pour les feuilles de ciste 316,19 ± 90,32 $m^2.kg^{-1}$ avec une même masse de combustible brûlée (6 g). Le pic de SEA est de 424,49 ± 97,5 $m^2.kg^{-1}$ (411,61 ± 102,77 $m^2.kg^{-1}$ et 432,22 ± 105,63 $m^2.kg^{-1}$ pour les tiges de fougère sèches et vertes respectivement). Cette valeur coïncide avec celles obtenues pour les brindilles de ciste. Ainsi, nous obtenons des pics de SEA pré-ignition identiques pour le ciste et pour la fougère (feuilles et brindilles/tiges) tandis que les pics de SPR pré-ignition sont plus importants dans le cas de la fougère. Ce phénomène est dû à un débit massique en pré-ignition plus important pour cette dernière ($6,14\times10^{-2}$ ± $2,37\times10^{-2}$ $g.s^{-1}$ pour les feuilles et $7,43\times10^{-2}$ ± $1,17\times10^{-2}$ $g.s^{-1}$ pour les tiges contre de $4,85\times10^{-2}$ ± $0,68\times10^{-2}$ $g.s^{-1}$ pour le ciste). Durant la phase de flamme, le SEA est faible et plutôt stable pour les feuilles (8,56 ± 6,82 $m^2.kg^{-1}$) comme pour les tiges (24,12 ± 11,17 $m^2.kg^{-1}$). Ces valeurs correspondent aux valeurs de SEA obtenues pour les brindilles de ciste.

### 4.1.2. Etude à l'échelle d'expérimentation du LSHR

Cette partie présente l'étude réalisée sur des arbustes de ciste à l'échelle du LSHR afin d'investiguer l'effet du changement d'échelle sur les émissions de fumées. Le protocole (cf. chapitre 2) est différent de celui utilisé avec le cône calorimètre, ce qui ne permettra pas une comparaison idéale. Cependant, les expériences présentent l'avantage de concerner des arbustes. La géométrie de la plante est donc respectée.

La Figure 63 présente les courbes de SPR de cinq expériences réalisées. Nous observons une bonne reproductibilité des tests. Durant la phase de pré-ignition, le SPR est faible, avec une valeur de $2{,}6\times10^{-2} \pm 1{,}4\times10^{-2}$ m².s$^{-1}$. Après l'ignition le SPR augmente et atteint une valeur pic de $6{,}8\times10^{-1} \pm 0{,}7\times10^{-1}$ m².s$^{-1}$ (25 ± 5 s après l'allumage), ce qui coïncide avec le comportement des courbes de HRR comme dans le cas du cône calorimètre. Le SPR diminue ensuite brusquement, et nous observons un changement de pente 70 s après l'allumage, qui correspond à la phase de smoldering. Durant la phase de smoldering, le SPR diminue progressivement jusqu'à zéro. En faisant une moyenne sur la durée de cette phase (entre le flameout et la fin de la combustion) nous obtenons une valeur de SPR moyenne de $2{,}5\times10^{-2} \pm 1{,}2\times10^{-2}$ m².s$^{-1}$, similaire à la valeur de SPR obtenue pour la phase de pré-ignition.

Nous constatons que, contrairement aux expériences réalisées à l'échelle du cône, le pic de SPR ne se produit pas au moment de l'ignition, et ce pour plusieurs raisons. Tout d'abord, seule une petite partie du houppier, soumise au flux radiatif issu des panneaux radiants avant l'ignition, se dégrade. De plus, le pic de SPR correspond à l'instant où l'ensemble du houppier est en flamme. Il convient également de remarquer que certaines particules de ciste ne sont pas totalement dégradées à l'issue de la phase de flamme, ce qui explique la production de fumées après le flame out, associée à une oxydation sans flamme de la matière solide.

Pour les expériences réalisées à l'échelle du cône calorimètre, les valeurs moyennes des pics de SPR étaient de $2{,}7\times10^{-2} \pm 0{,}2\times10^{-2}$ m².s$^{-1}$ lors de la phase de pré-ignition et de $6{,}5\times10^{-3} \pm 1{,}5\times10^{-3}$ m².s$^{-1}$ lors de la combustion avec flamme. Nous voyons que la valeur moyenne du SPR obtenue lors de la phase de pré-ignition avec le LSHR est très proche de la valeur du pic de SPR obtenue à l'échelle du cône.

Cependant, pour la phase de flamme, nous notons des valeurs de pics de SPR 100 fois plus importantes pour les expériences conduites avec le LSHR que dans le cas de celles menées avec le cône calorimètre. Cette observation est confirmée par les valeurs du TSP en phase de flamme, qui sont de 0,16 ± 0,1 m² (moyenne des feuilles et des brindilles de 1 et 2 mm d'épaisseur) pour le cône et de 16,41 ± 4,65 m² pour le LSHR. Enfin, avec le LSHR nous observons des valeurs

de SPR de $2,5\times10^{-2} \pm 1,2\times10^{-2}$ $m^2.s^{-1}$ après le flame out, tandis que pour cette phase le SPR était nul avec le cône. Cela provient d'une différence dans le mode de dégradation, il s'agit de smoldering à l'échelle du LSHR alors que nous avions du glowing avec le cône calorimètre.

Nous voyons donc que le changement d'échelle d'expérimentation conduit à des dynamiques de dégradation différentes. En effet, les phases où les pics de SPR se produisent sont inversés (phase de pré-ignition pour le cône et phase de flamme pour le LSHR). De plus, les émissions après le flame out n'avaient pas été révélées à l'échelle du cône. Il est toutefois important de comparer les valeurs des SEA lors des phases de pré-ignition et de flamme aux deux échelles. Les pics de SEA sont corrélés aux pics de SPR et se produisent donc durant la phase de pré-ignition pour le cône (avec une valeur moyenne de 453,72 ± 111,86 $m^2.kg^{-1}$ pour les feuilles et les brindilles de 1 et 2 mm d'épaisseur) et durant la phase de flamme pour le LSHR, avec une valeur moyenne de 2238,55 ± 586,72 $m^2.kg^{-1}$. Pour rappel, la valeur moyenne calculée lors de la phase de flamme était de 14,7 ± 8,2 $m^2.kg^{-1}$ pour les feuilles et les brindilles de 1 et 2 mm d'épaisseur et de 45 ± 10 $m^2.kg^{-1}$ pour les brindilles de plus grande épaisseur à l'échelle du cône. Le SEA obtenu à l'échelle du LSHR durant la phase de flamme est donc 50 à 150 fois plus important que celui obtenu à l'échelle du cône durant cette phase, ce qui coïncide avec le rapport 100 observé ci-dessus pour les pics de SPR. Nous avons également calculé des valeurs moyennes pour le SEA équivalentes durant les phases de pré-ignition (81,16 ± 13,52 $m^2.kg^{-1}$) et de smoldering (82,08 ± 33,7 $m^2.kg^{-1}$). Lors de la phase de pré-ignition, le SEA moyen calculé à l'échelle du LSHR est 5,6 fois plus faible que le pic de SEA obtenu avec le cône. Ces deux valeurs sont difficilement comparables du fait de la différence dans la dynamique de production de fumées.

Ces résultats montrent bien un effet d'échelle sur la production de fumées, notamment durant la phase de flamme. Cette dernière est 100 fois plus importante à l'échelle du LSHR qu'à l'échelle du cône calorimètre.

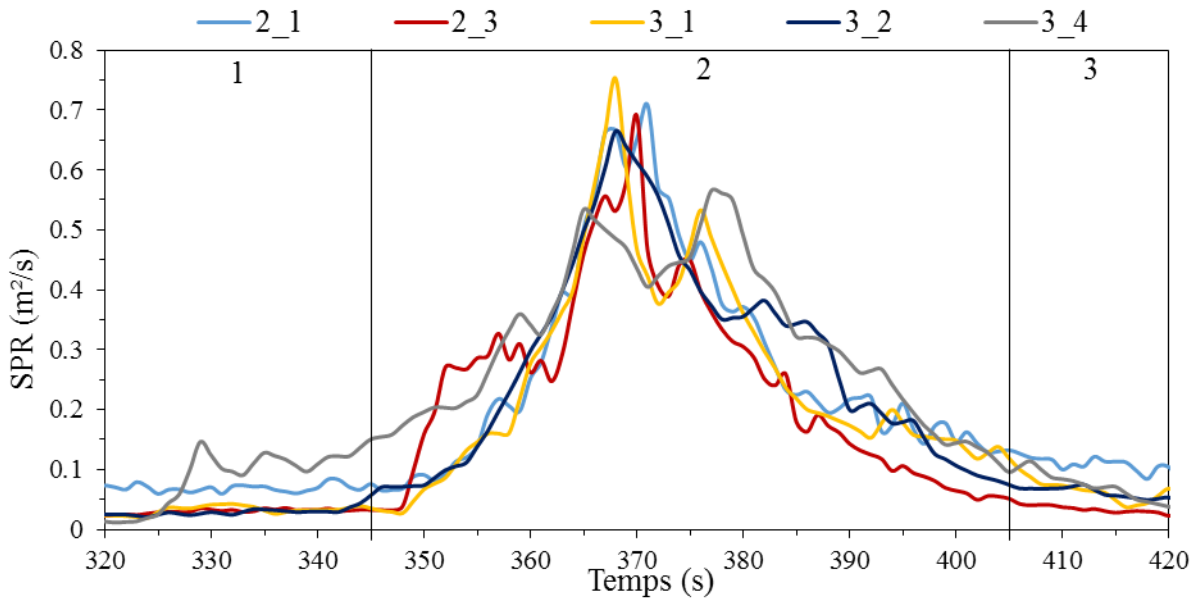



Figure 63 : SPR pour cinq expériences de combustion d'arbustes de cistes (1 : pré-ignition, 2 : combustion avec flamme et 3 : smoldering)

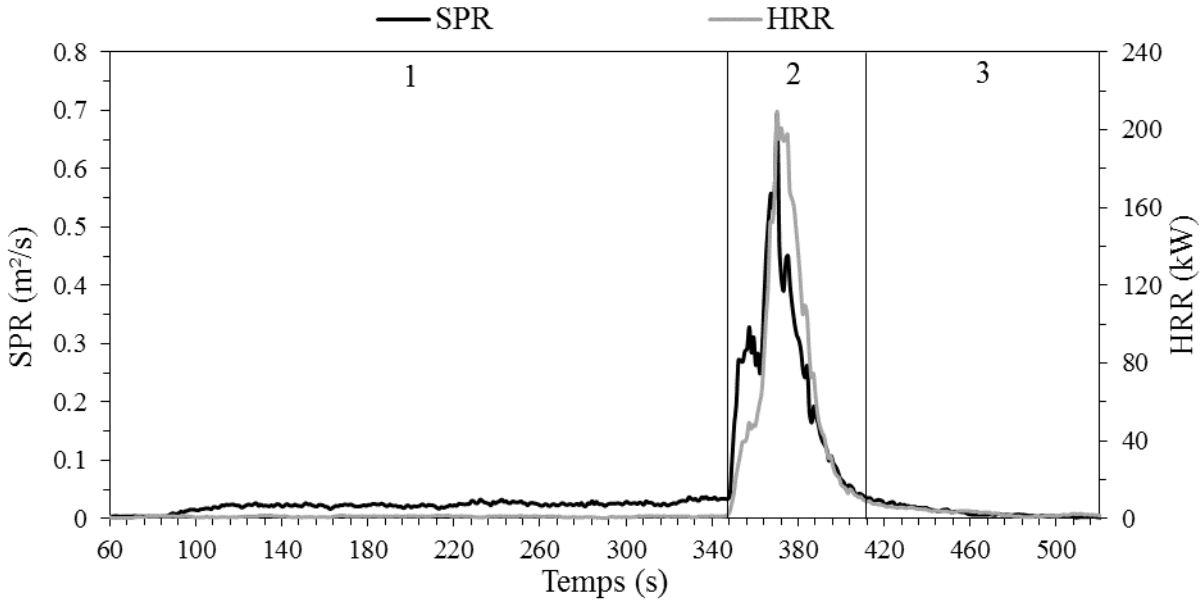



Figure 64 : SPR et HRR sur des pieds de ciste (1 : pré-ignition, 2 : combustion avec flamme et 3 : smoldering)

## 4.2. Echelle de mesure et d'analyse microscopique : caractérisation et quantification des aérosols

Dans les paragraphes précédents, nous avons constaté d'après la mesure du coefficient d'extinction *k*, et les calculs du SPR, du TSP et du SEA, qu'à l'échelle du cône calorimètre, l'opacité des fumées est plus importante durant la phase de pré-ignition que durant les phases de flamme et de glowing. Ces résultats corroborent nos observations visuelles. Les fumées sont plus denses et plus blanchâtres lors de cette phase que durant la phase de flamme, où les fumées sont noires. Cela semble indiquer que les aérosols émis durant ces deux phases sont de natures différentes. De ce constat, nous avons décidé de les récolter séparément afin de les quantifier et de les caractériser de manière indépendante. Cette partie de l'étude a été conduite sur des prélèvements réalisés à échelle du cône calorimètre. Seule l'observation des suies au microscope électronique à transmission, présentée dans la section 4.2.1 ci-dessous, a été effectuée sur des prélèvements réalisés aux échelles du cône calorimètre et du LSHR.

### 4.2.1. Caractérisation morphologique des aérosols

La Figure 65 montre la photographie des filtres en fibres de verre sur lesquels ont initialement été prélevés les aérosols, durant la phase de pré-ignition (filtre à gauche sur l'image) et au cours de la phase de flamme (filtre à droite sur l'image). Nous observons que les aérosols émis durant ces deux phases sont très différents. Ils sont jaunes, très odorants et collants en phase de pré-ignition. Tandis qu'ils sont noirs, peu odorants et non collants en phase de flamme.

Figure 65 : Photographie des aérosols prélevés sur des filtres durant la phase de pré-ignition (filtre à gauche sur la photo) et durant la phase de flamme (filtre à droite sur la photo)

*Observation au microscope électronique à balayage*

L'observation des filtres a été réalisée au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB). Sur la Figure 66 a nous observons les aérosols collectés durant la phase de pré-ignition. Il s'agit d'aérosols plus ou moins sphériques assimilables à des gouttelettes visqueuses enroulées autour des fibres de verre des filtres de prélèvement. Leur taille est de l'ordre de 1 à 2 µm. Sur la Figure 66 b nous percevons des aérosols de plus petite taille déposés à la surface du filtre qui semblent de nature solide. Les observations sont bien distinctes, nous n'observons pas d'aérosols solides lors de la dégradation pré-ignition et inversement il n'y a pas de gouttelettes émises en phase de flamme.

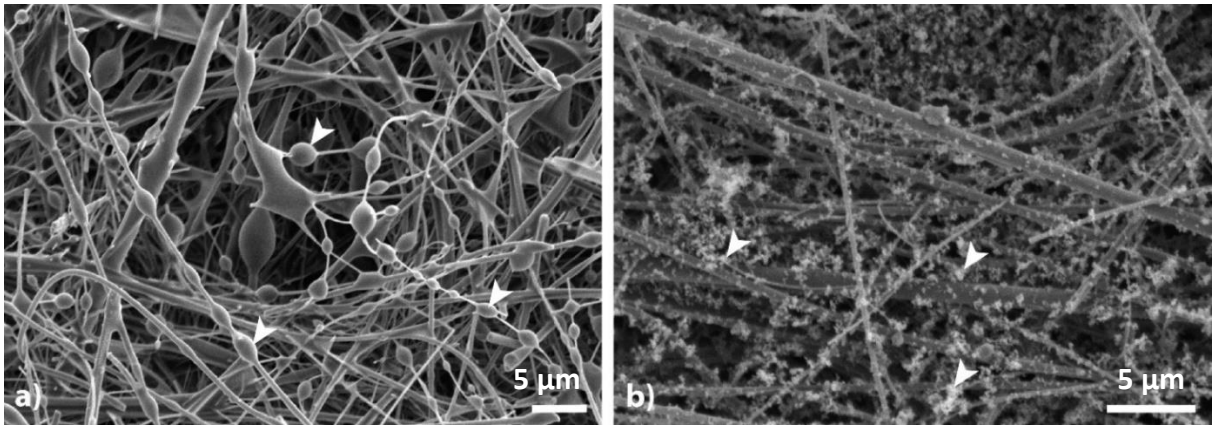



Figure 66 : Observation au MEB des aérosols prélevés sur des filtres en fibre de verre, a) durant la phase de dégradation pré-ignition et b) et durant la phase de flamme

Les aérosols émis lors de la phase de pré-ignition sont des goudrons, tel que nous l'avons vu dans le chapitre 3 (section 3.2.1). Les fumées blanches observées avant l'inflammation sont en partie composées de vapeur d'eau mais aussi de vapeurs d'hydrocarbures lourds recondensés. La dégradation du végétal entraine des émissions d'hydrocarbures légers et lourds. Au-dessus du combustible solide, ces hydrocarbures se mélangent avec l'air plus froid entrainé par la hotte du calorimètre. Leur température descend en dessous de la température de condensation et il apparait des microgouttes de goudrons. Lors de la phase de flamme, les aérosols solides émis sont des suies, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. Les prélèvements sur filtres en fibres de verre nous ont permis de mettre en évidence la nature différente de ces aérosols, par une observation visuelle (Figure 65) et une observation au MEB (Figure 66). Toutefois, ce mode de prélèvement s'est révélé inadapté à une observation morphologique au microscope, du fait de la surcharge des filtres (amas de suies) et de la pénétration des aérosols à l'intérieur

des fibres. De ce fait, des prélèvements ont été réalisés sur des filtres de nature différente, en Téflon® dans un premier temps, puis en polycarbonate. La Figure 67 montre l'observation microscopique (au MEB) des filtres en Téflon® (Figure 67 a et c) et en polycarbonate (Figure 67 b et d). Les aérosols sont déposés en plus faible quantité sur ces filtres par des temps d'exposition plus courts. De plus, leur structure est moins favorable à l'accumulation et laisse passer une partie des particules, contrairement aux filtres en fibres de verre. Ce mode de prélèvement permet une meilleure observation (Figure 67 a et b) avec un grossissement identique à celui utilisé précédemment (Figure 66). En augmentant le grossissement on parvient à distinguer la morphologie des aérosols (Figure 67 c et d). Elle est identique pour les aérosols émis par le ciste et la fougère. En revanche, il est difficile de définir leur taille ainsi que leur nombre. Cela est dû au fait que les aérosols solides sont émis en quantité importante et s'accumulent en tas sur les filtres. Nous avons donc changé le mode de prélèvement ainsi que le mode d'observation au microscope dans le but de caractériser morphologiquement ces particules.

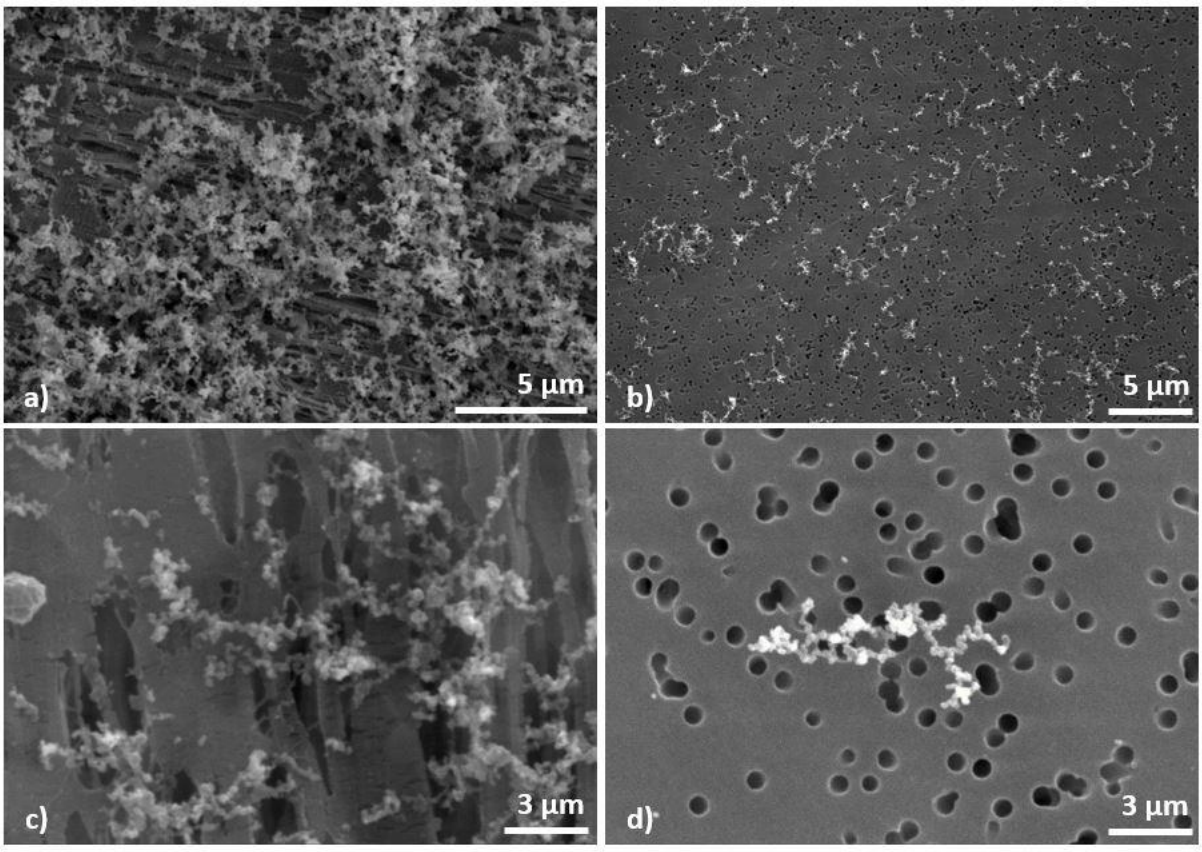



Figure 67 : Observations MEB des aérosols sur filtres a) et c) en Téflon® et b) et d) en polycarbonate

*Observations au microscope électronique à transmission*

Afin d'obtenir des informations plus précises sur la taille et la forme des aérosols émis en phase de flamme, des observations au microscope électronique à transmission (MET) ont donc été réalisées. Ces observations ne peuvent pas être réalisées sur les aérosols liquide à cause du vide à l'intérieur du MET car ces derniers seraient volatilisés. Les prélèvements ont été effectués sur des grilles en cuivre recouvertes d'un film en Formvar (grilles Formvar-Carbon 200 Mesh) (Figure 68 a) au moyen d'un dispositif spécifique relié à une pompe (Figure 68 b) aspirant les effluents dans le conduit d'extraction du cône calorimètre. Ce dispositif, constitué d'une pièce en laiton et d'une pièce en acier coulissant le long de la pièce en laiton, a été fournie par le laboratoire CORIA.

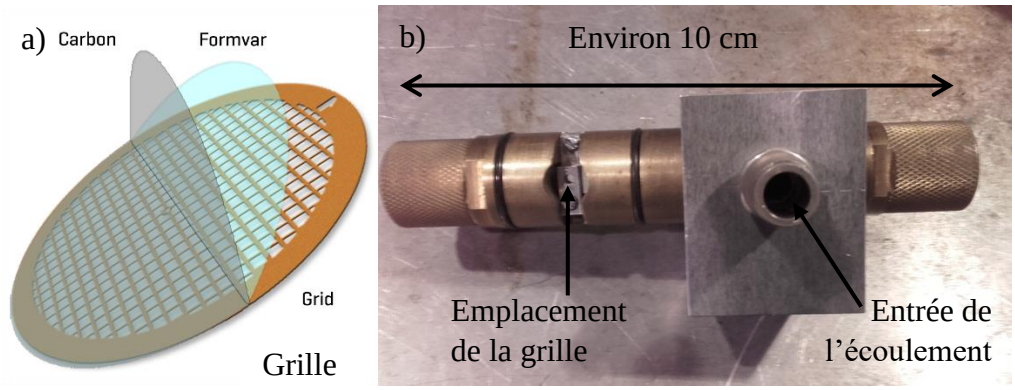



Figure 68 : Dispositif de prélèvements des aérosols pour l'observation au MET

Des clichés des particules issues de ce mode de prélèvement sont présentés sur la Figure 69. La Figure 69 a présente une vue d'ensemble des aérosols. Leur taille est pour la quasi-totalité inférieure à 1 µm. Ces observations proviennent du brûlage de ciste et de fougère. Les prélèvements ont été réalisés directement sur des grilles, lors de la combustion des végétaux, et n'ont subi aucun traitement avant l'observation. Les Figure 69 b à d montrent des aérosols à un grossissement plus important, permettant d'observer leur structure et de mesurer leur taille. Nous constatons qu'ils ont des formes diverses et que leur plus grande longueur varie entre 0,04 et 2 µm, bien que les particules supérieures à 1 µm de longueur restent assez rares (à ne pas confondre avec les tailles de particules qui seront évoquées dans la section suivante et qui correspondent à leurs diamètres aérodynamiques). Ils sont toujours composés de petites sphérules de tailles comprises entre 40 et 60 nm. Les sphérules sont regroupées en chaines ou

en tas. Cette morphologie d'agrégats de sphérules est caractéristique des particules de suie (Chakrabarty, et al. 2006).

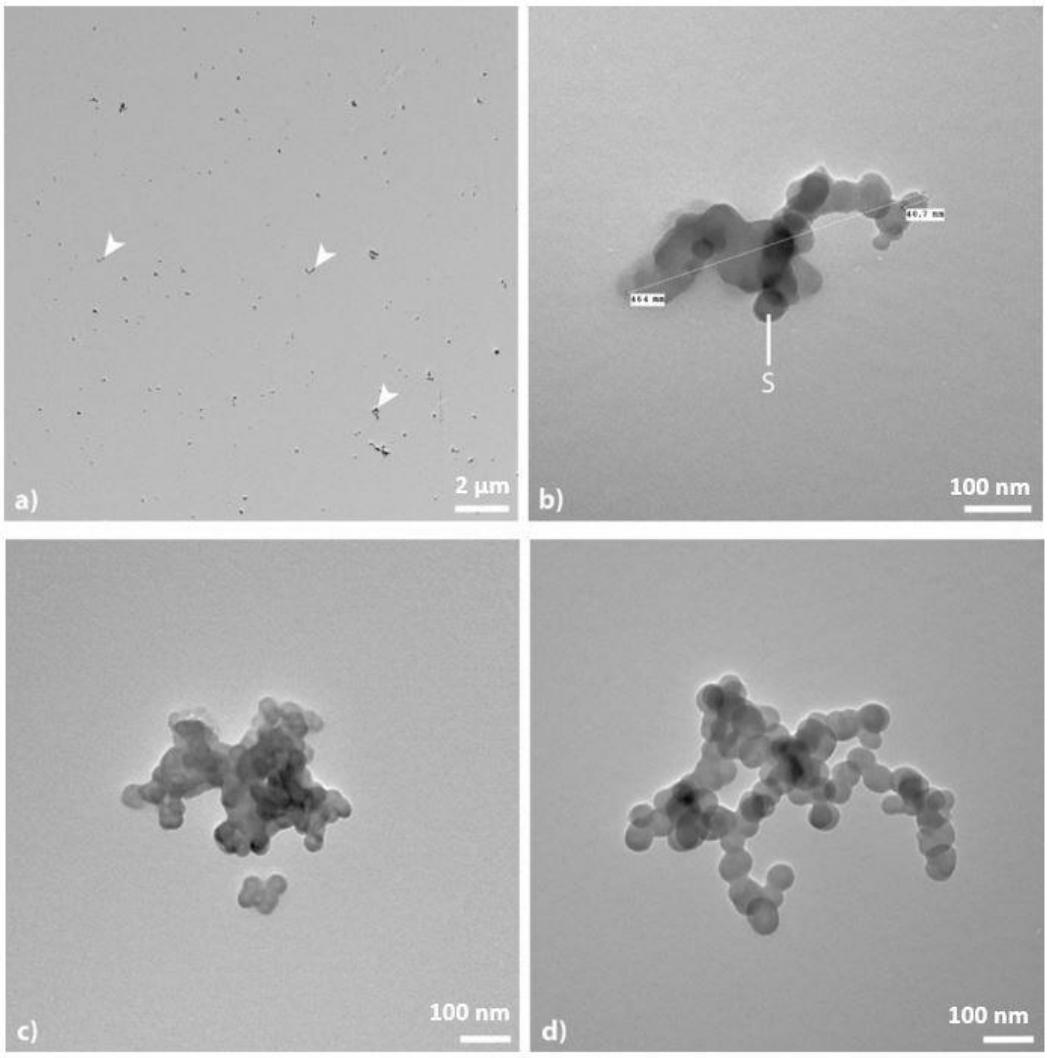



Figure 69 : Observations au MET des aérosols pour des expériences réalisées avec le cône calorimètre (les flèches indiquent les particules de suie) a) vue d'ensemble, b), c) et d) zoom sur différentes formes de particules

Les aérosols provenant de la combustion de ciste à l'échelle du LSHR ont également été observés au MET. Les observations sont présentées sur les Figure 70. Nous notons sur la Figure 70 b que certains d'entre eux sont identiques en formes et en tailles aux aérosols provenant de la combustion du ciste réalisée avec le cône calorimètre. En revanche, de nouveaux éléments ont été observés (cf. Figure 70 c et d). Il s'agit de particules de suies chargées avec une phase liquide, comme le suggère le halo dans lequel se trouve la particule ainsi que les tâches autour (Figure 70 c), reflétant des traces de goudrons. En effet, lors de la combustion du ciste sous le

LSHR, les deux types d'aérosols (liquides et solides) sont émis simultanément. La flamme se propage dans le houppier, provoquant un préchauffage devant le front de flamme, ce qui entraine l'émission de goudrons simultanément à la production des suies issues de la combustion. Nous n'avons pas observé de cendres sur nos prélèvements, ces dernières étant pourtant fréquemment présentes dans les fumées lors feux de forêt (Dokas, Statheropoulos et Karma 2007). Nous avons tout de même visuellement constaté l'émission de cendres et de flammèches dans les effluents lors des expériences réalisées avec le LSHR.

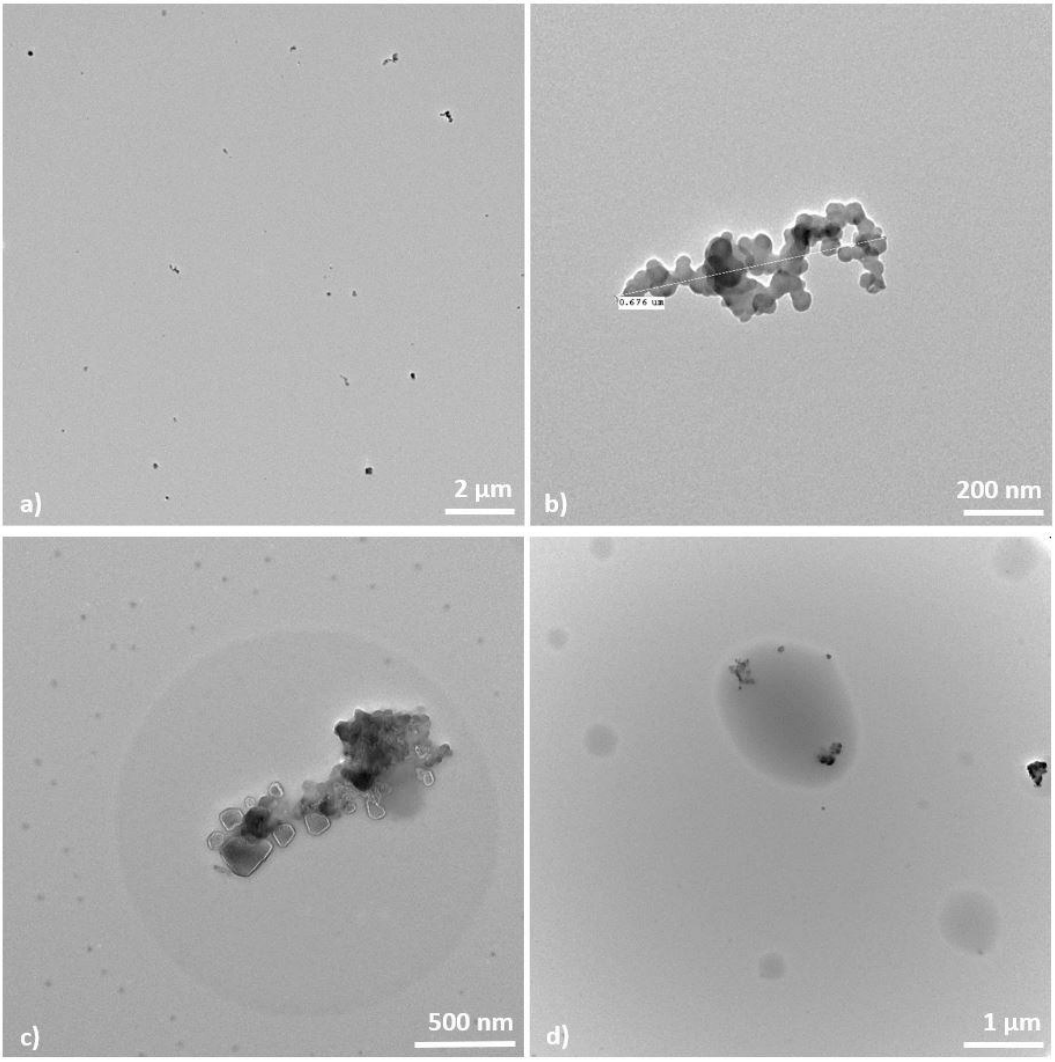



Figure 70 : Observations au MET des aérosols pour des expériences réalisées avec le LSHR a) vue d'ensemble, b) particule de suie, c) et d) particule de suie hydratée

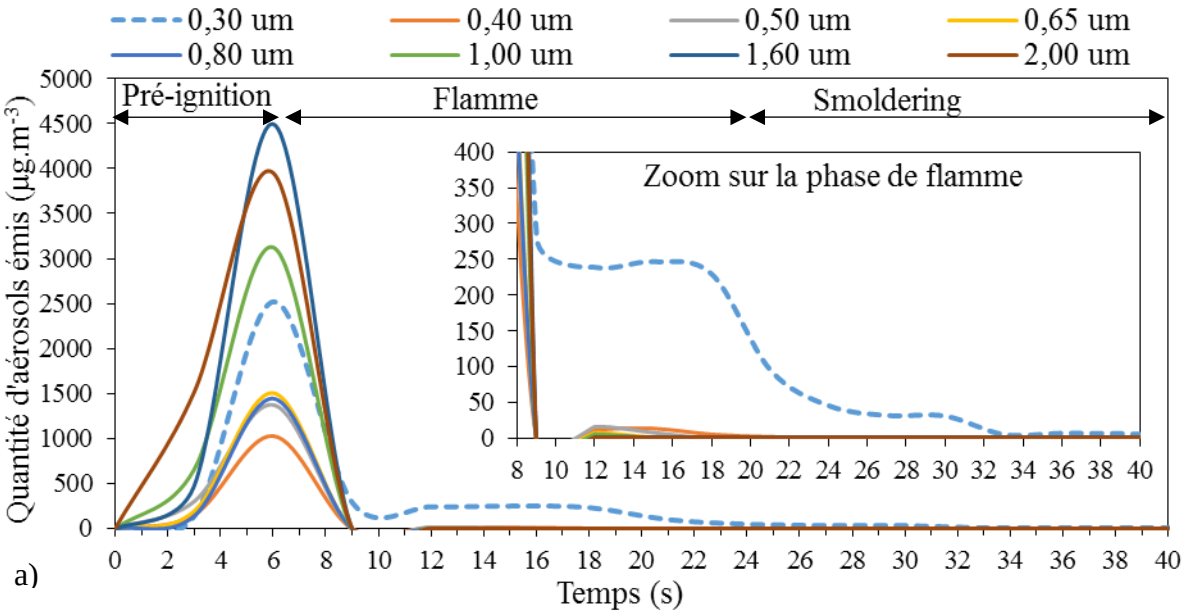
Ces observations mettent en lumière la différente nature des aérosols émis en fonction de la phase d'émission. Les aérosols émis lors de la dégradation pré-ignition sont des goudrons, constitués de carbone organique. Dans la littérature, ils sont appelés OC pour « *organic carbon* ». Alors que les aérosols émis durant la phase de flamme sont des suies et sont constitués

de carbone élémentaire. Ils sont appelés EC ou BC pour « *elemental carbon* » ou « *black carbon* » en fonction de la méthode d'analyse utilisée. Les EC sont quantifiés par analyse thermale évolutive (définie dans la section 4.2.3) suite à une collecte sur filtres, les BC sont quantifiés par des dispositifs de mesure laser (cf. chapitre 1, section 1.4.3). Dans un feu de forêt, ces deux types d'aérosols sont émis simultanément, tout comme dans nos expériences réalisées avec le LSHR. Dans la littérature ils sont récoltés simultanément. Les OC sont ensuite séparés des particules solides par extraction liquide-liquide à l'aide de différents solvants, et sont généralement définis comme étant la fraction soluble des particules. Dans notre cas, le dispositif expérimental du cône calorimètre nous a permis de réaliser les prélèvements distinctement en fonction des phases de combustion et ainsi d'étudier les OC et les BC séparément.

### 4.2.2. Caractérisation granulométrique des aérosols par mesure optique

Nous nous intéressons dans cette section à la distribution en tailles de ces aérosols. Pour cela, nous avons utilisé un dispositif optique (compteur GRIMM, cf. chapitre 2, section 2.2.4) qui permet de compter le nombre de particules pour des tailles allant de 0,3 à 20 µm et pour des concentrations comprises entre 0,001 et 100 $mg.m^{-3}$. La détermination de la taille des aérosols est importante pour des questions de santé publique. En effet, les particules en fonction de leur taille pénètrent dans la trachée, les bronches et les bronchioles. Les $PM_1$ (particules de taille inférieures à 1 µm) peuvent pénétrer profondément dans l'organisme. Les particules de l'ordre de 0,5 µm se déposent sur les alvéoles pulmonaires. En dessous de 0,5 µm, les particules se comportent comme des gaz dans l'organisme et suivent la ventilation pulmonaire (Leonard, et al. 2007). Les Figure 71 a et b présentent les concentrations massiques des aérosols émis au cours du temps, (tailles comprises entre 0,3 et 20 µm), pour les expériences réalisés au cône calorimètre et pour des feuilles et des brindilles de 8 mm d'épaisseur en exemple. Lors de ces expériences, nous avons constaté que le signal délivré par la mesure optique est saturé si on effectue le prélèvement directement dans le conduit d'extraction. Il est donc nécessaire de diluer la concentration des aérosols. Pour cela, nous nous sommes placés en extérieur, à 5 mètres de la bouche de l'extracteur. Ces mesures n'ont pas pour objectif de déterminer la concentration massique des aérosols car celle-ci dépend du taux de dilution. Il s'agit surtout de nous renseigner sur la distribution des tailles d'aérosols dans les fumées. Nous observons la même tendance concernant les tailles d'aérosols émis pour les expériences réalisées avec les feuilles et les brindilles de ciste de différentes épaisseurs. Cela implique que le type de combustible (feuilles ou brindilles) et l'épaisseur des échantillons n'influence pas la taille des aérosols émis.

Les aérosols émis durant la phase de dégradation pré-ignition ont principalement des tailles de 1,6 µm, 2µm, 1 µm et en moindre proportion une taille de 0,3 µm. La taille de particule de goudrons n'excède jamais 2 µm. Les goudrons peuvent être considérés comme des $PM_{2,5}$. En termes de taille, ces particules sont connues comme étant dangereuses pour la santé (Leonard, et al. 2007), (IARC 2017). Toutefois, les goudrons n'étant pas solides, le principal risque pour la santé provient de leur composition chimique et donc de leur nature intrinsèque plus que de leur taille (De Vos, et al. 2009), (Kelly et Fussell 2012). Lors de la phase de flamme, les principaux aérosols émis sont de plus petite taille, avec une grande majorité de particules de 0,3 µm, ainsi que de 0,4 µm et 0,5 µm. Ces observations sont en accord avec la littérature (Lighty, Veranth et Sarofim 2000), qui mentionne que les particules de suies sont inférieures 1 µm et font donc partie de la famille des $PM_1$, particulièrement dangereuses pour la santé (Leonard, et al. 2007). Nous rappelons, que la limite basse pour la mesure optique est de 0,3 µm. Cela implique notamment que d'éventuelles particules de suies plus fines ne sont pas détectées par le GRIMM.



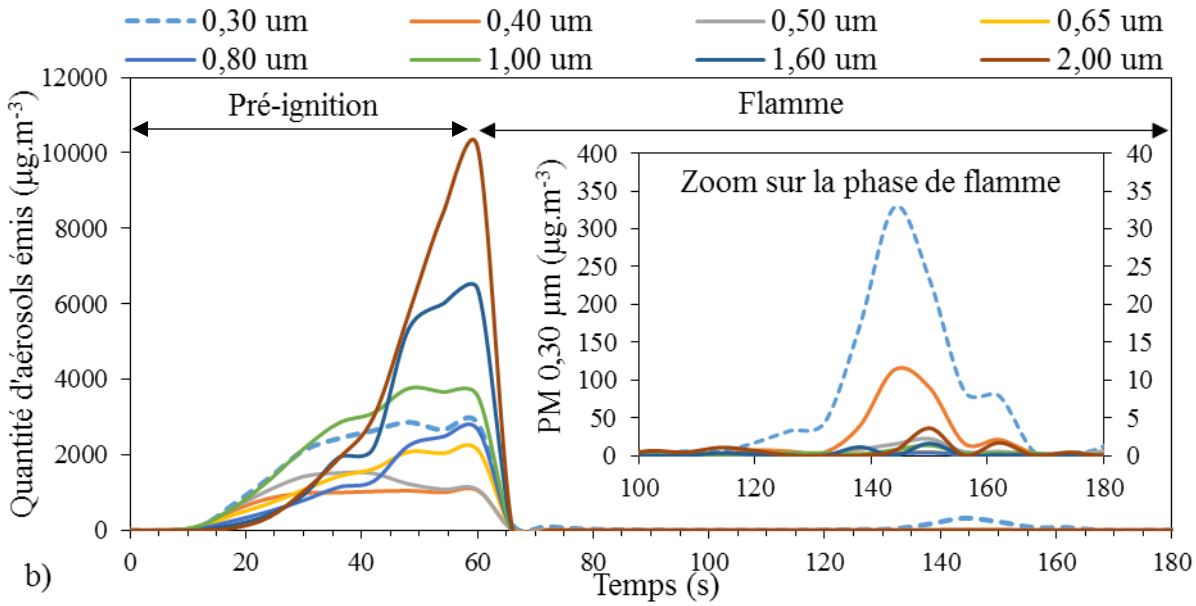



Figure 71 : Concentrations massiques des tailles d'aérosols émis pour les expériences avec a) des feuilles et b) des brindilles de ciste de 8 mm d'épaisseur

Ces résultats ont permis de confirmer les observations réalisées au MEB et au MET sur la taille des aérosols : émission d'aérosols de 1 à 2 µm en phase de dégradation pré-ignition et émission très majoritaire d'aérosols de 0,3 µm en phase de flamme (limite du compteur de particules). Ces résultats sont obtenus indépendamment de l'épaisseur caractéristique des combustibles étudiées (feuilles et brindilles).

### 4.2.3. Mesure du carbone élémentaire et du carbone organique

Des mesures sur le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique ont (OC) été effectuées sur les aérosols émis par des échantillons de ciste (feuilles et brindilles mélangés) et de fougère (verte uniquement, feuilles et tiges mélangés) à l'échelle du cône calorimètre. Ces analyses ont été réalisées par la société Analytice® (selon la méthode NIOSH 5040) grâce à une technique associant analyse thermale évolutive (TOA pour « *Thermal Optical Analysis* ») et détection par ionisation de flamme (FID). Le Tableau 12 présente les quantités de carbone organique, élémentaire et total obtenues pour le ciste et pour la fougère. Le carbone organique (OC) représente en masse 87,23% des aérosols émis par le ciste et 73,88% des aérosols émis par la fougère. Nous avons calculé le ratio de OC/EC afin de comparer nos résultats avec ceux de la littérature. Ce ratio est de 6,83 pour le ciste et 2,83 pour la fougère. Nous trouvons dans la littérature des valeurs assez disparates pour le ratio OC/EC, allant de 1,2 (Hosseini, et al.

2013) à 9,6 (Aurell, Gullett et Tabor 2015) pour du combustible forestier brûlé en laboratoire. Une autre étude réalisée sur différents combustibles forestiers en laboratoire fourni des ratios OC/EC compris entre 7,83 et 56 avec une valeur de 13,2 pour les combustibles de type maquis (McMeeking, et al. 2009). Les valeurs supérieures à 1 sont communes pour la combustion de la biomasse (J. Aurell, B. Gullett, et al. 2017).

Tableau 12 : Mesure des quantités de OC et EC

| Mesure | Ciste (µg) | Fougère (µg) |
|---|---|---|
| OC | 5600 | 990 |
| EC | 820 | 350 |
| TC | 6420 | 1340 |

### 4.2.4. Quantification des aérosols et facteurs d'émission associés

La quantification des aérosols émis lors de la combustion de ciste de Montpellier a été réalisée grâce à deux types de mesures distinctes : d'une part l'analyse gravimétrique de la masse d'aérosols prélevés, et d'autre part la mesure optique du coefficient d'extinction *k* des fumées, donnée par le laser He-Ne.

Les masses d'aérosols émises durant les phases de dégradation et combustion ont été déterminées à l'aide d'un dispositif de prélèvement comprenant des filtres en fibres de verre, et une pompe de prélèvement (débit de 4 $L.min^{-1}$) reliée au conduit d'extraction du cône calorimètre (cf. chapitre 2, section 2.2.4). Les prélèvements ont eu lieu sur des filtres différents durant la phase de dégradation pré-ignition puis durant la phase de flamme. Les filtres ont été pesés avant et après prélèvement sur une balance de précision (Balco Mettler® – AE 200, précision $10^{-5}$ g) afin d'en déduire la masse d'aérosols récoltés. La masse totale des aérosols produits a été estimée à partir du ratio entre le débit d'extraction des fumées du cône calorimètre et le débit de la pompe de prélèvement.

La masse d'aérosols produits $m_a$ peut également s'obtenir à partir du coefficient d'extinction *k* par la relation suivante :

$$m_a = \int_0^t \frac{k\dot{v}}{\sigma} dt \qquad (77)$$

où $\dot{v}$ ($m^3.s^{-1}$) représente le débit volumique des fumées et $\sigma$ ($m^2.kg^{-1}$) est la surface d'extinction spécifique par unité de masse d'aérosols. La quantification des aérosols émis lors des phases de

dégradation pré-ignition et de flamme est alors réalisée en deux étapes. Dans une première étape, nous avons déterminé la surface d'extinction spécifique $\sigma_\varphi$ pour les deux types d'aérosols mis en évidence selon la phase d'émission $\varphi$, par la relation suivante :

$$\sigma_\varphi = \int_0^{t_p} \frac{k\dot{v}}{m_{a,pesée_\varphi}} dt \quad (78)$$

où $m_{a,pesée_\varphi}$ représente la masse, obtenue par pesée, des aérosols récoltés pour chaque phase durant un temps $t_p$ de prélèvement. Le Tableau 13 présente les valeurs de $\sigma_\varphi$ obtenues en fonction des phases de dégradation, pour les feuilles et les brindilles de ciste.

Tableau 13 : Valeurs de $\sigma_\varphi$ obtenues en fonction des phases de dégradation, pour les feuilles et les brindilles de ciste

| **Echantillons** | **$\sigma_{pré\text{-}ignition}$ ($m^2.g^{-1}$)** | **$\sigma_{flamme}$ ($m^2.g^{-1}$)** |
|---|---|---|
| Feuilles | 3,29 ± 0,47 | 8,29 ± 0,53 |
| Brindilles | 3,29 ± 0,51 | 8,29 ± 0,76 |

Ces valeurs sont proches de celles relevées dans la littérature où Mulholland et Croarkin (2000) donnent également des valeurs différentes pour les phases de pré-ignition et de flamme avec $\sigma_{Pré-ignition}$ = 4 ± 1 m².g$^{-1}$ et $\sigma_{flamme}$ = 8,7 ± 1,1 m².g$^{-1}$, pour une combustion sur-ventilée. Nous n'avons pas relevé de différence entre les valeurs de $\sigma_\varphi$ pour les feuilles et les brindilles de ciste pour une même phase de dégradation. En revanche les valeurs de $\sigma_\varphi$ diffèrent fortement en fonction des phases de combustion et donc de la nature des aérosols émis. En effet, la surface d'extinction spécifique par unité de masse d'aérosols $\sigma_\varphi$ dépend de la distribution, de la taille et des propriétés optiques des particules présentes dans la fumée.

Dans une deuxième étape, nous avons déterminé la masse d'aérosols produite pour l'ensemble des expériences réalisées sur toutes les particules de ciste de différente taille caractéristique, présentées dans la première partie de ce chapitre. Pour cela, nous avons calculé $m_a$ en utilisant les différentes valeurs de $\sigma_\varphi$ déterminées pour chaque phase d'émission. La Figure 72 présente la masse d'aérosols produite par phase d'émission, en fonction de l'épaisseur des échantillons de ciste. Nous constatons que la masse d'aérosols totale, qui varie de 0,065 g

pour les brindilles de 1 mm, à 0,31 g pour les brindilles de 20 mm, croît linéairement avec l'épaisseur du combustible suivant l'équation :

$$m_a = 0{,}012d + 0{,}061 \quad (79)$$

Pour comprendre ce comportement, il est nécessaire d'observer les masses d'aérosols produites durant les phases de pré-ignition et de flamme séparément. La masse d'aérosols émis lors de phase de pré-ignition, $m_{a_{pré-ig}}$ augmente de 0,062 à 0,1 g pour les échantillons d'épaisseurs inférieure ou égale à 4 mm, ce qui représente 87,41 ± 6,65% de la masse d'aérosols totale. Puis elle se stabilise pour les brindilles de plus de 4 mm d'épaisseur, avec une valeur moyenne de 0,106 ± 0,017 g. Nous notons que $m_{a_{pré-ig}}$ est corrélée à la durée de la phase de pré-ignition (Figure 33 et Figure 60) qui présente la même tendance. La masse d'aérosols émis durant la phase de flamme, $m_{a_{flam}}$ croît linéairement avec l'épaisseur du combustible, de manière analogue à la masse d'aérosols totale. $m_{a_{flam}}$ est donc proportionnelle à la masse de combustible brûlée durant la phase de flamme, qui est considérablement plus importante que la masse de combustible perdue avant l'ignition.

Le ratio entre les aérosols émis durant la phase de pré-ignition (assimilables aux OC) et ceux émis lors de la flamme (assimilables aux EC) est de 6,79 ± 1,29 pour les feuilles et les brindilles inférieures ou égales à 4 mm d'épaisseur, et il est en moyenne de 1,39 ± 0,71 pour les brindilles d'épaisseur supérieure à 4 mm. Ces valeurs sont en accord avec le ratio OC/EC calculé à partir des analyses TOA qui était de 6,83 pour le ciste.

La comparaison avec une précédente étude (Romagnoli 2014) dans laquelle la phase de pré-ignition n'était pas prise en compte (l'allumage des échantillons se faisait à l'éthanol) montre que la masse d'aérosols mesurée dans la présente étude est bien plus élevée du fait de la présence d'aérosols émis durant la phase de dégradation pré-ignition. En effet, pour une même masse de combustible (15 g) la masse d'aérosols est de 0,084 ± 0,03 g dans notre cas tandis qu'elle était de 0,019 ± 0,002 g dans cette précédente étude (Romagnoli 2014). En revanche, nos résultats sont en accord avec cette précédente étude pour la masse d'aérosols émis en phase de flamme, qui est de 0,012 ± 0,003 g dans notre cas. Ces résultats mettent en lumière la nécessité de prendre en considération cette phase de dégradation pré-ignition lors de la quantification des fumées afin de prédire ces émissions au plus juste, pour les modèles d'émission utilisés dans les modèles de propagation d'incendie.

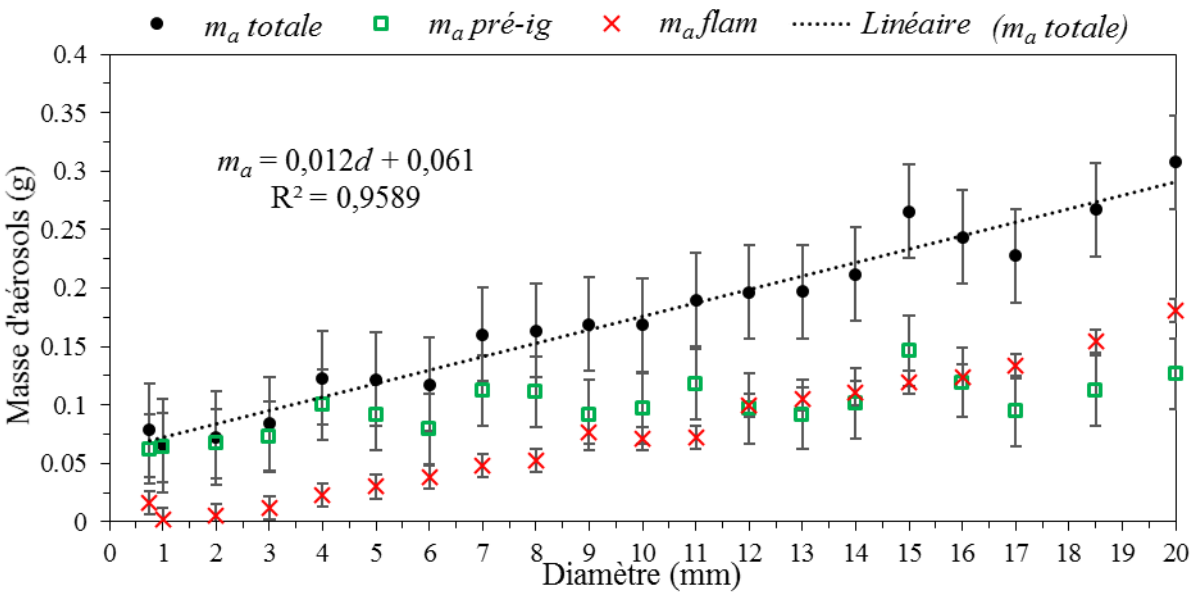



Figure 72 : Masse d'aérosols émise en fonction de l'épaisseur du combustible et des phases de combustion

Les facteurs d'émission des aérosols en fonction des phases de combustion ont été calculés selon les formules suivantes :

$$FE_{\varphi} = \frac{m_{a_{\varphi}}}{m_b} \quad (80)$$

$$FE_a = FE_{pré-ig} + FE_{flam} + FE_{glow} \quad (81)$$

avec $FE_{\varphi}$ le facteur d'émission pour une phase de dégradation donnée ($\varphi$ = pré-ig, flam et glow respectivement pour les phases de pré-ignition, de flamme et de glowing), $m_{a_{\varphi}}$ la masse d'aérosols émise durant la phase considérée et $m_b$ la masse sèche de combustible brûlée. Les facteurs d'émission totaux des aérosols $FE_a$, sont obtenus en sommant les facteurs d'émission des différentes phases (notons que $FE_{glow} = 0$, à l'exception du cas des feuilles de fougère vertes).

La Figure 73 présente les facteurs d'émission (FE) des aérosols en fonction de la taille des échantillons de ciste et de fougère pour les différentes phases de dégradation. Pour la phase de dégradation pré-ignition, les $FE_{pré-ig}$ du ciste sont de 9,17 ± 3,29 g $Kg^{-1}$ pour les feuilles et de 12,72 ± 4,56 g $Kg^{-1}$ pour les brindilles de 1 mm d'épaisseur. Puis ils diminuent lorsque l'épaisseur caractéristique des échantillons de ciste augmente, suivant la relation :

$$FE_{pré-ig} = 14{,}25d^{-0{,}84} \quad (82)$$

où $d$ représente l'épaisseur caractéristique des feuilles et le diamètre des brindilles de ciste. Cette tendance est liée à la masse de combustible dégradée lors de la phase de pré-ignition ($m_{pré-ig}$), qui augmente de manière significativement moins importante que la masse totale brûlée ($m_b$), avec l'épaisseur caractéristique des échantillons. Nous supposons qu'elle est également la résultante de la différence dans la structure ligno-cellulosique des feuilles et des brindilles de ciste de 1 mm d'épaisseur par rapport aux brindilles de plus grande épaisseur. Le $FE_{pré-ig}$ moyen pour l'ensemble des échantillons de ciste est 3,56 ± 3,21 g.kg$^{-1}$.

Concernant la fougère, nous observons une différence significative dans la production d'aérosols entre les tiges de fougère verte et au repos végétatif (sèche). Les feuilles (sèches et vertes) et les tiges (vertes uniquement) de fougère émettent des quantités de goudrons comparables aux feuilles et aux brindilles de ciste de 1 mm d'épaisseur avec des valeurs de $FE_{pré-ig}$ de 13,03 ± 0,93 et 10,47 ± 1,29 g.kg$^{-1}$ pour les feuilles sèches et vertes et 13 ± 6,71 g.kg$^{-1}$ pour les tiges de fougère verte. Le $FE_{pré-ig}$ des tiges de fougère verte peut être attribué à leur structure creuse comme discuté à la section 4.1.1. En revanche, les tiges de fougère sèche émettent une quantité de goudrons nettement inférieure avec une valeur de $FE_{pré-ig}$ de 6,19 ± 0,21 g.kg$^{-1}$. Ce $FE_{pré-ig}$ plus faible que celui des tiges vertes est dû à la durée de la phase de pré-ignition, qui est réduite de moitié dans le cas des tiges sèches (11 ± 1 s, contre 20,4 ± 8,5 s pour les tiges vertes). L'état du cycle végétatif de la fougère influence donc la production de goudrons pour les tiges mais pas pour les feuilles. Enfin, bien que les valeurs des pics de SPR (cf. section 4.1.1) dénotent une différence dans les dynamiques de dégagement des aérosols pour le ciste et la fougère, nous constatons que les facteurs d'émission sont voisins pour ces deux espèces.

Pour la phase de combustion avec flamme, les $FE_{flam}$ présentent d'abord une légère augmentation (Figure 73) en fonction de l'épaisseur caractéristique des échantillons (ciste et fougère confondus) avant de se stabiliser. Leur courbe de tendance suit la relation :

$$FE_{flam} = 0{,}35ln(d) + 0{,}56 \quad (83)$$

Le $FE_{flam}$ moyen est de 1,34 ± 0,42 g.kg$^{-1}$ pour les échantillons de ciste et de 1,31 ± 0,64 g.kg$^{-1}$, ciste et fougère confondus. Les feuilles de ciste et les tiges de fougère sèche présentent des valeurs quelque peu supérieures, de 2,41 ± 0,52 g.kg$^{-1}$ et 3,15 ± 0,72 g.kg$^{-1}$ respectivement, qui sont exclus de cette équation. Ce résultat est accord avec la valeur de 1,318 ± 0,193 g.kg$^{-1}$ donnée par Romagnoli (2014) pour la combustion d'aiguilles de pin. L'émission de suies durant la phase de flamme est donc peu dépendante de l'épaisseur caractéristique des échantillons ou encore de l'espèce végétale considérée.

Les facteurs d'émission des aérosols sont plus importants en phase de pré-ignition qu'en phase de flamme pour les échantillons dont l'épaisseur est inférieure ou égale à 8 mm. En revanche, pour les brindille d'épaisseur supérieure à 8 mm, les facteurs d'émission se stabilisent pour la phase de flamme et deviennent équivalent aux facteurs d'émission en phase de pré-ignition qui continuent de diminuer. Pour comprendre ce comportement il est nécessaire de mentionner que la durée de la phase de pré-ignition est constante pour les brindilles d'épaisseur supérieure à 5 mm (aux alentours de 50 s) tandis que la durée de la phase de flamme augmente avec l'épaisseur des échantillons (Figure 60), car la masse de ces derniers augmente (cf. chapitre 3, Figure 30). Les facteurs d'émission en phase de flamme sont constants pour les brindilles dont l'épaisseur est supérieure à 8 mm car la masse de combustible brûlée durant cette phase augmente, tout comme la masse totale de combustible brûlée. En effet, la masse d'aérosols émis durant la phase de flamme est proportionnelle à la masse de combustible brûlée, qui est considérablement plus importante que la masse perdue avant l'ignition (dont l'effet devient négligeable dans l'Equation 80).

Enfin, nous notons une émission d'aérosols durant la phase de glowing pour les feuilles de fougère verte, avec un FE de 1,91 ± 0,61 $g.kg^{-1}$, qui n'est pas observée pour les autres échantillons.

Les facteurs d'émission pour l'ensemble des phases diminuent lorsque l'épaisseur des échantillons de ciste augmente, suivant l'équation :

$$FE_a = 11{,}92d^{-0{,}53} \quad (84)$$

Ils suivent la même tendance que les $FE_{pré\text{-}ig}$, la phase de pré-ignition étant la principale contributrice de l'émission d'aérosols pour les échantillons d'épaisseur inférieure ou égale à 9 mm. Les valeurs maximales des facteurs d'émission totaux observées pour les échantillons de ciste sont de 13,05 ± 4 $g.kg^{-1}$ et de 11,58 ± 3 $g.kg^{-1}$. Ils correspondent aux émissions des brindilles de 1 mm d'épaisseur et des feuilles respectivement. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs observées pour les échantillons de fougère verte, qui sont de 12,65 ± 1,72 $g.kg^{-1}$ et 14,3 ± 6,52 $g.kg^{-1}$ respectivement pour les feuilles et les tiges, et pour les échantillons de fougère sèche, qui sont de 13,07 ± 0,93 $g.kg^{-1}$ et 9,34 ± 0,92 $g.kg^{-1}$ respectivement pour les feuilles et les tiges. Pour le ciste, la valeur minimum observée correspond à la moyenne des émissions des échantillons de plus grande épaisseur (supérieure à 16 mm) et est égale à 2,5 ± 0,3 $g.kg^{-1}$. Le facteur d'émission total moyen pour l'ensemble des échantillons de ciste est 4,87 ± 3,11 $g.kg^{-1}$. Pour la fougère le facteur d'émission total moyen est 11,21 ± 2,63 $g.kg^{-1}$ lorsque qu'elle est sèche et 13,47 ± 1,17 $g.kg^{-1}$ lorsqu'elle est verte.

Toutes ces valeurs sont en accord avec la littérature, qui propose des valeurs allant de 7,2 ± 2,3 g.kg$^{-1}$ (Andreae et Merlet 2001) à 11,6 ± 6,9 g.kg$^{-1}$ (McMeeking, et al. 2009), (Aurell, Gullett et Tabor 2015) pour des expériences réalisées en laboratoire. Garcia-Hurtado et Alves proposent des valeurs quasi-identiques de 3,4 et 3,5 g.kg$^{-1}$ (Garcia-Hurtado, Pey, et al. 2013), (Alves, Gonçalves, et al. 2010) pour des feux de maquis méditerranéens, qui rejoignent la valeur de 4,3 g.kg$^{-1}$ proposée par Vicente pour une végétation de type forêt méditerranéenne (Vicente, Alves et Calvo, et al. 2013). Ces valeurs correspondent également à celles proposées pour des feux de maquis semi-arides (7,06 ± 1,5 g.kg$^{-1}$ (Yokelson, et al. 2013)), mais aussi de maquis tempérés (9,7 ± 4,3 g.kg$^{-1}$ (Urbanski, Hao et Baker 2009)) ou californiens (7,85 ± 0,55 et 11,9 ± 5,8 g.kg$^{-1}$ (Hardy, et al. 1996), (Akagi, et al. 2011)).

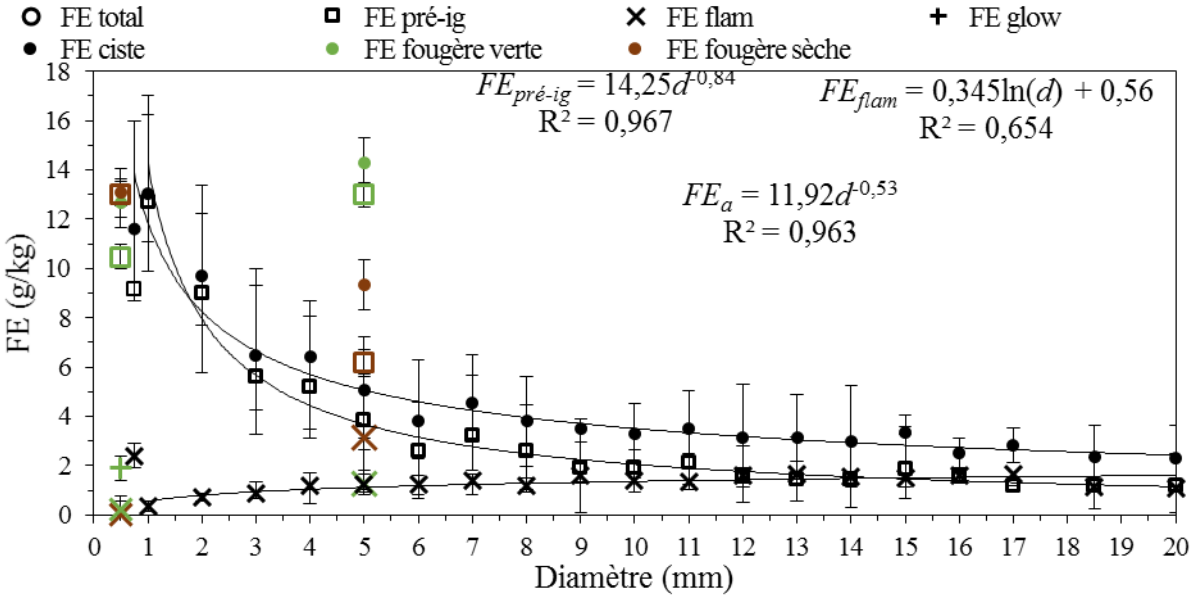



Figure 73 : Facteurs d'émission des aérosols en fonction des phases de dégradation et de l'épaisseur des échantillons de ciste et de fougère

Afin de mieux appréhender la dynamique d'émission des aérosols lors de la combustion nous avons calculé les taux d'aérosols émis par phase pour le ciste, définis par les relations suivantes :

$$Y_{a_{pré-ig}} = \frac{m_{a_{pré-ig}}}{m_{b_{pré-ig}}} \text{ et } Y_{a_{flam}} = \frac{m_{a_{flam}}}{m_{b_{flam}}} \quad (85)$$

où $m_{a_{pré-ig}}$ et $m_{a_{flam}}$ représentent les masses d'aérosols émises dans les phases de pré-ignition et de flamme, $m_{b_{pré-ig}}$ et $m_{b_{flam}}$ sont respectivement les masses de ciste brûlées dans les phases de pré-ignition et de flamme. Les valeurs obtenues sont présentées dans la Figure 74 en fonction

de l'épaisseur des feuilles et des brindilles du ciste. Nous remarquons que la valeur de $Y_{a_{pré-ig}}$ présente un maximum pour les feuilles et les brindilles de ciste de 1 mm d'épaisseur et que sa valeur vaut 66,84 ± 17,42 g.kg$^{-1}$ pour les échantillons d'épaisseur supérieure à 1 mm. Concernant la phase de flamme, nous voyons que $Y_{a_{flam}}$ augmente avec l'épaisseur des échantillons, tout comme $FE_{a_{flam}}$. $Y_{a_{pré-ig}}$ est beaucoup plus important que $Y_{a_{flam}}$ avec un facteur 100 pour les feuilles et un facteur moyen de 45 pour les branches, entre la phase de pré-ignition et la phase de flamme.

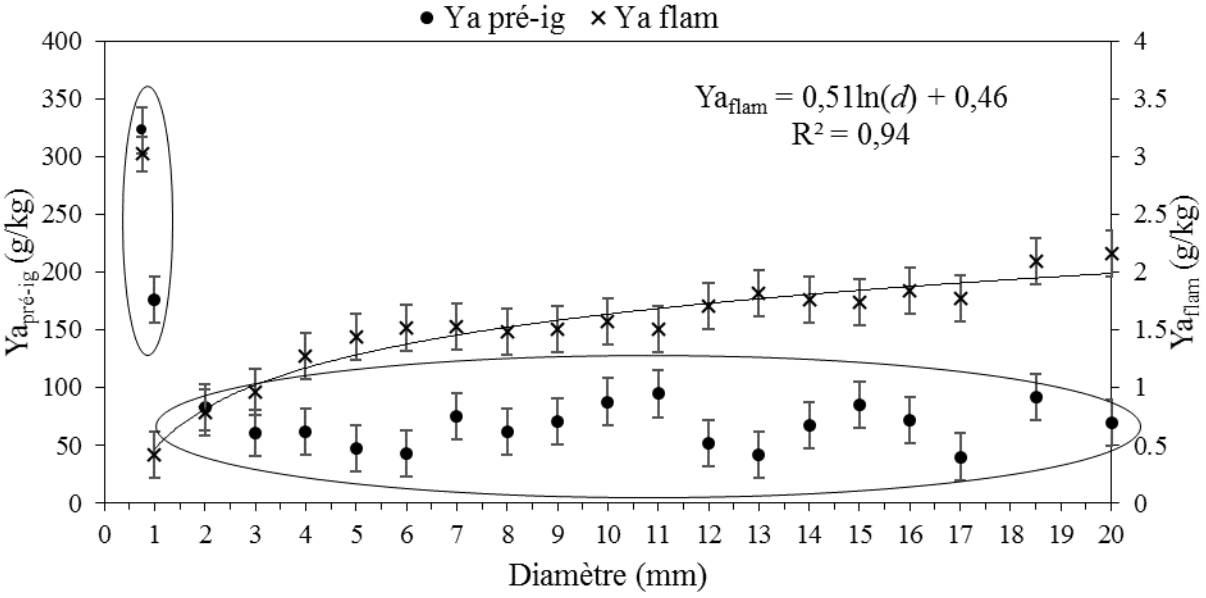



Figure 74 : Taux d'aérosols émis pour chaque phase de combustion en fonction du diamètre des échantillons

### 4.3. Echelle de mesure et d'analyse moléculaire : facteurs d'émissions des gaz et des COV

Dans cette partie nous étudions la composition chimique des fumées en gaz et COV, et nous présentons les facteurs d'émission de ces constituants. L'étude a été réalisée à trois échelles d'expérimentation, à savoir le cône calorimètre, le LSHR et l'échelle du terrain (brûlages dirigés), dans l'optique de s'assurer de la cohérence des résultats entre les différentes échelles. Il s'agira d'examiner s'il est possible de mener des expérimentations à la plus petite échelle, celle du cône calorimètre (appareil normé), ce qui permettrait de réaliser un maximum d'expérimentations en un minimum de temps et d'obtenir des données utilisables à la pleine échelle. Les résultats détaillés dans la suite de cette partie concernent uniquement l'étude réalisée en laboratoire avec le cône calorimètre pour le ciste de Montpellier et la fougère Aigle.

Les résultats obtenus à l'échelle du LSHR et à l'échelle du terrain sont brièvement rapportés ici et sont présentés en Annexe 3 et 4.

### 4.3.1. Facteurs d'émission des espèces gazeuses et des COV

Les Figure 75 et Figure 76 présentent les facteurs d'émission des deux principaux gaz émis lors de la combustion de la biomasse, à savoir le dioxyde et le monoxyde de carbone ($CO_2$ et CO). Les facteurs d'émission ont été tracés pour les phases de dégradation pré-ignition, combustion avec flamme et glowing en fonction de l'épaisseur caractéristique des échantillons. Les facteurs d'émission (FE) ont été calculés à partir de la relation suivante :

$$FE_x = \frac{m_x}{m_b} \quad (86)$$

où $m_x$ représente la masse émise de l'espèce *x*. Le facteur d'émission total (FE total) du $CO_2$ (Figure 75) est quasi constant quel que soit le diamètre des combustibles. Sa valeur moyenne est 1540,26 ± 47,91 g.kg$^{-1}$ pour le ciste, tous diamètres confondus, alors qu'il est de 1665,97 ± 23,51 g.kg$^{-1}$ si on considère seulement les feuilles et les brindilles de ciste de 1 mm, qui ont une composition légèrement différente des brindilles dont l'épaisseur est supérieure ou égale à 2 mm. Pour la fougère, nous retrouvons des différences en fonction de son cycle de développement (sec ou vert). Le FE moyen est de 1615,36 ± 28,74 g.kg$^{-1}$ pour la fougère sèche (proche de la valeur obtenue pour les feuilles et rameaux de ciste). La fougère verte en revanche, présente un FE moyen de 1423,04 ± 75,97 g.kg$^{-1}$. Cette valeur est inférieure aux valeurs obtenues pour le ciste et la fougère sèche. Cela peut être dû à la quantité de carbone dans le combustible, qui est inférieure pour la fougère verte (47,7%) par rapport au ciste (49%, valeur moyenne pour les feuilles et les brindilles) et à la fougère sèche (50,3%).

Nous notons que les FE globaux sont en accord avec la littérature. En effet, nous avons relevé dans la littérature des FE totaux de 1550 ± 95 g.kg$^{-1}$ (Andreae et Merlet 2001), 1538 ± 125 g.kg$^{-1}$ (McMeeking, et al. 2009), 1565 ± 128 g.kg$^{-1}$ (Soares Neto, et al. 2011), 1712 ± 66 g.kg$^{-1}$ (Romagnoli 2014) et 1793 ± 12 g.kg$^{-1}$ (Aurell, Gullett et Tabor 2015) pour des expériences réalisées en laboratoire. Les valeurs relevées sur des expériences de terrain pour des feux de type maquis sont du même ordre de grandeur, à savoir 1478 ± 18 g.kg$^{-1}$ (Hardy, et al. 1996), 1684 ± 45 g.kg$^{-1}$ (Urbanski, Hao et Baker 2009), 1700 g.kg$^{-1}$ (Alves, Gonçalves, et al. 2010), 814 – 1752 g.kg$^{-1}$ (Garcia-Hurtado, Pey, et al. 2013), 1710 ± 39 g.kg$^{-1}$ (Akagi, et al. 2011) et 1674 g.kg$^{-1}$ (Yokelson, et al. 2013).

L'examen des FE par phase de combustion révèle que le $CO_2$ est principalement émis durant la phase de flamme, à 69% et dans une moindre mesure durant la phase de glowing, à 30%. Pour les feuilles et les brindilles de ciste dont l'épaisseur est inférieure ou égale à 4 mm, nous observons une légère diminution des $FE_{pré\text{-}ig}$ et des $FE_{flam}$, ainsi qu'une légère augmentation des $FE_{glow}$, quand l'épaisseur des échantillons augmente. Ces résultats suggèrent que la production de charbon pourrait être plus importante pour les combustibles les plus épais ce qui accroîtrait l'émission de $CO_2$ durant cette phase.

En comparant les FE par phase de la fougère verte avec ceux du ciste et de la fougère sèche nous constatons que la différence provient principalement du $FE_{flam}$, qui est inférieur pour la fougère verte. Nous expliquerons ce résultat en discutant la production du CO ci-dessous.

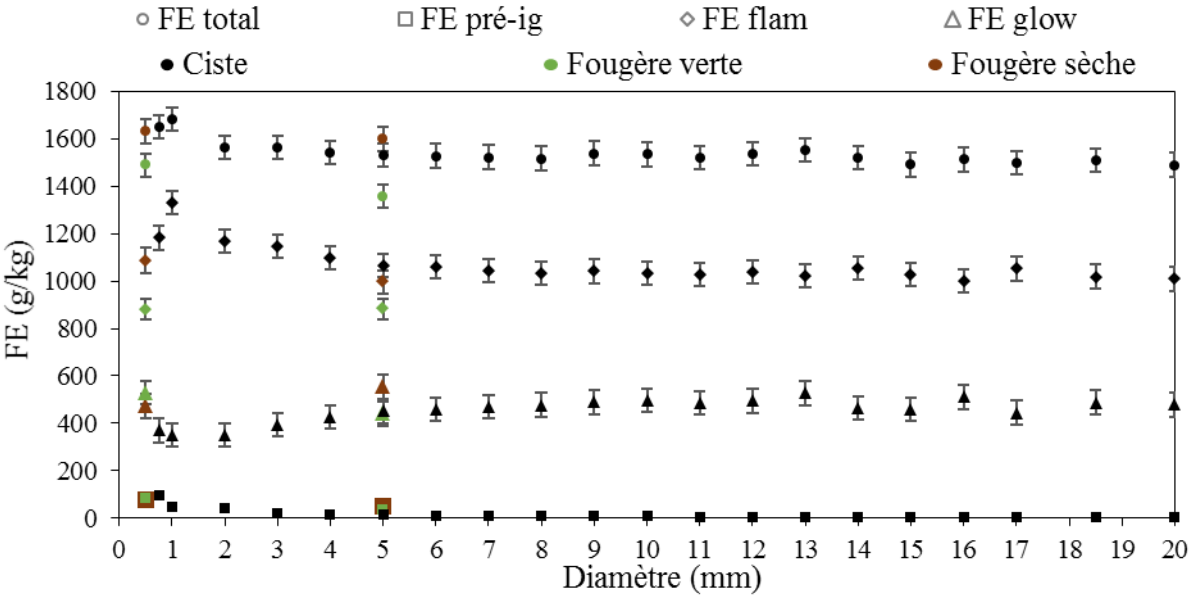



Figure 75 : Facteurs d'Emission du $CO_2$ en fonction des phases de dégradation et de l'épaisseur du combustible

Le facteur d'émission global du CO (Figure 76) est quasi constant dans le cas du ciste quelle que soit l'épaisseur du combustible. Le facteur d'émission total moyen du CO est de 109,9 ± 3,54 $g.kg^{-1}$ pour le ciste. En revanche, il est différent en fonction de la nature des échantillons de fougère (feuilles et tiges) ainsi que de leur état physiologique. Sa valeur est de 129,85 ± 3,39 $g.kg^{-1}$ et 148,7 ± 10,1 $g.kg^{-1}$ pour les feuilles et les tiges de fougère verte et de 69,44 ± 18 $g.kg^{-1}$ et de 116,97 ± 14,07 $g.kg^{-1}$ pour les feuilles et les tiges de fougère sèche. Les tiges de fougère sèche présentent un facteur d'émission total de CO en accord avec celui du ciste. Le CO est principalement émis durant la phase de glowing, à 91%, tout type d'échantillon

confondus. Les différences entre les quantités de CO émises en fonction des combustibles correspondent à cette phase. En phase de pré-ignition et en phase de flamme, les facteurs d'émission sont faibles et constants pour tous les combustibles.

Les valeurs des facteurs d'émission obtenus pour le CO sont en accord avec la littérature dans laquelle nous avons constaté une grande variabilité des données. Les valeurs relevés pour des expériences de laboratoire sont de 78 ± 31 $g.kg^{-1}$ (Andreae et Merlet 2001), 93,2 ± 24,1 $g.kg^{-1}$ (McMeeking, et al. 2009), 50,3 ± 17,1 $g.kg^{-1}$ (Soares Neto, et al. 2011) et 55,5 ± 7,7 $g.kg^{-1}$ (Romagnoli 2014). Les valeurs relevés pour des campagnes de terrain (cas de feux de type maquis) sont de 69,7 ± 6,17 $g.kg^{-1}$ (Hardy, et al. 1996), 69 ± 17 $g.kg^{-1}$ (Urbanski, Hao et Baker 2009), 35 $g.kg^{-1}$ (Alves, Gonçalves, et al. 2010), 67 ± 13 $g.kg^{-1}$ (Akagi, et al. 2011) et 73,8 ± 18,4 $g.kg^{-1}$ (Yokelson, et al. 2013). Une étude récente sur les feux de maquis méditerranéens fournie des valeurs de facteur d'émission du CO comprises entre 51 et jusqu'à 594 $g.kg^{-1}$ (Garcia-Hurtado, Pey, et al., Carbon emissions in Mediterranenan shrubland wildfires: An experimental approach 2013). Ces auteurs précisent toutefois que ces valeurs, plus élevées que celles généralement trouvées dans la littérature, concordent avec une prédominance de la phase de smoldering lors de leurs expérimentations comme en atteste leurs MCE (*Modified Combustion Efficiency*) (0,73 ± 0,03). Nous retrouvons également des valeurs élevées dans d'autres études sur des feux de forêt méditerranéenne à dominante smoldering, avec des facteurs d'émission de l'ordre de 206 ± 79 $g.kg^{-1}$ (pour un MCE de 0,82 ± 0,08) (Evtuygina, et al. 2013) et 268 ± 92 $g.kg^{-1}$ (pour un MCE compris entre 0,6 et 0,86) (Vicente, Alves et Monteiro, et al. 2011).

Pour nos expériences, les valeurs moyennes des MCE obtenus pour les combustions des échantillons de ciste et des fougères sèche et verte sont respectivement de 0,93, 0,95 et 0,91. Ces valeurs supérieures à 0,9 indiquent une prédominance de la phase de flamme dans les trois cas. Nous pouvons toutefois constater une plus grande proportion de la phase de glowing pour la fougère verte par rapport à la fougère sèche et au ciste. Ainsi nous voyons que la fougère verte produit plus de CO en phase de glowing. Elle aurait donc tendance à produire plus de charbon que les autres combustibles étudiés, ce qui explique que son facteur d'émission de $CO_2$ pendant la phase de flamme soit le plus faible.

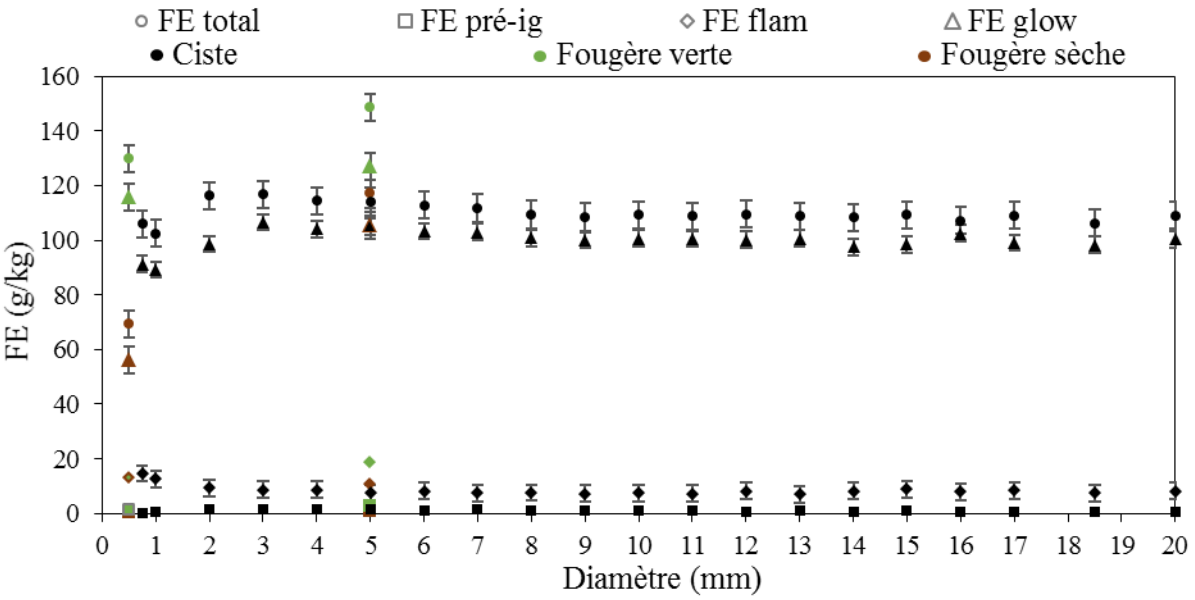



Figure 76 : Facteurs d'Emission du CO en fonction des phases de dégradation et de l'épaisseur du combustible

Nous présentons dans le Tableau 14 la liste des espèces que nous avons identifiées ainsi que leurs facteurs d'émission totaux. Les analyses chimiques ont été réalisées avec les analyseurs NDIR, le spectromètre IRTF et le couplage DTA/CPG-SM (cf. chapitre 2). Nous rappelons que la production des aérosols a été estimée avec le Laser He-Ne. Au total, nous avons identifié 38 composés. Hormis le $CO_2$, l'$H_2O$, le CO, et les aérosols, les principaux composés émis dans les fumées sont les NOx (principalement du NO et en plus faible quantité du $NO_2$), le $CH_4$, le $NH_3$ et dans le cas de la fougère le $SO_2$. Les facteurs d'émission ont été calculés sur la moyenne des résultats pour l'ensemble des échantillons, pour le ciste et pour les deux types de fougère (sèche et verte) séparément. Nous donnons ici les facteurs d'émission totaux, c'est-à-dire sans distinguer les phases de pré-ignition, flamme et glowing. Nous notons une différence pour le facteur d'émission de l'eau, qui présente une valeur plus faible pour la fougère verte par rapport au ciste et à la fougère sèche. Nous observons également la présence de composés supplémentaires émis par les feuilles de fougère, comme le dioxyde de soufre, l'acétaldéhyde, l'acide cyanhydrique ainsi que des hydrocarbures (éthène, propène, butadiène, etc.). La présence de $SO_2$ et de HCN s'explique par la composition de la fougère, dont l'analyse élémentaire révèle la présence de souffre (0,22% pour la fougère verte et 0,06% pour la fougère sèche) et d'azote (3,32% pour la fougère verte et 0,58% pour la fougère sèche), feuilles et tiges mélangées, en proportions élevées. Ces valeurs sont 2 à 10 fois plus importantes que dans le ciste, qui contient 0,03% de souffre et moins de 0,3% d'azote (0,63% pour les feuilles). Ces

composés ($SO_2$ et HCN), additionnés à l'ammoniac, sont responsables du caractère toxique et irritant des effluents issus de la combustion de la fougère, ressenti par les pompiers lors de brûlages dirigés. En effet, le $SO_2$ et le $NH_3$ sont des gaz irritants, et le HCN est un gaz asphyxiant.

Les valeurs des facteurs d'émission des principaux gaz émis, à savoir les NOx, le $CH_4$, le $NH_3$ et le $SO_2$ (pour la fougère) sont en accord avec la littérature. Pour des expériences réalisées en laboratoire, les auteurs ont proposé des FE des NOx de 1,1 ± 0,6 $g.kg^{-1}$ (Andreae et Merlet 2001), 2,2 ± 2,2 $g.kg^{-1}$ (McMeeking, et al. 2009), 2,74 ± 0,75 $g.kg^{-1}$ (Soares Neto, et al. 2011) et 4,39 ± 2,4 $g.kg^{-1}$ (Romagnoli 2014) ; des FE de $CH_4$ de 2,5 ± 2,1 $g.kg^{-1}$ (McMeeking, et al. 2009), 1,16 ± 0,8 $g.kg^{-1}$ (Romagnoli 2014), et 0,89 ± 0,29 $g.kg^{-1}$ (Aurell, Gullett et Tabor 2015) ; des FE de $NH_3$ de 1,3 $g.kg^{-1}$ (Andreae et Merlet 2001), 1,5 ± 1,3 $g.kg^{-1}$ (McMeeking, et al. 2009) et 0,24 ± 0,12 $g.kg^{-1}$ (Romagnoli 2014). Pour des expériences de terrain les auteurs ont relevés des FE de NOx de 0,3 $g.kg^{-1}$ (Alves, Gonçalves, et al. 2010), 3,26 ± 0,95 $g.kg^{-1}$ (Akagi, et al. 2011) et 2,18 ± 0,78 $g.kg^{-1}$ (Yokelson, et al. 2013) ; des FE de $CH_4$ de 2,8 ± 0,55 $g.kg^{-1}$ (Hardy, et al. 1996), 2,31 ± 1,08 $g.kg^{-1}$ (Urbanski, Hao et Baker 2009), 1,4 $g.kg^{-1}$ (Alves, Gonçalves, et al. 2010), 2,51 ± 0,72 $g.kg^{-1}$ (Akagi, et al. 2011) et 3,69 ± 1,36 $g.kg^{-1}$ (Yokelson, et al. 2013) ; des FE de $NH_3$ de 1,25 $g.kg^{-1}$ (Alves, Gonçalves, et al. 2010), 1,03 ± 0,66 $g.kg^{-1}$ (Akagi, et al. 2011) et 1,5 ± 1,43 $g.kg^{-1}$ (Yokelson, et al. 2013) pour des feux de type maquis. Pour le $SO_2$ en revanche, les FE proposés par les auteurs (0,23 ± 0,3 $g.kg^{-1}$ (Andreae et Merlet 2001) et 0,4 ± 0,2 $g.kg^{-1}$ (McMeeking, et al. 2009) en laboratoire et 0,15 $g.kg^{-1}$ (Alves, Gonçalves, et al. 2010) et 0,68 $g.kg^{-1}$ (Akagi, et al. 2011) sur le terrain sont inférieurs à ceux que nous avons obtenu pour la fougère.

Concernant les COVNM, le benzène est le composé majoritairement émis, son facteur d'émission est compris entre 97 ± 2,8 $mg.kg^{-1}$ à 113,8 ± 11,2 $mg.kg^{-1}$. Ce résultat est en accord avec les travaux de Romagnoli (2014) (98 ± 3 $mg.kg^{-1}$) et Aurell (2015) (92 ± 20 $mg.kg^{-1}$) réalisés en laboratoire. En revanche, il est quelque peu inférieur aux valeurs proposées par Urbanski et al. (2009) (220 $mg.kg^{-1}$) et Yokelson et al. (2013) (451 ± 287 $mg.kg^{-1}$) pour des feux de maquis tempérés et semi-arides. Les TEXS (toluène, éthylbenzène, xylènes et styrène) sont également présents ainsi que le furane et ses dérivés avec des FE respectifs de 54,2 à 118,7 $mg.kg^{-1}$ et de 7,4 à 82,9 $mg.kg^{-1}$. Nous notons également la présence d'un HAP volatil (le naphtalène) en faible proportion.

Tableau 14 : Facteurs d'émission totaux (g.kg$^{-1}$) moyens des composés identifiés en laboratoire

| N° | Méthode / Composés | FE cône (g.kg$^{-1}$) | | |
|---|---|---|---|---|
| | Analyse par IRND | Ciste | Fougère sèche | Fougère verte |
| 1 | $CO_2$ (dioxyde de carbone) | 1540,26 ± 47,91 | 1615,36 ± 28,74 | 1423,04 ± 75,97 |
| 2 | CO (monoxyde de carbone) | 109,9 ± 3,54 | 93,21 ± 29,78 | 139,28 ± 12,52 |
| | Mesure par Laser He-Ne | Ciste | Fougère sèche | Fougère verte |
| 3 | Aérosols | 4,87 ± 3,11 | 11,21 ± 2,63 | 13,47 ± 1,17 |
| | Analyse par IRTF | Ciste | Fougère sèche | Fougère verte |
| 4 | $H_2O$ (eau) | 502,09 ± 38,74 | 527,56 ± 72,56 | 419,72 ± 52 |
| 5 | $CH_4$ (méthane) | 0,36 ± 0,18 | 0,64 ± 0,63 | 1,61 ± 1,13 |
| 6 | $C_2H_6$ (éthane) | - | 0,03 ± 0,01* | 0,05 ± 0,01* |
| 7 | $C_3H_8$ (propane) | 0,20 ± 0,06 | 0,24 ± 0,06 | 0,26 ± 0,06 |
| 8 | $C_5H_{12}$ (pentane) | 0,11 ± 0,06 | 0,09 ± 0,01 | 0,09 ± 0,01 |
| 9 | $C_2H_4$ (éthène) | - | 0,68 ± 0,61 | 0,72 ± 0,60 |
| 10 | $C_3H_6$ (propène) | - | 0,72 ± 0,41 | 0,72 ± 0,38 |
| 11 | $C_4H_6$ (1,3-butadiène) | - | 0,41 ± 0,19* | 0,41 ± 0,17* |
| 12 | $C_2H_2$ (acétylène) | - | 0,17 ± 0,1 | 0,21 ± 0,1 |
| 13 | $CH_2O$ (formaldéhyde) | 0,04 ± 0,02 | 0,78 ± 0,17 | 0,81 ± 0,14 |
| 14 | $C_2H_4O$ (Acétaldéhyde) | - | 0,79 ± 0,55* | 1,12 ± 0,15* |
| 15 | HCN (acide cyanhydrique) | - | 0,11 ± 0,02* | 0,22 ± 0,02* |
| 16 | NO (monoxyde d'azote) | 2,35 ± 1,06 | 2,74 ± 0,84 | 3,76 ± 2,12 |
| 17 | $NO_2$ (dioxyde d'azote) | 0,19 ± 0,06 | 0,17 ± 0,02 | 0,15 ± 0,02 |
| 18 | $NH_3$ (ammoniac) | 0,31 ± 0,50 | 0,33 ± 0,26 | 0,60 ± 0,48 |
| 19 | $SO_2$ (dioxyde de souffre) | - | 0,46 ± 0,16* | 3,06 ± 0,54* |
| | Analyse par DTA/CPG-SM | | × $10^{-3}$ | |
| 20 | $C_3H_6$ (propène) | 10,3 ± 1,4 | 13,2 ± 8,0 | 16,0 ± 7,4 |
| 21 | $C_6H_{14}$ (n-hexane) | 59,6 ± 8,4 | 32,1 ± 2,4 | 39,7 ± 3,1 |
| 22 | $C_7H_{16}$ (heptane) | 1,3 ± 0,7 | 4,3 ± 2,4 | 7,4± 3,2 |
| 23 | $C_6H_6$ (benzène) | 113,8 ± 11,2 | 97,2 ± 2,8 | 98,1 ± 2,1 |
| 24 | $C_7H_8$ (toluène) | 16,7 ± 3,4 | 91,0 ± 3,1 | 68,8 ± 6,4 |
| 25 | $C_8H_{10}$ (éthylbenzène) | 17,1± 1,9 | 15,1 ± 1,2 | 16,3 ± 7,8 |
| 26 | $C_8H_{10}$ (xylènes)[i] | 9,4 ± 2,4 | 8,1 ± 3,6 | 7,9 ± 2,5 |
| 27 | $C_8H_8$ (styrène) | 11,0± 5,1 | 4,5 ± 2,7 | 13,1 ± 5,3 |
| 28 | $C_7H_6O$ (benzaldéhyde) | 9,8± 4,4 | 2,1 ± 1,1 | 3,3 ± 2,4 |
| 29 | $C_6H_6O$ (phénol) | 7,8± 4,4 | 3,6 ± 2,3 | 2,4 ± 2,0 |
| 30 | $C_4H_5N$ (pyrrol) | 6,8 ± 3,8 | 11,4 ± 4,4 | 13,4 ± 2,3 |
| 31 | $C_5H_6O$ (méthylfurane) | 25,8 ± 11,9 | - | - |
| 32 | $C_6H_8O$ (diméthylfurane) | 9,3 ± 4,1 | 2,1 ± 0,7 | - |
| 33 | $C_5H_4O_2$ (furfural) | 47,8 ± 21,2 | 11,4 ± 4,8 | 7,4 ± 1,7 |
| 34 | $C_8H_6$ (Phényléthyne) | 12,6 ± 1,0 | - | - |
| 35 | $C_7H_{14}O$ (heptanal) | 10,5 ± 5,3 | 1,9 ±1,1 | - |
| 36 | $C_4H_6O_2$ (butadione) | 13,0 ± 3,4 | - | - |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 37 | $C_2H_4O_2$ (acide acétique) | 6,9 ± 1,4 | 4,4 ±2,6 | 2,8 ±1,8 |
| 38 | $C_{10}H_8$ (naphtalène) | 2,9 ± 2,4 | 4,1 ± 1,7 | 2,8 ± 1,2 |

*uniquement détecté dans les feuilles ; [i]isomères ; - non détecté

Les facteurs d'émission des gaz analysés par l'IRTF ont également été calculés en fonction des différentes phases de combustion. Ces résultats qui apportent des précisions sur certaines différences observées dans le Tableau 14 sont présentés en Annexe 2.

### 4.3.2. Facteurs d'émission dynamiques

Les facteurs d'émission présentés ci-dessus et en Annexe 2 nous renseignent sur la production totale des effluents ainsi que sur la production par phase de dégradation. Toutefois, afin d'améliorer notre compréhension sur la dynamique des émissions par phase nous avons représenté sur les Figure 77 et Figure 78 les facteurs d'émission dynamiques des gaz et des aérosols pour les particules de ciste thermiquement fines et thermiquement épaisses. Les profils d'émission sont semblables sur les deux graphiques en ce qui concerne les phases de pré-ignition et de glowing. Durant la phase de flamme, nous retrouvons les deux pics caractéristiques des courbes de HRR déjà décrites (cf. chapitre 3, section 3.3.1) pour les particules épaisses alors qu'un seul pic d'émission est présent pour les particules les plus fines. Les phases d'émission sont simplement plus longues dans le cas des particules les plus épaisses. Comme nous l'avions constaté sur la Figure 73, les aérosols sont principalement émis durant la phase de pré-ignition, à 95% pour les feuilles et les brindilles de 1 et 2 mm d'épaisseur et à 76% en moyenne pour tous les échantillons confondus. Ils sont d'ailleurs majoritaires durant cette phase puisqu'ils représentent, hors $CO_2$ et $H_2O$, 98% des espèces émises pour les feuilles et les brindilles de 1 mm d'épaisseur et 61% pour les brindilles d'épaisseur supérieure à 1 mm. Le CO est le gaz majoritaire émis durant cette phase. Il représente en moyenne 30% des espèces émises pour les brindilles, hors $CO_2$ et $H_2O$. Il est également majoritaire dans le cas des feuilles, bien qu'il représente moins de 1% du mélange (composé à 98% d'aérosols). Le $CO_2$, le NO et $H_2O$ sont émis principalement durant la phase de combustion avec flamme à 69%, 67% et 85% respectivement (valeurs moyennes pour tous les échantillons). Nous constatons que leurs productions représentent respectivement 71,5%, 0,08% et 27,5% des gaz émis, tous diamètres confondus durant cette phase. Le CO, le $NH_3$ et le $CH_4$ sont majoritairement émis lors de la phase de glowing, à 91%, 86%, et 69% respectivement et leurs productions représentent en

moyenne 98%, 0,2% (2,5% pour les feuilles) et 0,3 % (0,9% pour les feuilles) des gaz émis, tous diamètres confondus.

Ces résultats, montrent l'importance de distinguer l'émission des constituants en fonction de la phase de dégradation dans les modèles de propagation. Cela pourrait permettre par exemple de prédire les émissions des polluants pour évaluer l'exposition aux fumées des personnes situées au contact direct des incendies.

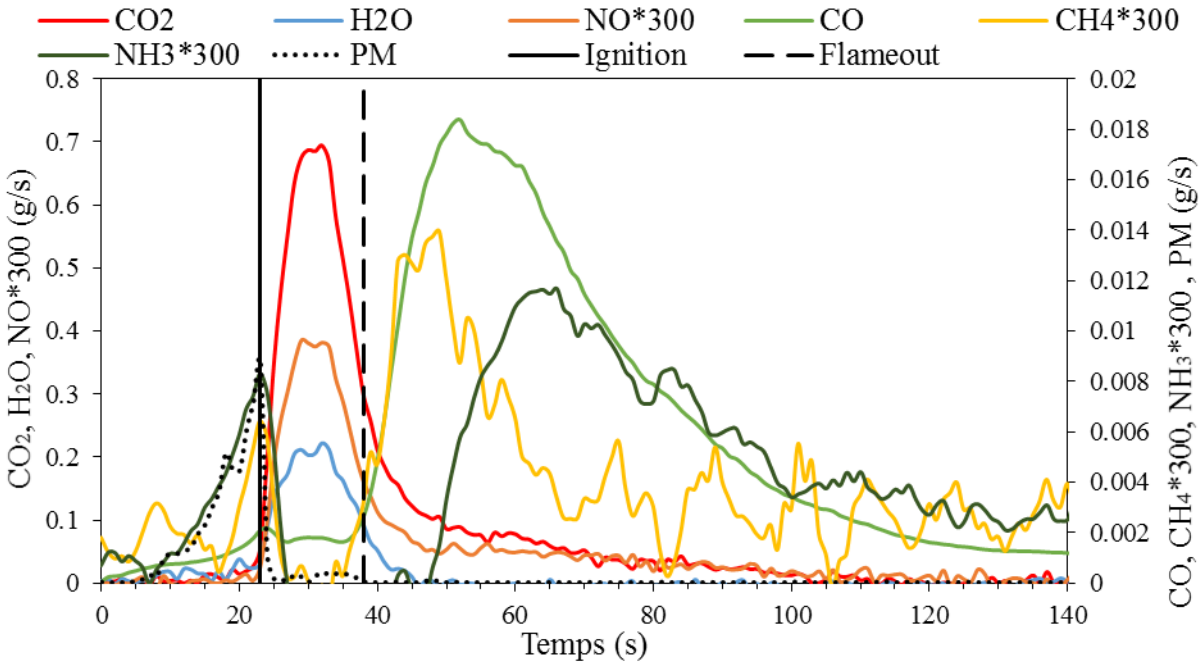



Figure 77 : Evolution de la production des principaux produits de combustion au cours de la combustion d'échantillons de ciste thermiquement fins (2 mm d'épaisseur)

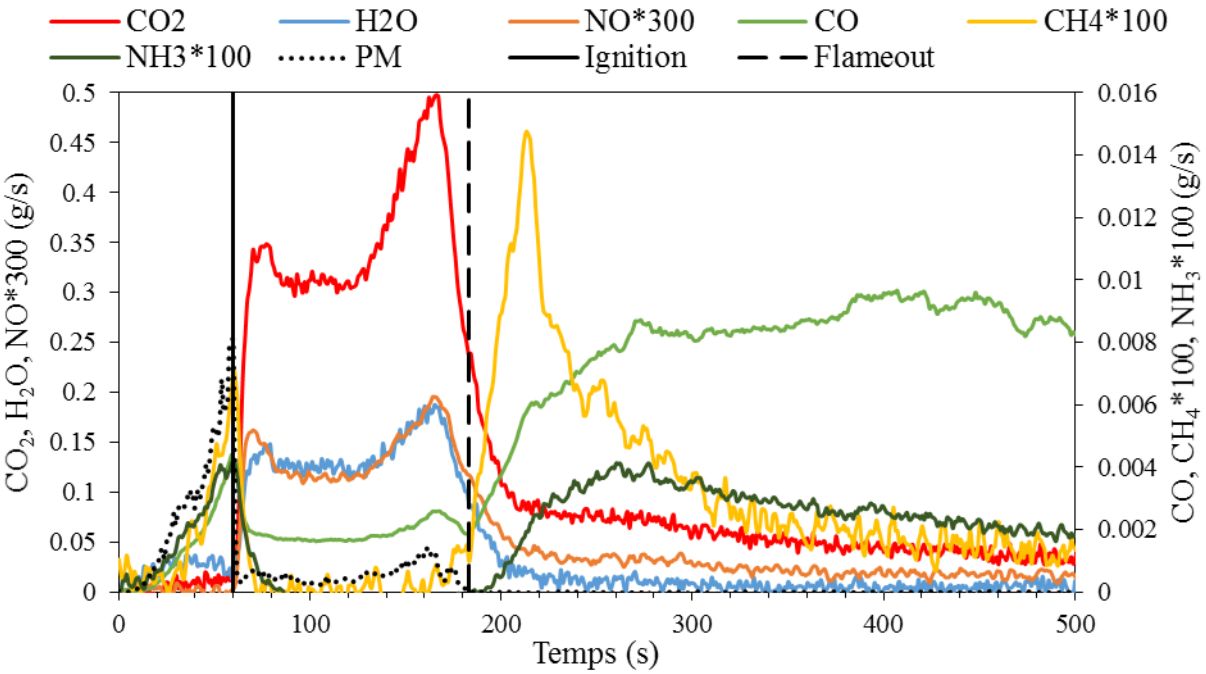



Figure 78 : Evolution de la production des principaux produits de combustion au cours de la combustion d'échantillons de ciste thermiquement épais (8 mm d'épaisseur)

### 4.3.3. Bilan massique de carbone

L'analyse des produits de combustion du ciste et des fougères à partir des chaines analytiques a mis en évidence de nombreux composés carbonés. Un bilan massique de carbone a été effectué (Tableau 15) afin d'évaluer la qualité de nos analyses. Ce bilan permet de comparer la quantité de carbone analysée dans les fumées avec la quantité de carbone disponible dans le combustible, déterminée par les analyses élémentaires (cf. chapitre 2, Tableau 2). Ces dernières ont mis en évidence la présence de 493,2 de g carbone par kg de végétal brûlé, noté $g_C.kg_{vb}^{-1}$, pour la combustion complète du ciste (moyenne du carbone présent dans les feuilles et les brindilles), 477 $g_C.kg_{vb}^{-1}$ pour la fougère verte et 503 $g_C.kg_{vb}^{-1}$ pour la fougère sèche. La masse totale de carbone émis a été calculée en additionnant le carbone identifié en phase gazeuse et en phase particulaire (goudrons et suies). Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, section 3.2.1., le composé majoritaire des goudrons est le lévoglucosane à 69% pour le ciste et 59% pour la fougère. Nous avons donc assimilé tous les goudrons à ce composé. Les suies ont été assimilées à du carbone pur. Au total nous retrouvons 95,91% du carbone émis pour le ciste, dont 85,17% sous forme de $CO_2$, 9,55% sous forme de CO, 0,6% sous forme d'aérosols et 0,18% pour le reste des composés. Ces proportions sont similaires pour la fougère sèche, ou nous retrouvons 97,75% de carbone dans nos analyses dont 87,56% sous forme de $CO_2$, 7,94%

sous forme de CO, 1,16% sous forme d'aérosols, et 1,06% pour le reste des composés. Ainsi que pour la fougère verte, ou nous retrouvons 96,11% de carbone dans nos analyses dont 81,36% sous forme de $CO_2$, 12,51% sous forme de CO, 1,26% sous forme d'aérosols, et 0,98% pour le reste des composés.

Tableau 15 : Bilan massique de carbone pour la combustion du ciste et des fougères à l'échelle du cône calorimètre

| Méthode / Composés | Bilan massique de carbone ($g_c.kg_{vb}^{-1}$) | | |
|---|---|---|---|
| Analyse par IRND | Ciste | Fougère sèche | Fougère verte |
| $CO_2$ (dioxyde de carbone) | 420,07 ± 13,07 | 440,55 ± 6,53 | 388,10 ± 25,35 |
| CO (monoxyde de carbone) | 47,1 ± 1,52 | 39,94 ± 1,55 | 59,69 ± 5,71 |
| Mesure par Laser He-Ne | Ciste | Fougère sèche | Fougère verte |
| Goudrons $C_6H_{10}O_5$ (lévoglucosane) | 1,58 ± 1,44 | 4,27 ± 2,15 | 5,21 ± 0,80 |
| Suies | 1,34 ± 0,42 | 1,59 ± 0,64 | 0,79 ± 0,73 |
| Analyse par IRTF | Ciste | Fougère sèche | Fougère verte |
| $CH_4$ (méthane) | 0,27 ± 0,13 | 0,855 ± 0,765 | 1,223 ± 1,043 |
| $C_2H_6$ (éthane) | - | 0,024 ± 0,008 | 0,04 ± 0,008 |
| $C_3H_8$ (propane) | 0,163 ± 0,05 | 0,196 ± 0,049 | 0,213 ± 0,049 |
| $C_5H_{12}$ (pentane) | 0,091 ± 0,05 | 0,075 ± 0,008 | 0,075 ± 0,008 |
| $C_2H_4$ (éthène) | - | 0,583 ± 0,514 | 0,617 ± 0,694 |
| $C_3H_6$ (propène) | - | 0,617 ± 0,351 | 0,617 ± 0,326 |
| $C_4H_6$ (butadiène) | - | 0,364 ± 0,169 | 0,364 ± 0,151 |
| $C_2H_2$ (acétylène) | - | 0,157 ± 0,092 | 0,194 ± 0,092 |
| $CH_2O$ (formaldéhyde) | 0,016 ± 0,01 | 0,316 ± 0,068 | 0,344 ± 0,056 |
| $C_2H_4O$ (Acétaldéhyde) | - | 0,458 ± 0,071 | 0,611 ± 0,082 |
| HCN (acide cyanhydrique) | - | 0,049 ± 0,009 | 0,098 ± 0,009 |
| Analyse par DTA/CPG-SM | | | |
| $C_3H_6$ (propène) | 0,009 ± 0,001 | 0,011 ± 0,007 | 0,014 ± 0,006 |
| $C_6H_{14}$ (hexane) | 0,050 ± 0,007 | 0,027 ± 0,002 | 0,033 ± 0,003 |
| $C_7H_{16}$ (heptane) | 0,001 ± 0,001 | 0,004 ± 0,002 | 0,006 ± 0,003 |
| $C_6H_6$ (benzène) | 0,105 ± 0,010 | 0,090 ± 0,003 | 0,091 ± 0,002 |
| $C_7H_8$ (toluène) | 0,015 ± 0,003 | 0,083 ± 0,003 | 0,063 ± 0,006 |
| $C_8H_{10}$ (éthylbenzène) | 0,015 ± 0,002 | 0,014 ± 0,001 | 0,015 ± 0,007 |
| $C_8H_{10}$ (xylènes)[i] | 0,009 ± 0,002 | 0,007 ± 0,003 | 0,007 ± 0,002 |
| $C_8H_8$ (styrène) | 0,010 ± 0,005 | 0,004 ± 0,002 | 0,012 ± 0,005 |
| $C_7H_6O$ (benzaldéhyde) | 0,008 ± 0,003 | 0,002 ± 0,001 | 0,003 ± 0,002 |
| $C_6H_6O$ (phénol) | 0,006 ± 0,003 | 0,003 ± 0,002 | 0,002 ± 0,001 |
| $C_4H_5N$ (pyrrol) | 0,006 ± 0,003 | 0,010 ± 0,004 | 0,011 ± 0,002 |
| $C_5H_6O$ (méthylfurane) | 0,019 ± 0,009 | - | - |
| $C_6H_8O$ (diméthylfurane) | 0,007 ± 0,003 | 0,002 ± 0,001 | - |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $C_5H_4O_2$ (furfural) | 0,030 ± 0,013 | 0,007 ± 0,003 | 0,005 ± 0,001 |
| $C_8H_6$ (Phényléthyne) | 0,012 ± 0,001 | - | - |
| $C_7H_{14}O$ (heptanal) | 0,008 ± 0,004 | 0,001 ± 0,001 | - |
| $C_4H_6O_2$ (butadione) | 0,007 ± 0,002 | - | - |
| $C_2H_4O_2$ (acide acétique) | 0,004 ± 0,001 | 0,003 ± 0,002 | 0,002 ± 0,001 |
| $C_{10}H_8$ (naphtalène) | 0,003 ± 0,002 | 0,004 ± 0,002 | 0,003 ± 0,001 |
| **Carbone total analysé** | **470,96 ± 16,76** | **491,70 ± 13,62** | **458,46 ± 35,14** |
| **Carbone total*** | **493,2** | **503** | **477** |
| **% de carbone retrouvé** | **95,91%** | **97,75%** | **96,11%** |

*obtenu via les analyses élémentaires

### 4.3.4. Analyse de l'effet d'échelle

L'étude réalisée en laboratoire à l'échelle du LSHR a été menée sur des arbustes de ciste de Montpellier. Il s'agit d'une échelle intermédiaire entre l'échelle du cône calorimètre, où les particules végétales sont brûlées dans un porte échantillon en étant assemblées sans respecter la structure initiale de l'arbuste, et l'échelle du terrain, où le complexe végétal comprend également d'autres espèces végétales. Comme précédemment, nous avons déterminé les facteurs d'émission en fonction des phases de dégradation/combustion à cette échelle. Les résultats de cette étude sont fournis à l'Annexe 3 pour alléger la présentation de cette partie. A l'échelle du terrain, l'étude a été menée lors de brûlages dirigés dans des maquis ligno-herbacés et/ou arbustifs, situés aussi bien sur le littoral qu'en altitude (chapitre 2, section 2.1.5). Les résultats sont également fournis dans l'Annexe 4. A cette échelle, il n'est pas possible de distinguer les phases d'émission (dégradation/combustion), ainsi la comparaison avec les autres échelles sera faite sur la base des facteurs d'émission totaux.

Les facteurs d'émissions obtenus aux trois échelles sont fournis dans le Tableau 16. Notons que pour l'échelle du cône calorimètre, nous présentons ici les FE des particules fines (feuilles et brindilles de diamètre inférieur ou égal à 2 mm) uniquement, en cohérence avec les deux autres échelles. En effet, à l'échelle du LSHR seules les particules fines sont brûlées et il en va de même sur le terrain pour les brûlages dirigés. Afin de vérifier statistiquement s'il y a un effet d'échelle sur les principaux constituants émis dans les fumées aux trois échelles, nous avons utilisé un test de comparaison statistique (STATGRAPHICS®, test ANOVA). Nous n'observons pas de différence significative ($p > 0,05$) sur les FE du $CO_2$, du CO et des aérosols aux trois échelles. Néanmoins, en observant les FE des aérosols par phases à l'échelle du laboratoire, nous notons une augmentation du $FE_{flam}$ avec un facteur 5 entre le cône (1,21 ± 0,8 $g.kg^{-1}$) et le LSHR (5,79 ± 1,22 $g.kg^{-1}$), tandis que les $FE_{pré\text{-}ig}$ sont identiques. Nous notons une

augmentation des FE du $CH_4$ avec un facteur 4 entre l'échelle du cône et celle du LSHR et un facteur 10,5 entre le cône et le terrain. Cela peut être dû à une diminution de l'efficacité de combustion lorsque l'échelle d'étude augmente. En effet, d'après Koppmann et al. (2005) les FE du $CH_4$ augmentent lorsque l'efficacité de combustion diminue. Les FE du $CH_2O$ augmentent également avec l'échelle, d'un facteur 3 entre l'échelle du cône et celle du LSHR et 40 entre le cône et le terrain. Le FE du NO est plus fort à l'échelle des expériences du laboratoire qu'à l'échelle du terrain, tandis que le bilan azoté est redistribué au profit des FE de $NO_2$ et de $NH_3$ à l'échelle du terrain. Si les NOx ne semblent pas affectés par l'effet d'échelle au laboratoire ($p > 0,05$), il y a bien un effet en passant à l'échelle du terrain. Nous notons une diminution de la production de NO avec un facteur 2 et une augmentation de la production de $NO_2$ et de $NH_3$ avec des facteurs 18 et 7 respectivement entre les échelles du laboratoire et celle du terrain. Cet effet d'échelle peut être expliqué par la présence de plus grande quantité d'$H_2O$ dans le mélange sur le terrain (16000 ppm en moyenne) par rapport au laboratoire (12000 ppm en moyenne). En effet, $H_2O$ va augmenter la dilution du mélange ce qui aura pour effet de défavoriser l'oxydation du $NH_3$ en NO (Pérez-Ramirez, et al. 2012). $H_2O$ va également abaisser la température du mélange et ainsi déplacer l'équilibre $NO/NO_2$ en faveur du $NO_2$ (Pérez-Ramirez, Santoni et Darabiha 2014). Il y a donc un effet d'échelle entre le laboratoire et le terrain sur plusieurs espèces ($p < 0,05$).

Tableau 16 : FE ($g.kg^{-1}$) des principaux composés identifiés aux trois échelles et MCE

| Composés | Cône | LSHR | Terrain |
|---|---|---|---|
| $CO_2$ (dioxyde de carbone) | $1602,98^a \pm 11,93$ | $1581,73^a \pm 26,48$ | $1577,57^a \pm 338,52$ |
| CO (monoxyde de carbone) | $104,49^a \pm 13,62$ | $102,60^a \pm 10,43$ | $68,44^a \pm 30,5$ |
| $CH_4$ (méthane) | $0,47^a \pm 0,45$ | $1,98^b \pm 0,32$ | $5,00^c \pm 1,57$ |
| $CH_2O$ (formaldéhyde) | $0,07^a \pm 0,02$ | $0,20^b \pm 0,06$ | $2,95^c \pm 1,25$ |
| NO (monoxyde d'azote) | $4,22^b \pm ,085$ | $4,51^b \pm 0,39$ | $2,33^a \pm 0,22$ |
| $NO_2$ (dioxyde d'azote) | $0,28^a \pm 0,09$ | $0,34^a \pm 0,19$ | $5,46^b \pm 0,39$ |
| $NH_3$ (ammoniac) | $0,93^a \pm 0,50$ | $0,56^a \pm 0,25$ | $4,71^b \pm 0,08$ |
| Aérosols | $11,41^a \pm 2,39$ | $14,97^a \pm 4,92$ | $14,0^a \pm 12,5$ |
| *dont : pré-ignition* | *$10,20^a \pm 1,14$* | *$7,82^a \pm 3,69$* | |
| *flamme* | *$1,21^a \pm 0,8$* | *$5,79^b \pm 1,22$* | |

avec les indices a, b et c représentant des groupes de valeurs statistiquement différentes, tels que a<b<c

Le Tableau 17 présente les bilans massiques de carbone pour les trois échelles. Le $CO_2$ représente 89,25% et 88,4% du carbone émis en laboratoire, à l'échelle du cône et du LSHR respectivement, et 89,63% à l'échelle du terrain. Le pourcentage de carbone émis sous forme

de CO diminue avec l'échelle et passe de 9,14% à l'échelle du cône, à 8,89% à l'échelle du LSHR et 6,11% à l'échelle du terrain. Les pourcentages d'aérosols, de méthane et de formaldéhyde augmentent légèrement entre l'échelle du cône et les plus grandes échelles, ils représentent respectivement 1,17%, 0,07% et 0,01% du carbone émis à l'échelle du cône, 1,98%, 0,30% et 0,02% à l'échelle du LSHR et 1,84%, 0,78% et 0,25% à l'échelle du terrain. Enfin les autres composés carbonés représentent 0,08% du carbone émis à l'échelle du cône, 0,42% à l'échelle du LSHR et 0,28% à l'échelle du terrain.

Tableau 17 : Bilan massique de carbone ($g_C.kg_{vb}^{-1}$) aux trois échelles

| Composés | Cône | LSHR | Terrain |
|---|---|---|---|
| $CO_2$ (dioxyde de carbone) | 437,18 ± 9,19 | 428,46 ± 7,22 | 430,25 ± 92,32 |
| CO (monoxyde de carbone) | 44,78 ± 2,14 | 43,09 ± 4,47 | 29,33 ± 13,07 |
| $CH_4$ (méthane) | 0,36 ± 0,17 | 1,43 ± 0,24 | 3,75 ± 1,18 |
| $CH_2O$ (formaldéhyde) | 0,06 ± 0,01 | 0,08 ± 0,02 | 1,18 ± 0,50 |
| Aérosols | 5,75 ± 1,94 | 9,59 ± 2,86 | 8,81 ± 7,87 |
| Autres composés carbonés analysés | 0,38 ± 0,09 | 2,06 ± 0,54 | 1,33 ± 0,69 |

Les fumées ont donc été caractérisées à trois échelles de mesure (macroscopique, microscopique et moléculaire) et à trois échelles d'expérimentation (matériau avec le cône calorimètre, système avec le LSHR et terrain lors de brûlages dirigés. Un effet d'échelle a été observé sur la production des suies, du méthane, du formaldéhyde et des composés azotés, mais pas sur la production de $CO_2$ et de CO. Toutes ces valeurs pourront être utilisées en modélisation pour les composés ne présentant pas d'effet d'échelle ($CO_2$ et CO), ainsi que pour les composés présentant un effet d'échelle en appliquant les facteurs correctifs déterminés pour les espèces végétales et dont la caractérisation serait faite à l'échelle du cône. Plus de résultats seraient nécessaires afin de confirmer cette tendance.

# Chapitre 5 : Etude de l'effet des fumées sur les opérationnels intervenant lors de brûlages dirigés

Les émissions de polluants liées aux incendies de végétation représentent une menace pour la santé Humaine (IARC 2010). A court terme, les fumées émises lors d'incendies peuvent causer des intoxications chez les professionnels du feu et la population alentours (Miranda, et al. 2012). A long terme elles contribuent à l'augmentation de la pollution atmosphérique (Langmann, et al. 2009) et des risques sanitaires comme les maladies respiratoires et les cancers (Sandoval, et al. 1993), (Pérez-Padilla, et al. 1996). Les fumées contiennent de nombreux composés toxiques comme le monoxyde de carbone (CO) qui est un gaz asphyxiant, ou encore le benzène et les particules fines qui sont des cancérogènes (IARC 2017). Bien qu'il existe quelques études sur les émissions de polluants (Collet 2004) et les effets sanitaires liés à l'exposition aux fumées (Austin 2008), (ANSES 2012), des lacunes subsistent. Face à cette problématique, nous avons mené une étude sur la composition des fumées, présentée dans le chapitre 4. Dans ce chapitre nous nous intéresserons à leur potentiel de toxicité. Après avoir identifiés en laboratoire les polluants émis par la combustion de deux combustibles forestiers (le ciste de Montpellier et la fougère aigle), l'étude a été poursuivie à l'échelle du terrain lors de brûlages dirigés. L'exposition des opérationnels aux fumées a été mesurée. L'objectif de ce travail de recherche est de contribuer à la détermination des risques encourus à court et long terme par le personnel intervenant au cours de travaux de brûlages dirigés. Et plus largement, de caractériser les polluants émis lors de la combustion des végétaux (y compris en cas d'incendies de végétation) pour définir un potentiel toxique par rapport au degré d'exposition des intervenants. Dans un premier temps nous avons étudié l'atmosphère de travail des opérationnels en condition de brûlages dirigés, que nous avons caractérisée en procédant à l'identification et à la mesure des substances toxiques au voisinage de leur poste de travail. Puis dans un second temps, nous avons recherché les métabolites de ces substances dans l'air expiré et dans les urines des opérationnels exposés. L'évaluation des risques pour la santé se fait alors par comparaison avec des références appropriées, que sont les valeurs limites d'exposition professionnelles (VLEP) pour les concentrations atmosphériques et les indices biologiques d'exposition (IBE) pour les métabolites (cf. chapitre 1, section 1.6.2).

## 5.1. Etude de l'atmosphère de travail des opérationnels en condition de brûlage dirigé

Comme décrit dans le chapitre 2 (section 2.2.2), les prélèvements de fumées à l'échelle du terrain ont été effectués en des positions permettant de satisfaire deux objectifs (Figure 17). Le premier objectif, qui consistait à comparer les valeurs des FE mesurées sur le terrain avec celles obtenues en laboratoire a été exposé dans le chapitre 4 (section 4.3.3). Ces mesures ont été réalisées directement dans le panache de fumées au moyen d'un compteur de particules (GRIMM) et de dispositifs de collecte des fumées (sacs Tedlar et tubes Tenax). Le second objectif, qui était de déterminer l'exposition aux fumées des opérationnels en conditions de brûlages dirigés sera traité dans cette section.

### 5.1.1. Composition de l'atmosphère de travail des opérationnels

Nous avons suivi huit brûlages dirigés au cours desquels l'atmosphère de travail des opérationnels a été analysée au moyen de détecteurs de gaz (MX6) et de dispositifs actifs de collecte des fumées (sacs Tedlar et tubes Tenax reliés à des pompes de prélèvement) placés sur des individus volontaires durant leur activité. De cette manière, il est possible de connaître la composition de l'air et les quantités de polluants inhalées. La Figure 79 présente la composition des fumées au niveau des opérationnels. Elle est constituée en moyenne de 20,16% d'$O_2$, 78,43% de $N_2$ et 1,41% d'autres gaz, dont le majoritaire est $H_2O$, à 96,11%. Parmi les 3,89% restants, nous trouvons majoritairement du $CO_2$ (87%) et du CO (7%). En plus faible proportion nous retrouvons du $CH_4$, des NOx, du $NH_3$, du HCN, des aldéhydes (formaldéhyde et acétaldéhyde), des BTEXS (benzène, toluène, étylbenzène, xylènes et styrène), du phénol, du diméthylfurane, des alcanes, des alcènes et de l'hexanal dans des proportions minoritaires. Les aérosols n'ont pas été mesurés à ce niveau, car le dispositif de mesure (GRIMM) utilisé sur le terrain est trop encombrant pour être porté par une personne au cours de l'activité.

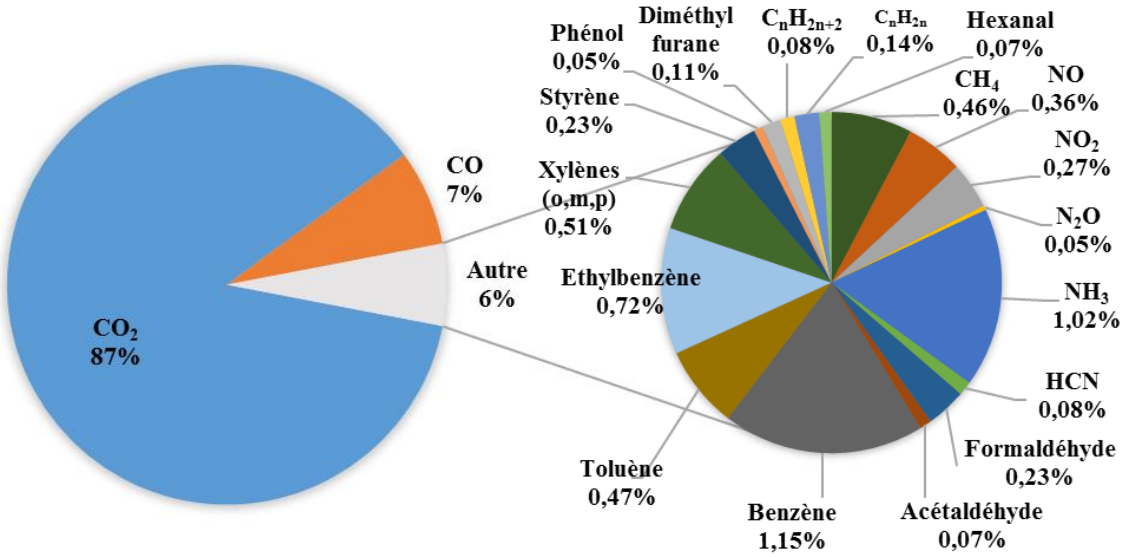



Figure 79 : Composition de l'atmosphère de travail des opérationnels (sans eau)

Nous avons comparé les concentrations moyennes (en ppm) des polluants mesurées dans l'atmosphère de travail des opérationnels et dans le panache de fumées. Seuls les composés récoltés dans les sacs Tedlar et analysé avec l'IRTF pour les deux localisations ont été comparés afin d'avoir une meilleure cohérence dans les résultats, qui sont présentés sur la Figure 80. Nous observons une diminution des concentrations moyennes en polluants de l'ordre de 50% dans l'atmosphère de travail par rapport au panache. Cette diminution est moins marquée dans le cas de certains composés, notamment le $NH_3$, pour lequel les concentrations sont quasiment identiques, ou encore le NO.

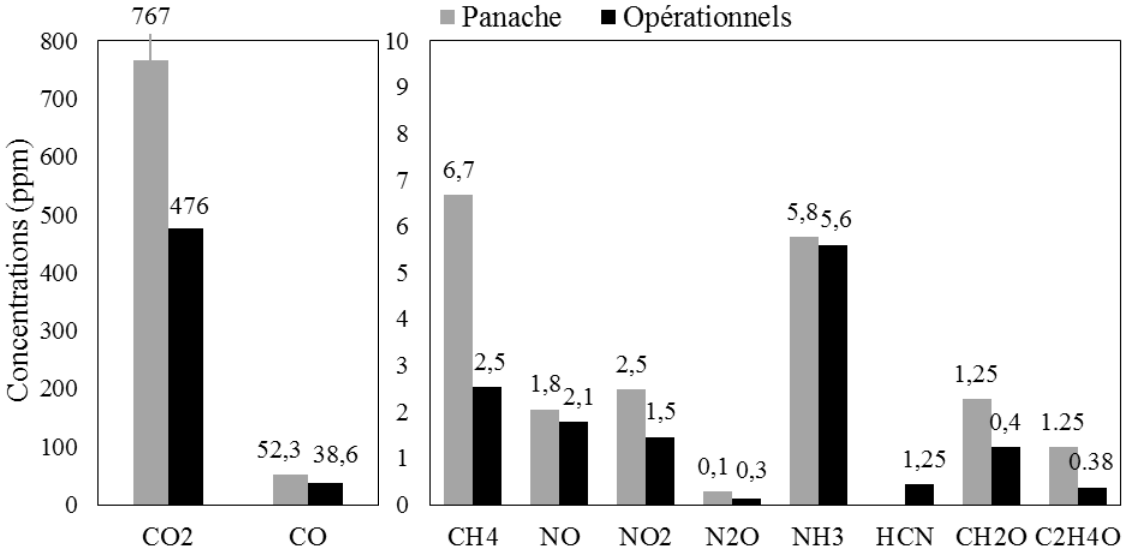



Figure 80 : Comparaison entre les concentrations moyennes de polluants dans le panache et au niveau des opérationnels

La comparaison entre les mesures dans le panache et les mesures sur les opérationnels montre que les quantités de polluants inhalées par les opérationnels sont inférieures à celles présentes dans le panache de fumées. Cela implique la possibilité de réduire l'exposition personnelle simplement grâce à de meilleures « pratiques » (un positionnement adapté) lors des brûlages vis-à-vis des risques encourus. D'après nos observations, un allumage à contre vent permettrait de réduire l'exposition des opérationnels de manière significative. Reisen et al. (2011) émettent les mêmes conclusions et ajoutent qu'une mise à feu au centre de la zone à brûler serait moins favorable à l'enfumage de la zone qu'une mise à feu classique sur les bords du chantier. Les opérationnels ont appris à se préserver des fumées, ce qui n'était pas le cas par le passé (Barnier 2017). Il y a donc une véritable prise de conscience des risques sanitaires liés aux fumées des feux de végétaux.

### 5.1.2. Comparaison des concentrations en polluants avec les VLEP

Nous avons comparé les concentrations en polluants dans l'atmosphère de travail des opérationnels avec les valeurs limite d'exposition professionnelle à court terme (VLECT), définies pour une durée d'exposition de 15 minutes. Les valeurs limites d'exposition professionnelles moyennes (VLEP 8H), définies pour une durée d'exposition de 8 heures n'ont pas été prises en compte pour établir nos comparaisons car les modes de prélèvements utilisés ne permettaient pas une collecte de fumées durant 8 heures. De plus, les brûlages durent souvent moins de 8 heures.

Le Figure 81 présente les analyses des gaz au cours du temps, obtenues au moyen des détecteurs de gaz MX6 pour un brûlage dirigé particulier. En plus de la concentration des gaz en ppm, les VLECT sont superposées à ces courbes pour tous les gaz. Les relevés effectués sur les autres brûlages suivaient les mêmes tendances. Les analyseurs MX6 fournissent une valeur moyenne de la concentration avec un pas de temps de 10 secondes, ainsi l'unité de temps sur les courbes équivaut à 10 secondes. Les quatre courbes présentées proviennent de mesures réalisées simultanément. Nous constatons que la concentration en CO dépasse la valeur plafond de 200 ppm (à ne jamais dépasser) recommandée par l'ACGIH à de nombreuses reprises, certains pics atteignant les 400 ppm. Nous observons également plusieurs pics dépassant la VLECT sur la courbe de la concentration en $NO_2$. Les concentrations en $NH_3$ et en HCN n'atteignent pas les VLECT. Néanmoins, les pics observés sur les courbes dépassent les VLEP 8H de ces deux gaz (10 ppm pour $NH_3$ et 2 ppm pour HCN). Nous rappelons que toute atmosphère dont la concentration en polluant chimique est supérieure à la valeur limite

d'exposition d'un produit présente un risque d'intoxication, tel que nous pouvons l'observer dans le cas présent.

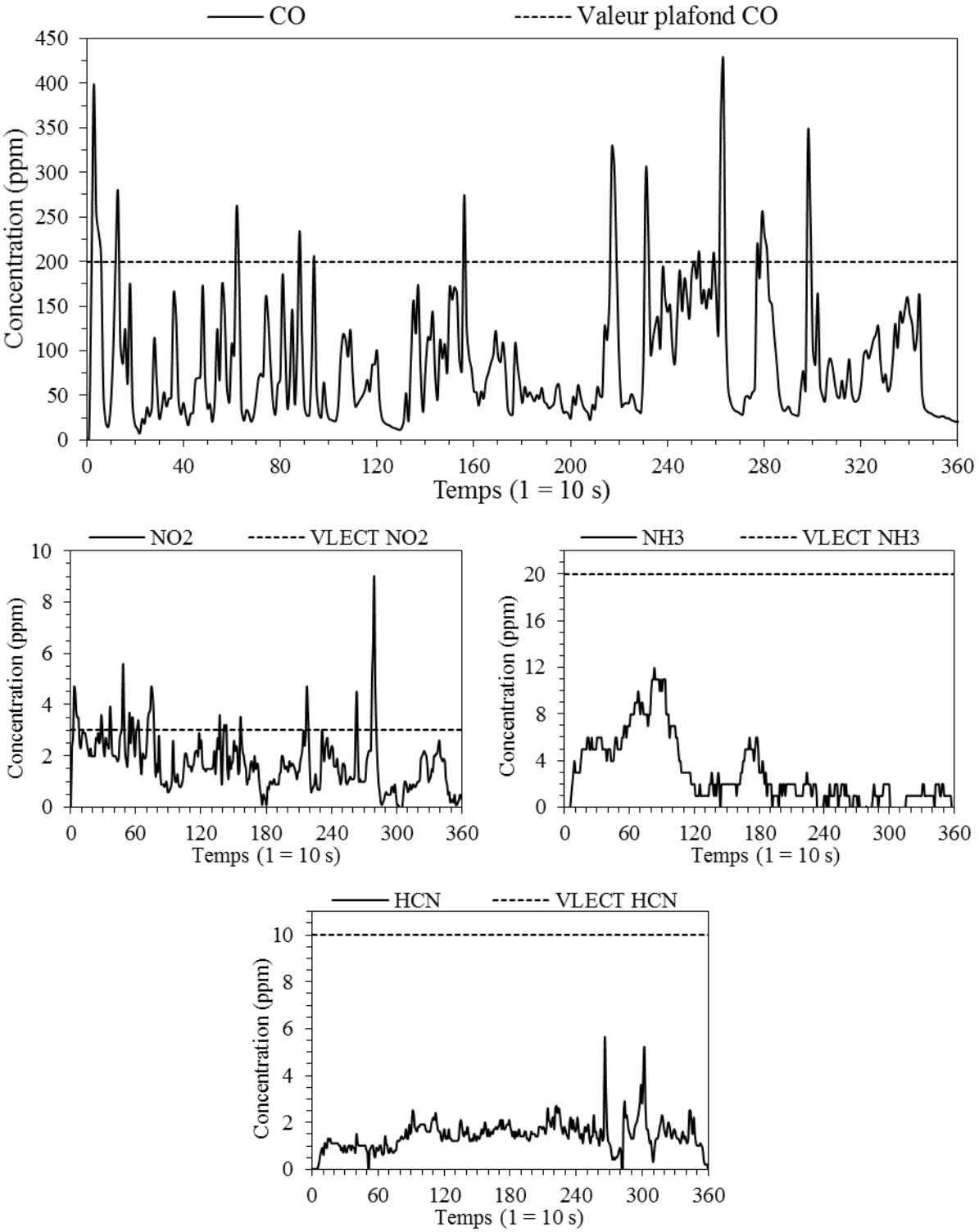



Figure 81 : Concentration du CO, du $NO_2$, du $NH_3$ et de HCN dans l'atmosphère de travail des opérationnels au cours du temps

Pour l'ensemble des brûlages dirigés, nous avons comparé les concentrations (moyennes et pics d'exposition) des composés présents au niveau de l'atmosphère de travail des opérationnels aux VLECT, ou à défaut aux STEL (« *Short Term Exposure Limit* » recommandées par l'ACGIH) et/ou aux VLEP 8H. Les quantités moyennes de composés ont été déterminées à partir des prélèvements réalisés au moyen de sacs Tedlar, de tubes Tenax et de détecteurs de gaz portés par les opérationnels. Les pics de concentrations ont été relevés par les détecteurs de gaz. Les résultats sont présentés dans le Tableau 18.

Les mesures de l'exposition moyenne des opérationnels ont montré que ces derniers étaient exposés à 38,6 ± 6,2 ppm de CO, ce qui est nettement inférieur à la valeur plafond de l'ACGIH (200 ppm). En revanche, des pics de CO allant jusqu'à 424 ppm ont été relevés sur les opérationnels, ce qui dépasse de loin la valeur plafond, tel qu'observé sur la Figure 81. De Vos et al. (2009) ont mesuré des pics de CO de plus de 400 ppm et Miranda et al. ont mesuré des pics de CO allant jusqu'à 614 ppm sur des feux expérimentaux (Miranda, Martins, et al. 2010). Et des pics de 1000 ppm ont été observés sur des feux de forêt (Miranda, Martins, et al. 2012). Le CO est un gaz asphyxiant et une exposition à de telles concentrations (> 400 ppm) peut être dangereuse et entrainer une perte de connaissance rapide (NIOSH 2007).

Le $CH_4$ présente des concentrations moyennes plutôt faibles (2,53 ppm) mais des pics de concentration très élevés atteignant les 1000 ppm. Ce composé ne présente pas de toxicité particulière et n'est soumis à aucune limite d'exposition. Il peut toutefois présenter un danger de par son inflammabilité.

Pour le NO, les concentrations moyennes au niveau de l'atmosphère de travail (1,79 ppm) sont inférieures à la VLEP 8H (25 ppm) ainsi qu'à la STEL (5 ppm). En revanche, nous avons mesuré des maximums de concentration allant jusqu'à 94 ppm, soit bien supérieurs aux valeurs limites. De même que le CO, le NO est un gaz asphyxiant pouvant engendrer une perte de connaissance en cas d'exposition prolongée à de fortes concentrations. C'est également un irritant. Ces pics de concentration peuvent donc présenter des risques pour la santé.

La concentration moyenne de formaldéhyde mesurée au niveau des opérationnels (1,25 ppm) est supérieure à la VLECT (1 ppm). Elle est également supérieure aux concentrations mesurées par Reinhardt et al. (2000) (0,6 ppm) et Slaughter et al. (2004) (0,42 ppm) lors de brûlages dirigés. L'exposition à ce composé présente donc un risque pour la santé, sachant que c'est un irritant mais également un cancérogène avéré (groupe 1) (IARC 2017).

La quantité moyenne de $NO_2$ mesurée est inférieure à la VLECT (3 ppm). En revanche, des pics dépassant la VLECT ont été mesurés, tel que nous avons pu l'observer sur la Figure 81. Miranda et al. (2010) ont également mesuré des pics de $NO_2$ de 9,1 ppm en moyenne (et

allant jusqu'à 33 ppm) dépassant largement la valeur limite d'exposition. Il existe donc un risque d'irritation dû à ce gaz.

Les quantités moyennes de $N_2O$, $NH_3$ et HCN mesurées sont inférieures à leurs valeurs limites respectives. En revanche des pics d'exposition atteignant les 12 ppm de $NH_3$ et 5,6 ppm de HCN ont été mesurés. Ces valeurs restent tout de même inférieures à leurs VLECT respectives (20 ppm et 10 ppm).

Enfin, le $CO_2$ et l'acétaldéhyde sont présents en quantités largement inférieures à leurs valeurs limites à court terme (STEL de 30000 ppm et 25 ppm). Ils ne représentent donc pas un danger pour la santé.

Les COV ont été piégés dans les tubes Tenax et analysés au moyen du dispositif DTA-CPG-DIF/SM. Ces mesures ont été réalisées au niveau de l'atmosphère de travail des opérationnels et les valeurs moyennes obtenues sont présentées dans le Tableau 18. Parmi ces composés, seul le benzène présente une concentration dépassant la valeur limite à court terme (concentration moyenne de 6,32 ppm pour une STEL de 2,5 ppm). Cette concentration est aussi nettement supérieure à celle mesurée par Reinhardt et al. (2000) (0,088 ppm). L'exposition à une telle quantité présente un risque pour la santé, sachant que le benzène présente un effet cancérogène avéré ainsi qu'un effet mutagène supposé.

Tableau 18 : Comparaison entre les quantités de polluants présents dans l'atmosphère de travail des opérationnels et les VLECT

| Composés (ppm) | Moyenne | Pics | VLECT/VLEP* | Effets |
|---|---|---|---|---|
| **IRTF et MX6** | | | | |
| $CO_2$ | 476 ± 83,8 | 4100 | (30000) | A |
| CO | 38,6 ± 6,20 | **424** | (200) | A, R1A |
| $CH_4$ | 2,53 ± 0,23 | 1000 | – | – |
| NO | 1,79 ± 0,17 | **94** | 25* | A, I |
| $NO_2$ | 1,46 ± 0,48 | **9** | 3 | I |
| $N_2O$ | 0,14 ± 0,02 | – | (50)* | I |
| $NH_3$ | 5,60 ± 0,6 | 12 | 20 | I |
| HCN | 0,44 ± 0,29 | 5,6 | 10 | A, I |
| $CH_2O$ | **1,25** ± 0,65 | – | 1 | G1, M2, I |
| $C_2H_4O$ | 0,38 ± 0,41 | – | (25) | C2, I |
| **DTA-CPG-DIF/SM** | **Moyenne** | | **VLECT** | **Effets** |
| Hexane | 0,44 ± 0,22 | | – | R2, I |
| Heptène | 0,41 ± 0,19 | | – | |
| Octane | 0,03 ± 0,01 | | – | |
| Octène | 0,29 ± 0,13 | | – | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Nonane | 0,06 ± 0,03 | – | |
| Nonène | 0,15 ± 0,07 | – | |
| 1-Décène | 0,01 ± 0,01 | – | |
| Benzène | **6,32** ± 2,88 | (2,5) | G1, C1A, M1B, I |
| Toluène | 2,58 ± 1,04 | 100 | R2, I |
| Ethylbenzène | 3,96 ± 1,91 | 100 | G2A, I |
| (m+p)-Xylène | 1,78 ± 1,02 | 100 | I |
| o-Xylène | 1,04 ± 0,67 | 100 | I |
| Styrène | 1,25 ± 0,60 | (46,6) | R2, I |
| Phénol | 0,29 ± 0,14 | 4 | M2, I |
| 2,5-Diméthylfurane | 0,59 ± 0,29 | – | |
| Hexanal | 0,38 ± 0,19 | – | |

( ) valeurs règlementaires indicatives, ( ) valeurs recommandées par l'ACGIH, *VLEP 8H, – absence de données, A : asphyxiant, I : irritant, CMR : classification INRS, G (groupe) : classification CIRC

Pour résumer, notre étude révèle que les principaux dangers dans l'atmosphère de travail des opérationnel sont dus aux quantités moyennes de formaldéhyde et de benzène mesurées, dépassent les VLECT règlementaires contraignantes françaises. De plus, ces composés sont des cancérogènes avérés (groupe 1) (IARC 2017). Nous avons également observé des pics d'exposition au CO et au $NO_2$ qui dépassaient les valeurs limites d'exposition à court terme. Toutefois, seule la VLECT du $NO_2$ est une valeur règlementaire française.

Ne connaissant pas les quantités d'aérosols dans l'atmosphère de travail des opérationnels, nous avons comparé les valeurs relevées dans le panache avec la VLECT. Les concentrations moyennes d'aérosols sont de 11,68 $mg.m^{-3}$ (pour des valeurs comprises entre 0,24 et 34,7 $mg.m^{-3}$) parmi lesquelles nous notons une concentration moyenne de 6,25 $mg.m^{-3}$ (pour des valeurs comprises entre 0,01 et 17,21 $mg.m^{-3}$) pour les $PM_{2,5}$. La Figure 82 montre un exemple des concentrations en aérosols (PM totales et $PM_{2,5}$) relevées au cours du temps lors des brûlages. Nous observons des pics de concentration dépassant la valeur plafond de 15 $mg.m^{-3}$ recommandée par l'ACGIH pour les $PM_{2,5}$. Bien que ces valeurs n'aient pas été mesurées dans l'atmosphère de travail des opérationnels, elles suggèrent une exposition potentielle importante pour ces derniers. Elles sont en accord avec les concentrations en particules inhalables mesurées par Reinhardt et al. (2000) (10,5 $mg.m^{-3}$) et par Slaughter et al. (2004) (entre 0,33 et 5,14 mg.m-3) lors de brûlages dirigés ainsi que par Miranda et al. (2010) sur des feux expérimentaux (valeur moyenne 2,2 $mg.m^{-3}$ et pics atteignant 19,95 $mg.m^{-3}$). Par extrapolation par rapport aux autres composés mesurés, pour lesquels nous avons observé une diminution moyenne de 50% entre les concentrations dans le panache et dans l'atmosphère de

travail, nous pouvons supposer que la concentration en aérosols au niveau des opérationnels pourrait être de l'ordre de 5,84 $mg.m^{-3}$ et 3,13 $mg.m^{-3}$ pour les $PM_{2,5}$. Ces valeurs sont inférieures à la valeur plafond de 15 $mg.m^{-3}$ recommandée par l'ACGIH. Néanmoins, certaines des concentrations estimées (ayant permis d'obtenir ces données moyennes) étaient supérieures à cette valeur plafond. Les PM (définies comme particules en suspension dans la pollution de l'air extérieur, et toutes tailles confondues) et les suies sont particulièrement toxiques et cancérogènes (groupe 1) (IARC 2017). Une exposition à de telles concentrations représenterait donc un risque pour la santé.

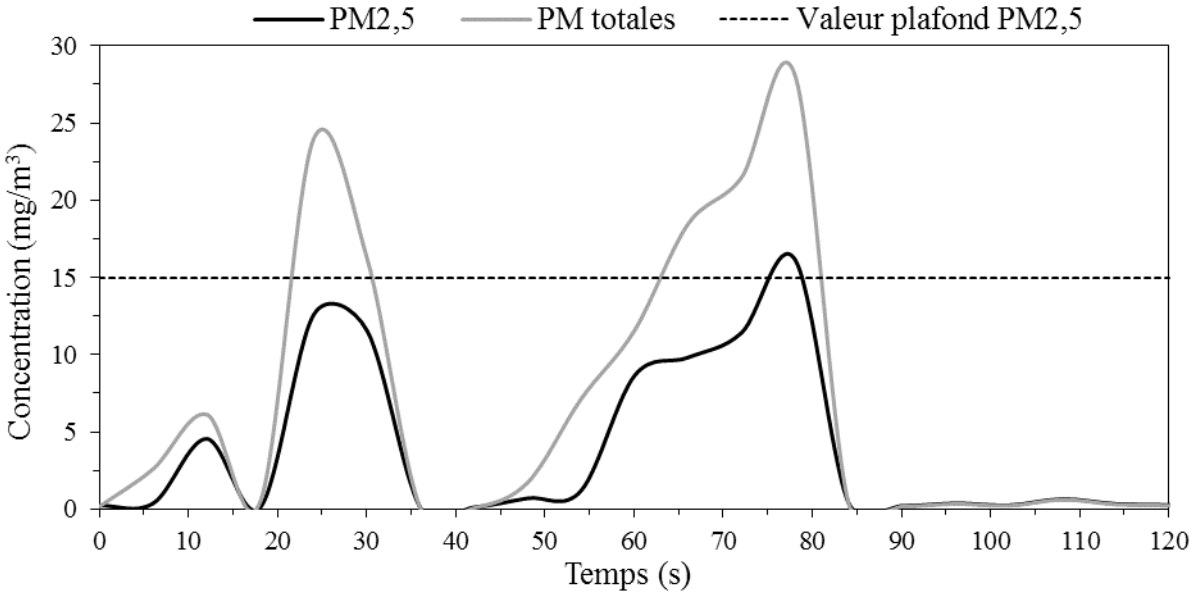



Figure 82 : Concentration des aérosols dans le panache de fumées

Parmi les composés identifiés et quantifiés ci-dessus, certains sont donc reconnus comme étant toxiques pour la santé Humaine. Nous distinguons la toxicité aiguë, provoquée par l'exposition à une forte dose de polluants pouvant entrainer un accident de travail, voir l'hospitalisation ou le décès du personnel intervenant, et la toxicité chronique. Cette dernière, provoquée par l'exposition répétée à de faibles doses de polluants peut entrainer des maladies professionnelles (mal reconnues) et potentiellement conduire à un nombre de décès plus important que la toxicité chronique (non dénombrable). Dans la suite de ce chapitre, nous allons définir des traceurs de ces toxicités.

## 5.2. Mesure de la toxicité aiguë

### 5.2.1. Détermination d'un potentiel toxique

Pratiquement tous les composés chimiques peuvent présenter une toxicité aiguë à plus ou moins forte dose. Les effets toxiques aigus les plus courants sont l'asphyxie et l'irritation. Les principaux gaz asphyxiants émis par les feux de végétations sont le CO, l'HCN et le NO. Le $CO_2$ est également considéré comme un gaz asphyxiant dans la mesure où, en trop grande quantité, il va diminuer le pourcentage d'oxygène dans l'air, créant ainsi une atmosphère asphyxiante. Parmi les composés identifiés, les NOx (NO, $NO_2$, $N_2O$), le $NH_3$, l'HCN, les aldéhydes (formaldéhyde et acétaldéhyde), les BTEXS, le phénol et les PM sont connus pour leurs effets irritants.

A partir des mesures effectuées au niveau des opérationnels, nous avons défini un potentiel toxique pour l'exposition aux fumées. Il représente la concentration d'exposition nécessaire pour produire des effets sur l'organisme. Il a été défini pour des effets asphyxiants et irritants, par le calcul d'un indice asphyxiant (IA) et d'un indice d'irritation (IR), selon les relations suivantes :

$$IA = \sum_{a=1}^{n} \frac{C_a}{VLECT_a} \quad (87)$$

$$IR = \sum_{i=1}^{n} \frac{C_i}{VLECT_i} \quad (88)$$

Lorsque ces derniers sont inférieurs à 1, il n'y a pas d'effets asphyxiants ou irritants. Les indices moyens ont été calculés à partir des concentrations moyennes en polluants et les indices max ont été calculés à partir des pics de concentration. Nous obtenons un $IA_{moy}$ = 0,31, signifiant une absence d'effet asphyxiant. Or, nous avons un $IA_{max}$ = 6,34, révélateur d'une atmosphère asphyxiante de manière épisodique car liée aux pics d'exposition. L'$IR_{moy}$ est de 6 et l'$IR_{max}$ atteint des valeurs de 13,9 lorsqu'il est calculé à partir des pics de concentrations relevés pour les NOx, $NH_3$ et HCN et des concentrations maximales mesurées pour les autres composés. Ces IR sont représentatifs d'effets irritants non négligeables. De plus, une exposition à des concentrations de benzène comprises entre 16 et 50 $mg.m^{-3}$ durant 5 heures, telle que nous avons pu l'observer lors des brûlages dirigés (20,15 $mg.m^{-3}$ en moyenne), provoque des céphalées (Romagnoli, et al. 2014). L'atmosphère de travail des opérationnels en conditions de brûlages dirigés est donc toxique et irritante avec des épisodes asphyxiants.

### 5.2.2. Détermination du pourcentage de carboxyhémoglobine chez les opérationnels

Le caractère asphyxiant des fumées a également été déterminé par la mesure du monoxyde de carbone dans l'air exhalé par les opérationnels en fin de poste. Ces mesures ont été réalisées sur 50 individus volontaires et non-fumeurs, avant et après l'activité de brulages dirigés, dont la durée moyenne d'activité était de 6 ± 1 heures. Le taux de CO (en ppm) dans l'air exhalé est corrélé au pourcentage de carboxyhémoglobine[11] (%COHb) par les relations suivantes (INRS 2016) :

$$\%COHb = CO_{exhalé} \times 0{,}15 \quad (89)$$

Et

$$\%COHb = -0{,}5 + (CO_{exhalé}/5) \quad (90)$$

La relation (89) permet de déterminer le pourcentage de carboxyhémoglobine dans lorsque le taux de CO dans l'air exhalé est inférieur ou égal à 10 ppm, et la relation (90) est utilisée pour un taux de CO exhalé supérieur ou égal à 10 ppm. Le %COHb est fréquemment utilisé pour déterminer le niveau d'intoxication des fumeurs. Ces mesures ont été réalisées en fonction du poste occupé par les opérationnels lors du brûlage, à savoir le poste d'allumage (mise à feu, contrôle de la propagation et utilisation des torches) et le poste de contrôle/extinction du feu (contrôle des flancs du feu en creusant des layons ou avec des lances à eau). Les résultats sont présentés sur la Figure 83. Ils montrent que plus de la moitié des opérationnels (52,1%) présentent un taux de CO inférieur à 5 ppm dans l'air exhalé soit un %COHb inférieur à 0,75%. Ce taux de carboxyhémoglobine correspond en terme de tabagisme à des non-fumeurs, ne présentant pas d'intoxication au CO. Environ un tiers des opérationnels (31,2%) présentent un taux de CO dans l'air exhalé compris entre 5 et 10 ppm, équivalent à un %COHb compris entre 0,75 et 1,5%. Cela correspond à une légère intoxication au CO résultant d'un tabagisme modéré. Enfin, 16,7% d'entre eux présentent un taux de CO dans l'air exhalé supérieur à 10 ppm, soit plus de 1,5% de %COHb, ce qui correspond à une intoxication au CO significative car représentative d'un tabagisme régulier. Cette valeur reste tout de même inférieure à la VGF et au BEI recommandée par l'ACGIH (3,5% de %COHb) (INRS 2016).

[11] Le pourcentage de carboxyhémoglobine représente le pourcentage d'hémoglobine du sang liées à des molécules de monoxyde de carbone, en compétition avec la liaison naturel oxygène-hémoglobine.

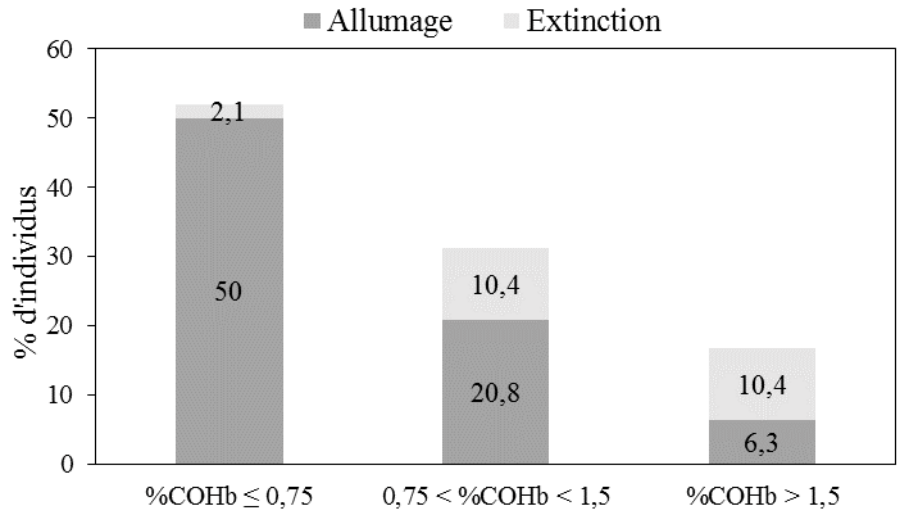



Figure 83 : Pourcentage de carboxyhémoglobine obtenu en fin d'activité en fonction des postes occupés par les opérationnels

Nous observons une différence importante du niveau d'intoxication au CO selon le poste occupé (Figure 84). En effet, 65% des opérationnels occupant un poste « allumage » présentent un taux de CO inférieur à 5 ppm dans l'air exhalé, soit un %COHb inférieur à 0,75%, tandis que les opérationnels occupant un poste « extinction » sont seulement 9% dans ce cas. 27% des opérationnels occupant un poste « allumage » présentent un taux de CO compris entre 5 et 10 ppm, soit un %COHb compris entre 0,75 et 1,5%, contre 46% pour ceux occupant un poste « extinction ». Enfin, seuls 8% des opérationnels occupant un poste « allumage » présentent un taux de CO supérieur à 10 ppm, soit un %COHb supérieur à 1,5%, contre 45% pour ceux occupant un poste « extinction ». D'après ces mesures, nous pouvons constater que les opérationnels occupant un poste « extinction » présentent une intoxication au CO plus importante que les opérationnels occupant un poste « allumage ». Ils sont donc plus exposés aux fumées. Les opérationnels occupant un poste « allumage » présentent tout de même une légère intoxication au CO, représentative d'une exposition aux fumées.

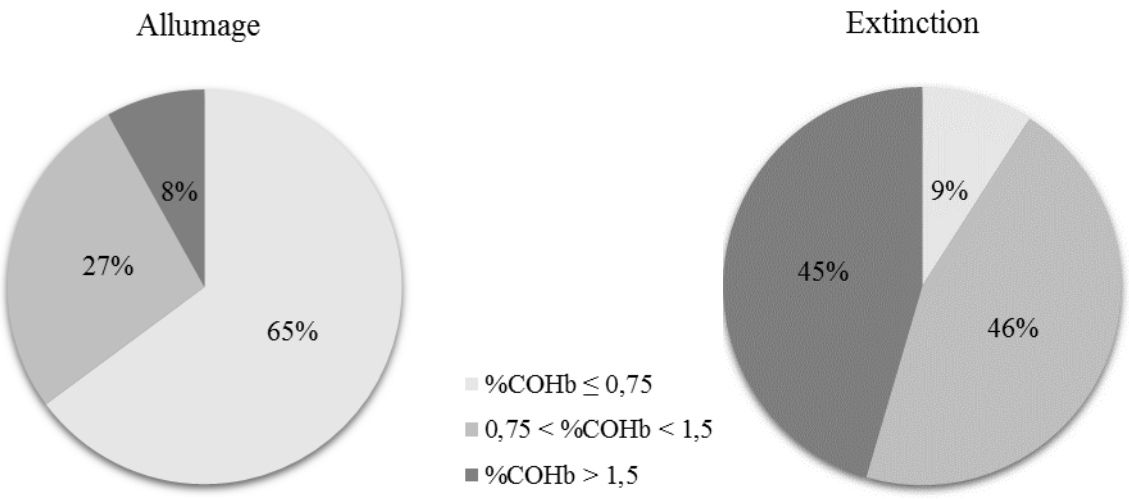



Figure 84 : Pourcentage de carboxyhémoglobine en fonction du poste occupé

Globalement, le niveau d'intoxication au CO reste relativement faible, traduisant une exposition aux fumées modérée. Parmi les individus présentant un taux de CO dans l'air exhalé supérieur à 10 ppm, un seul dépassait les 20 ppm. Il occupait un poste d'extinction et présentait un taux de CO dans l'air exhalé de 23 ppm soit un %COHb de 4,1%. Cette observation est en accord une précédente étude sur l'exposition des pompiers au CO lors de feux de forêt (Materna, Koshland et Harrison 1993) qui a montré que seul 6% des pompiers présentaient un %COHb supérieur à 3%. La valeur de 20 ppm de CO dans l'air exhalé correspond à la VGF et à la BEI de 3,5% de %COHb à ne pas dépasser recommandée par l'ACGIH (INRS 2016). Elle est représentative d'un tabagisme important et traduit une exposition moyenne à plus de 25 ppm de CO sur une durée de 8 heure (TLV-TWA de l'ACGIH). Et un taux de COHb de 5% résultant d'une exposition de 3 à 4h à des concentrations de CO de 35 ppm, tel qu'observée durant cette étude (concentration moyenne en CO dans l'atmosphère de travail de 38,6 ± 6,2 ppm), pourrait engendrer fatigue et désorientation (Goh, et al. 1999). La valeur moyenne de CO exhalé pour l'ensemble des individus est de 6,6 ± 5,27 ppm, soit 1 ± 0,8% de %COHb. Toutefois, il est à noter que le CO est rapidement éliminé par simple ventilation pulmonaire. Près de 50% du CO inhalé est éliminé en 20 à 30 minutes après la fin de l'exposition (INRS 2016). Cela peut en partie expliquer les variations de %COHb. En effet, lors des brûlages les opérationnels sont dispersés sur le terrain et les mesures de CO exhalé sont effectuées en fin de poste lorsque toute l'équipe est réunie. Le délai entre l'instant *t* de la mesure et l'arrêt de l'activité, et par conséquent la fin de l'exposition au CO, n'est pas identique pour tous les individus. De plus, le CO ne présente pas d'effet cumulatif connu, bien qu'il ait été classé comme reprotoxique avéré (R1A) (INRS 2016) et présente donc une toxicité chronique. Ainsi, le CO exhalé n'est peut-

être pas un bon marqueur de toxicité suite à l'exposition aux fumées notamment pour la toxicité chronique. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier d'autres traceurs de l'exposition aux fumées par l'intermédiaire de biomarqueurs d'exposition, permettant de mieux prendre en compte la toxicité chronique des fumées.

## 5.3. Analyse de la toxicité chronique

Les principaux effets chroniques (effets à long terme) sont les effets cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR). Parmi les composés identifiés sur le terrain certains font partie des CMR (Tableau 18) (INRS 2016). De plus, le benzène, le formaldéhyde et les particules fines ont été classés comme cancérogènes (groupe 1) (IARC 2017). En laboratoire, nous avons également identifiés le 1,3-butadiène (C1A, M1B) ainsi que des HAP dans les goudrons présentant des effets CMR. Il s'agit du benzo[a]anthracène (C1B), du benzo[a]pyrène (groupe 1, C1B, M1B, R1B), du chrysène (C1B, M2) et du naphtalène (C2) en plus des autres composés toxiques identifiés sur le terrain. Afin d'étudier la toxicité chronique des fumées, nous avons quantifié les métabolites urinaires des composés classés comme cancérogènes (groupe 1 ou C1A).

### 5.3.1. Choix des métabolites urinaires

La première étape réside dans le choix des biomarqueurs d'exposition aux fumées :

- Le benzène est métabolisé en époxybenzène par voix hépatique, lui-même métabolisé en phénol, hydroquinone, acide S-phénylmercapturique (S-PMA) et acide trans, trans-muconique (t,t-MA). Ces deux derniers métabolites, ainsi que du benzène sous forme inchangée sont éliminés dans les urines et sont donc potentiellement utilisables comme biomarqueurs urinaires d'exposition au benzène. Le t,t-MA représente 1 à 4% des métabolites urinaires du benzène et son pic d'élimination se situe 4 à 6 heures après le début de l'exposition. Le prélèvement d'urine se fait en fin de poste de travail, dans l'heure qui suit l'exposition au benzène. Il n'y a pas d'interférence significative avec le tabagisme (Lauwerys 2007), (Bismuth 2000). Il existe une bonne corrélation entre le concentration atmosphérique en benzène et celle du t,t-MA en fin de poste de travail (Lagneau 2010). C'est donc un bon biomarqueur d'exposition, pour des concentrations atmosphérique de benzène supérieures à 0,1 ppm (INRS 2017). Le S-PMA et le benzène sous forme inchangé représentent respectivement 1% et 0,1% des métabolites urinaires du benzène. Le prélèvement d'urines est également effectué en fin de

poste avec un pic d'élimination situé 9 à 13 heures après le début de l'exposition pour le premier et une élimination très rapide dans les 2 heures suivant l'arrêt de l'exposition pour le second. Ces biomarqueurs sont intéressants pour de faibles expositions (0,02 à 0,3 ppm) et il existe également une bonne corrélation entre les concentrations en benzène atmosphérique et celles de S-PAM et de benzène urinaire.

- Le formaldéhyde est métabolisé en acide formique puis en $CO_2$, qui est exhalé. Toutefois, le métabolisme hépatique du formaldéhyde est très rapide et sa demi-vie dans le sang excède rarement 2 minutes chez l'homme (AFSSET 2008). L'acide formique peut également être éliminé dans les urines, où sa concentration reste inférieure à 100 $mg.L^{-1}$ (Schweda 1985). L'acide formique n'est donc pas un bon biomarqueur d'exposition au formaldéhyde par inhalation et son dosage est inutile (Duffort, et al. 2010).

- Il n'existe pas de biomarqueur d'exposition aux particules de suies. En revanche, les HAP, contenus dans les aérosols, sont métabolisés en hydroxy-HAP (OH-HAP) par voie hépatique et sont excrétés par voie urinaire à hauteur de 15 à 20%. Ils sont fréquemment utilisés comme biomarqueurs d'exposition aux fumées et aux HAP (Leroyer, et al. 2010). Ce sont de bons indicateurs de l'exposition humaine (Viau, et al. 1995) tout en étant simples et fiables (Lafontaine, et al. 2004). Néanmoins, une des difficultés de cette approche, est la validation d'un biomarqueur unique, représentatif de l'exposition aux différents mélanges d'HAP et de la toxicité qui leur est associée (Barbeau 2011). Le 1-OH-Pyr est le plus utilisé pour évaluer la dose de HAP dans l'organisme, car le pyrène est toujours présent en grandes proportions dans les mélanges atmosphériques. L'élimination de son métabolite est essentiellement urinaire, avec un maximum d'excrétion 1 à 2 heures après l'exposition respiratoire au pyrène, facilitant sa détection (Jongeneelen 1997). Il peut permettre d'évaluer la toxicité chronique car il présente une accumulation au cours de la semaine de travail, mais ne permet pas d'évaluer le risque cancérogène car le pyrène n'est pas cancérogène. Afin d'évaluer le risque cancérogène relatif à l'exposition aux HAP le biomarqueur le plus représentatif est le 3-OH-BaP, le BaP étant le seul HAP classé cancérogène pour l'Humain (groupe 1) (IARC 2017). Malgré sa forte valeur ajoutée, le 3-OH-BaP ne remplace pas le 1-OH-Pyr que l'utilisation universelle rend incontournable, d'autant plus que son élimination est majoritairement fécale via l'excrétion biliaire (Peltonen et Dipple 1995) et non pas urinaire comme c'est le cas pour le 1-OH-Pyr. Son maximum d'excrétion est situé 16 heures après l'exposition au BaP. Ces deux approches sont complémentaires pour une bonne estimation du risque encouru suite à l'exposition aux HAP (Mistretta et Charlier 2013).

Les biomarqueurs d'exposition choisis sont : l'acide trans, trans-muconique (t,t-MA) comme métabolite du benzène car il est le seul à être adapté pour l'exposition à de fortes concentrations de benzène atmosphériques (supérieures à 0,1 ppm) telles que relevées lors des brûlages dirigés (6,3 ppm en moyenne relevés dans l'atmosphère de travail des opérationnels). Et deux hydroxy-HAP (OH-HAP) : le 1-hydroxypyrène (1-OH-Pyr) et le 3-hydroxybenzo[a]pyrène (3-OH-BaP) comme métabolites du pyrène et du benzo[a]pyrène (BaP). Enfin, la créatinine a été dosée dans les échantillons d'urine d'après la méthode Jaffé (Jaffé 1886), (Henry 1974) afin de pouvoir exprimer les concentrations des trois biomarqueurs d'exposition en $mg.g^{-1}$ de créatinine. Toutes les données urinaires sont présentées normalisées par rapport à la concentration en créatinine afin d'éviter les variations dues à la dilution plus ou moins importante des urines en fonction de l'état d'hydratation des individus. En effet, la clairance[12] de la créatinine permet une assez bonne évaluation de la filtration glomérulaire (Hay 1999) et sa sécrétion est continue au cours de la journée, ce qui en fait un bon marqueur de la concentration urinaire (Brisville 2006). Chacun des trente échantillons d'urine récoltés en fin de poste lors des brûlages dirigés a ainsi été préparé avant analyse.

### 5.3.2. Préparation des échantillons avant dosage des métabolites urinaires

La méthode de dosage du t,t-MA a été développée à partir des travaux de Ducos et al. (1990). Tout d'abord 5 mL d'urine ont été prélevés et portés à pH 8-9 par l'ajout de 3 gouttes d'hydroxyde de sodium 10N.

Les OH-HAP sont éliminés sous formes glucurono-conjuguées et sulfo-conjuguées. La première étape du dosage est l'hydrolyse enzymatique des échantillons afin d'obtenir le métabolite sous forme libre. Pour cela, 2 mL d'urine ont été prélevés et acidifiés avec 2 mL de solution tampon d'acétate de sodium à 0,1 $mol.L^{-1}$ afin d'obtenir un pH 4,6, puis 20 µL de β-glucuronidase/arylsulphatase (*Helix pomatia*, Merk®) ont été ajoutés dans chaque échantillons d'urine avant incubation à 37°C pendant 12 heures.

Les urines ont ensuite été purifiées au moyen de cartouches d'extraction en phase solide EPS (SAX, Supelclean®, 500 mg, 3 mL). Les étapes de la purification sont présentées dans le Tableau 19.

[12] La clairance de la créatinine mesure le rapport entre le débit d'élimination de la créatinine par les reins (à travers l'urine) et sa concentration dans le sang. Cet examen permet d'évaluer la filtration rénale ou glomérulaire.

Tableau 19 : Etapes de purification des échantillons d'urine au moyen de cartouches EPS

| Etape de purification | t,t-MA | OH-HAP |
|---|---|---|
| Conditionnement | Méthanol (2,8 mL) | Méthanol (2,8 mL) |
| Equilibrage | Eau ultra-pure (2,8 mL) | Méthanol/Eau ultra-pure (v/v) (5 mL) |
| Chargement | Urines (1 mL) | Urines hydrolysées (2 mL) |
| Lavage | Acide acétique en solution aqueuse (1%) (5 mL) | Méthanol/Eau (v/v) (5 mL) |
| Elution | Acide acétique en solution aqueuse (10% ) (2,8 mL) | Méthanol (5 mL) |
| Dilution | Eluat/Eau ultra-pure (2,8/2,2 mL) | |

Pour le dosage colorimétrique de la créatinine dans les urines, 1 mL de chaque échantillon a été dilué dans 20 mL d'eau distillée. Puis 0,2 mL de cette solution ont été dilués dans 1 mL de réactif, composé d'acide picrique ($1{,}75\times10^{-2}$ mol.L$^{-1}$) et d'hydroxyde de sodium (1,6 mol.L$^{-1}$) (v/v). La créatinine réagit en présence d'acide picrique dans un milieu alcalin pour donner une coloration jaune orangée. L'absorbance du mélange à 492 nm est ensuite mesurée par spectrophotométrie. La détermination de la concentration en créatinine dans les échantillons se fait alors par comparaison de la DO de l'échantillon avec la DO d'une gamme étalon de créatinine de concentrations connues. Dans notre cas les concentrations de la gamme étalon étaient comprises entre 6,25 et 100 mg.L$^{-1}$.

L'identification et la quantification du t,t-MA et des OH-HAP ont été réalisées en CLHP-DBD (cf. chapitre 2, section 2.3.2), par comparaison avec une gamme étalon de standards. Les concentrations étaient comprises entre 0,04 et 2 mg.L$^{-1}$ pour le t,t-MA, 0,01 et 10 000 mg.L$^{-1}$ pour le 1-OH-Pyr et 0,1 et 100 mg.L$^{-1}$ pour le 3-OH-BaP.

### 5.3.3. Quantification des métabolites urinaires chez les opérationnels en fin de poste

La concentration en créatinine relevée dans les urines en fin de poste est présentée en Figure 85. Elle est comprise entre 0,56 et 3,41 g.L$^{-1}$, soit des concentrations comprises dans le domaine de validité d'utilisation des échantillons (Barbeau 2011). La présence de ce métabolite de la créatine (molécule de stockage de l'énergie pour les cellules musculaires) dans les urines est parfaitement normale et n'est en aucun cas corrélée à une quelconque toxicité. La quantité de créatine dans l'organisme est simplement représentative d'une quantité de masse et d'une activité musculaire plus ou moins importante chez les individus (Brisville 2006).

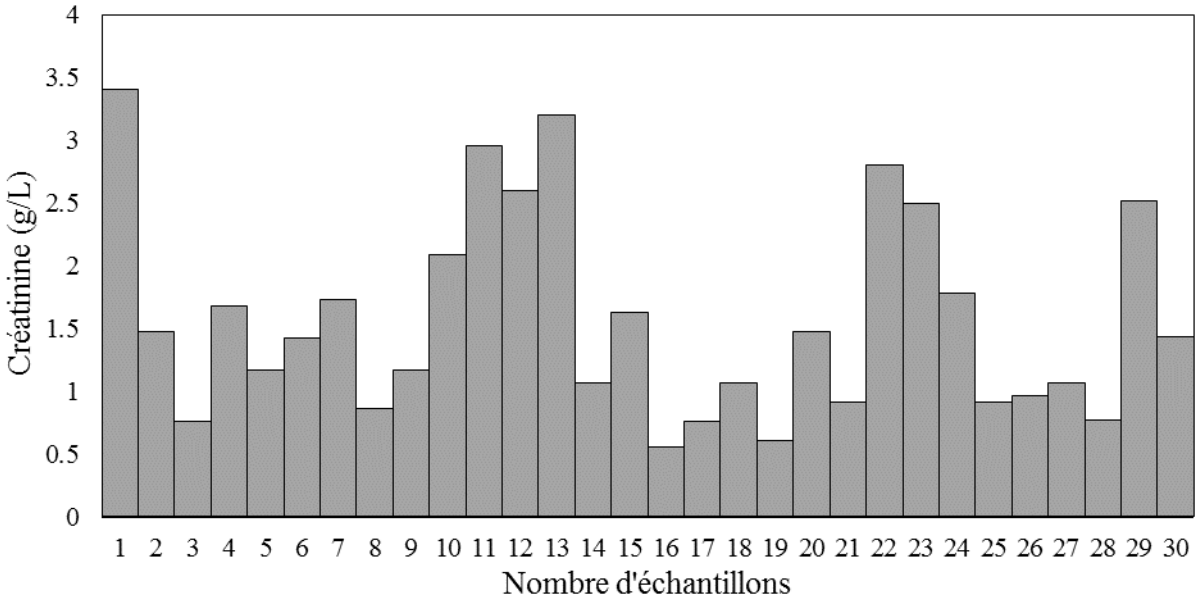



Figure 85 : Concentration en créatinine chez les pompiers en fin de poste lors des brûlages dirigés

La Figure 86 présente la concentration en t,t-MA relevée dans les différents échantillons d'urine. Parmi les échantillons récoltés, seuls 15% présentent une concentration inférieure à la VBI définie par l'ACGIH (BEI = 0,5 $mg.g^{-1}$ de créatinine). La concentration moyenne en t,t-MA quantifiée dans les urines des opérationnels en fin de poste est de 2,47 ± 1,9 $mg.g^{-1}$ de créatinine. On observe une forte variabilité des résultats. La concentration en t,t-MA varie de 0,33 à 7,03 $mg.g^{-1}$ de créatinine. Cette variabilité peut s'expliquer par la durée des brûlages dirigés, qui est fonction du chantier (les brûlages peuvent durée de 4 à 8 heures). Mais aussi par l'exposition, qui est différente suivant l'activité propre des opérationnels sur un brûlage. Cette concentration moyenne est cinq fois supérieure au BEI. Ce résultat traduit une exposition importante des opérationnels au benzène. Le benzène étant une substance cancérogène avéré, son inhalation peut entrainer des effets chroniques. Le rapport entre la concentration moyenne en t,t-MA et le BEI est cohérent avec le rapport existant entre la concentration moyenne de benzène mesurée au niveau de l'atmosphère de travail des opérationnels (20,15 $mg.m^{-3}$) et la VLEP 8H du benzène (3,25 $mg.m^{-3}$) qui est de six (le BEI correspond à la VLEP 8H). Nous n'avons pas observé de différence significative concernant la concentration urinaire en t,t-MA et le poste de travail occupé (« allumage » ou « extinction ») tel que ce fût le cas pour le %COHb. Il est tout de même à noter que le mélange gasoil-essence (60-40%) présent dans les torches utilisées pour l'allumage est émetteur de benzène, ce qui peut augmenter l'exposition au benzène des opérationnels occupant ce poste.

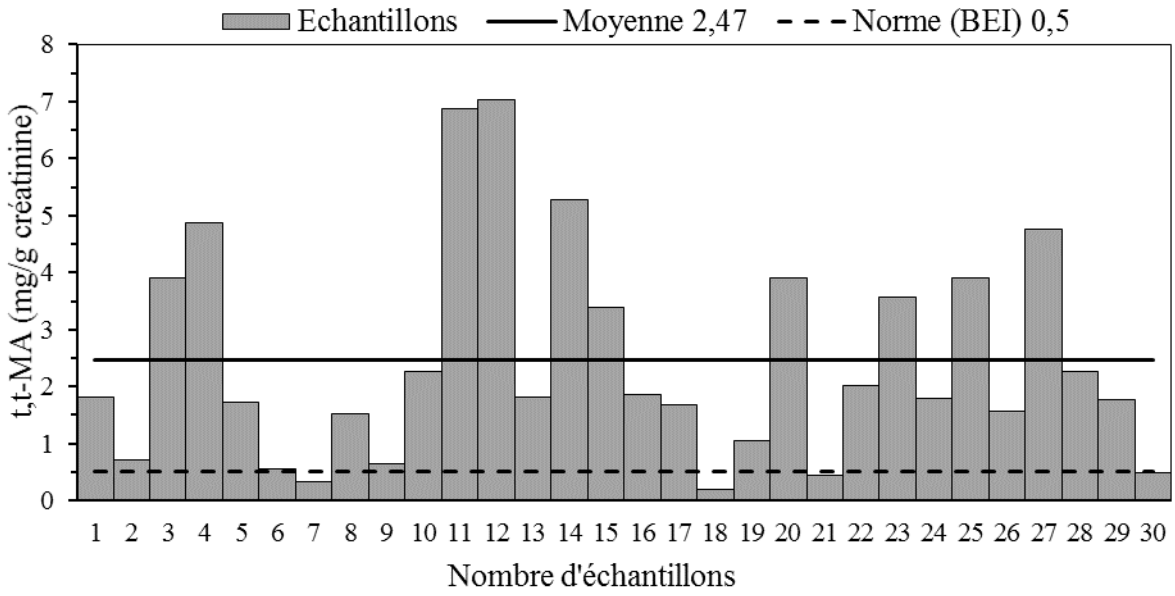



Figure 86 : Concentration en t,t-MA urinaire en fin de poste lors des brulages dirigés

L'étude des chromatogrammes n'a pas permis de mesurer la présence des OH-HAP dans les urines, bien que les concentrations attendues pour le 1-OH-Pyr étaient de l'ordre du $\mu g.L^{-1}$. La non détection du 3-OH-BaP est moins surprenante, du fait des faibles concentrations attendues, inférieures au $ng.L^{-1}$ (Barbeau 2011). De plus, un retard allant jusqu'à 16 heures dans sa cinétique d'élimination par rapport à celle du 1-OH-Pyr a été observé, rendant difficile le dosage de ces deux métabolites dans les mêmes échantillons d'urine (Gendre, et al. 2004). Afin de s'assurer les meilleurs résultats pour l'évaluation de l'exposition au HAP sur une journée par ces deux biomarqueurs, le 1-OH-Pyr devrait être dosé au plus tard dans les urines récoltées le soir de l'exposition, tandis que le 3-OH-BaP devrait être dosé dans les urines récoltées le matin suivant l'exposition (Barbeau 2011). Nous rappelons que nos échantillons ont été récoltés en fin de poste, soit dans l'heure suivant la fin du brûlage.

## 5.4. Principales contributions de ce chapitre et recommandations pour réduire l'exposition aux fumées lors des brûlages dirigés

Les concentrations en polluants mesurées dans le panache étaient supérieures à celles mesurées sur les personnes. Ces concentrations peuvent être influencées par les conditions de brûlage (conditions atmosphériques, vent, topographie du terrain, etc.).

L'atmosphère de travail des opérationnels en condition de brûlages dirigés est toxique et non conforme à la règlementation du code de travail. En effet, trois composés dépassent les

valeurs limites (VLECT) règlementaires contraignantes françaises définies par le code du travail, il s'agit du formaldéhyde, du benzène et du $NO_2$. Les deux premiers composés sont des cancérogènes avérés. De plus, cette atmosphère de travail est asphyxiante, avec un $IA_{max}$ de 6,34 et particulièrement irritante avec des IR bien supérieurs à 1. Les trois composés dépassant les VLECT sont également des irritants.

L'exposition sur les postes d'extinction semble plus importante que l'exposition sur les postes d'allumage au regard du pourcentage de carboxyhémoglobine mesuré. Ce résultat n'est ni confirmé ni infirmé par les concentrations urinaires en t,t-MA pour lesquelles le poste de travail ne fait pas ressortir de différence significative. En revanche, ces dernières sont supérieures au BEI recommandé par l'ACGIH.

Nous assistons à une récente prise de conscience des risques sanitaires induits par l'inhalation de fumées issues de feux de végétation, comme en témoigne un récent rapport de la CNRACL (Caisse Nationale de Retraites des Agents des Collectivités Locales) (2017) sur les risques relatifs aux fumées pour les pompiers. Il met en lumière plusieurs éléments relatifs à une déperdition progressive de la fonction respiratoire au fils des saisons ainsi qu'une dégradation de l'état de santé général. D'après ce rapport, les pompiers sous-estiment toujours les risques liés aux fumées de feux de végétaux, y compris les intervenants sur brûlages dirigés. Ce qui confirme la nécessité de mieux informer les professionnels (et plus largement la population) sur ces risques, à travers des campagnes de communication et de sensibilisation aux risques liés aux fumées. A ce jour, il n'existe toujours aucune protection des voies aériennes respiratoires adaptée à la spécificité des opérations de lutte contre les feux de forêt. L'ARI n'est pas porté en raison de ses inconvénients (lourd et encombrant (15 kg), faible autonomie (30 min)). Les appareils respiratoires filtrants (classiques ou à air propulsé) n'offrent pas une protection contre tous les composés toxiques des fumées, aucun ne filtre le CO, et l'efficacité et la durée de vie des cartouches purifiantes reste inconnue. La cagoule est considérée comme le seul élément de protection des voies respiratoires. Or, il a été démontré que l'utilisation de la cagoule comme protection respiratoire était parfaitement inutile (Reh, Letts et Deitchman 1994), (Austin 2008).

L'exposition aux polluants sur un brûlage dirigé pourrait donc être atténuée en fonction des conditions du brûlage. La dispersion d'un panache de fumées dans l'atmosphère est fonction des conditions atmosphériques (notamment la température et le vent) et du moment de la journée. Trois cas de figure sont possibles :

- Premier cas : le sol réchauffé par le soleil, réchauffe l'air, qui monte. Ces conditions sont idéales pour favoriser la dispersion des fumées dans l'atmosphère, elles se rencontrent aux heures les plus chaudes de la journée,

- Deuxième cas : le sol refroidit lorsque le soleil se couche (car il rayonne plus d'énergie qu'il n'en reçoit) et refroidit l'air à son contact, tandis que la couche d'air sus-jacente est toujours chaude. Cela crée une inversion de rayonnement, également appelée plafond d'inversion nocturne. L'air qui est refroidi ne s'élève pas, ce qui empêche la dispersion des fumées dans l'atmosphère,

- Le troisième cas correspond au matin, lorsque le soleil commence à peine à réchauffer le sol, l'air proche du sol est entrainé vers le haut mais il est bloqué par une couche d'air plus froid, elle-même bloqué par le plafond d'inversion nocturne. En résulte un enfumage généralisé au niveau du sol, il s'agit donc du moment le plus défavorable à la dispersion des fumées. A mesure que la température augmente l'inversion nocturne se résorbe et la courbe d'évolution de la température de l'air retrouve une allure normale, dite adiabatique.

Il semble donc primordial qu'aucun brûlage ne débute avant la disparition complète de l'inversion thermique nocturne, soit aux environs de 11-12h en hiver, et que tout brûlage cesse avant 16h en hiver. Les brûlages de fin de printemps disposent d'une plage horaire plus étendue. Ils peuvent en effet démarrer plus tôt, aux environs de 9h, et se terminer plus tard, aux environs de 18h. L'absence de vent peut également nuire au bon déroulement d'un brûlage, d'une part car le vent favorise la propagation du feu et permet de réduire le nombre d'allumages et le temps nécessaires à l'élimination de tout le combustible sur la parcelle sélectionnée. Et d'autre part, car le vent favorise la dispersion des fumées au sol, ce qui permet de réduire considérablement l'exposition des opérationnels lorsqu'il souffle dans la direction opposée à la progression du chantier de brûlage.

D'après nos observations et la littérature, nous recommanderions donc :

1) De s'assurer que l'inversion thermique soit dissipée avant de démarrer un brûlage,
2) D'allumer et de brûler avec un léger vent contraire, et si possible en partant du centre de la zone, afin de réduire l'exposition des opérationnels,
3) De limiter les temps d'exposition en alternant au maximum les opérationnels sur les postes les plus exposés,
4) D'utiliser des appareils respiratoires filtrants à cartouches, notamment pour filtrer le benzène, le formaldéhyde et les particules (cartouches anti-particulaires/vapeurs

organiques/formaldéhyde), en particulier sur les postes les plus exposés, en informant les utilisateurs de leurs limites,

5) De mieux informer les opérationnels sur les risques encourus et les recommandations existantes en vue de les réduire, par des campagnes de sensibilisation aux risques.

Les recommandations 1, 2 et 3 sont généralement respectées dans la mesure du possible, et ce car elles répondent à des contraintes techniques et/ou de sécurité pour les opérationnels. L'utilisation d'appareils respiratoire devra être testé en raison de la gêne qu'ils peuvent occasionner.

# Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte de la protection contre les risques incendies. L'état de l'art est constitué d'un recueil de données concernant les recherches effectuées sur l'allumabilité, la combustibilité et la dynamique de combustion des combustibles végétaux, ainsi que sur la composition et l'opacité des fumées qu'ils émettent. Ces données permettent de déterminer des paramètres qui sont intégrés dans des modèles de simulations couplés feu/atmosphère, dans le but d'apporter une aide à la décision pour la gestion des risques incendies. Bien qu'il existe dans la littérature une quantité d'informations importante, nous avons identifié certains points d'amélioration nécessaires. Il s'agit de l'influence de la taille des particules végétales sur la « flammability », une représentation plus précise des émissions de fumées (notamment en ce qui concerne les aérosols) et de leur dispersion ainsi que l'impact de ces fumées sur la santé humaine. Nos recherches ont été menées suivant plusieurs objectifs complémentaires, qui sont :

- L'amélioration des connaissances concernant la réaction au feu des combustibles végétaux et la caractérisation des fumées émises en fonction de l'épaisseur du combustible et de la phase de combustion,
- La définition de critères d'inflammation et de termes sources utilisables en modélisation,
- Ainsi que la mesure des effets toxiques potentiels induits par une exposition aux fumées à court terme et à long terme.

La première partie de notre étude a concerné la réaction au feu de deux végétaux : le ciste de Montpellier et la fougère aigle à deux stades de développements physiologiques. Cette étude a été réalisée en laboratoire à l'échelle du cône calorimètre, en fonction de l'épaisseur caractéristique des particules végétales (feuilles et brindilles de 1 à 20 mm d'épaisseur pour le ciste, feuilles et tiges de 5 mm pour les fougères). Nous avons noté l'effet de l'épaisseur caractéristique du combustible mais aussi de sa structure interne (cas des tiges de fougères) sur l'allumabilité à travers l'observation du temps et de la température d'ignition. Ces deux paramètres augmentent avec l'épaisseur du combustible pour des échantillons inférieurs ou égaux à 4 mm, puis deviennent constants au-delà de cette épaisseur, à l'exception des tiges de fougères qui présentent un comportement thermiquement fin. Les produits de dégradation et le débit massique avant inflammation ont également été étudiés, ce qui nous a permis de définir un critère d'inflammabilité indépendant de l'épaisseur du combustible (un débit massique

surfacique de 5 $g.s^{-1}$) ainsi qu'une limite d'inflammabilité pour le mélange. L'étude de la dynamique de combustion, menée sur l'efficacité de combustion et le HRR, a révélé un changement de comportement au feu du combustible en fonction de son épaisseur et de sa structure interne. Ces observations sont en accords avec les résultats concernant l'allumabilité thermique et nous ont permis de définir une taille limite des particules végétales relative à un changement de comportement.

Une caractérisation des fumées a été réalisée à trois échelles d'analyses : l'échelle macroscopique à travers l'opacité, l'échelle microscopique avec la caractérisation et la quantification des aérosols, en fonction des phases d'émission (pré-ignition, flamme et glowing), et l'échelle moléculaire par l'analyse des gaz et des COV et le calcul de facteurs d'émissions. L'opacité des fumées a été déterminée à l'échelle du cône calorimètre et à l'échelle du LSHR par la mesure du coefficient d'extinction *k* et les calculs du SPR, du TSP et du SEA. Elle est fortement corrélée au HRR durant la phase de flamme, en revanche elle fournit des informations supplémentaires durant la phase de pré-ignition lorsque le HRR est nul. Nous avons noté une différence entre les deux échelles d'étude, l'opacité est nulle durant la phase de glowing à l'échelle du cône, tandis qu'elle est corrélée au HRR durant la phase de smoldering à l'échelle du LSHR. La caractérisation granulométrique, morphologique et chimique des aérosols a montré qu'ils sont de différente nature en fonction de la phase d'émission. Durant la phase de pré-ignition, les combustibles végétaux émettent d'importantes quantités de goudrons, composés majoritairement de sucres (lévoglucosane) mais aussi de nombreuses substances toxiques telles que les HAP. Nous avons observé l'émission de suies lors de la phase de flamme, dont le diamètre aérodynamique est de 0,3 µm principalement. Les facteurs d'émission de 38 composés identifiés à l'échelle du cône ont été calculés, pour le ciste et les fougères, en fonction des phases d'émission et de l'épaisseur des échantillons. Puis ils ont été comparés aux facteurs d'émission calculés à l'échelle du LSHR, pour des pieds de ciste, et à l'échelle du terrain, lors de brûlages dirigés. Les principaux gaz émis aux trois échelles sont le $CO_2$ et le CO, avec des FE respectifs de l'ordre de 1600 $g.kg^{-1}$ et 100 $g.kg^{-1}$. Du $CH_4$, du formaldéhyde, des NOx, du $NH_3$ et des aérosols ont également été mesurés. Un effet d'échelle a été observé sur l'émission du méthane et des composés azotés. Ces données pourront être utilisées comme intrants dans les modèles de simulation couplés incendies/atmosphère, pour les composés ne présentant pas d'effet d'échelle ($CO_2$ et CO), et pour les composés présentant un effet d'échelle après application de facteurs correctifs en cas de détermination des FE à l'échelle du cône.

Pour finir, nous avons étudié l'exposition des opérationnels lors des activités de brûlages dirigés ainsi que les effets toxiques potentiels qui en découlent. Nous avons mesuré des

concentrations en polluants susceptibles d'induire des effets toxiques aigus et des effets toxiques chroniques dans l'atmosphère de travail des opérationnels. Ces concentrations étaient supérieures aux VLECT pour le formaldéhyde, le benzène et le $NO_2$, qui sont des irritants. Le benzène et le formaldéhyde sont également cancérogènes. Le calcul d'un indice d'irritation a confirmé l'effet irritant de l'atmosphère de travail. Les pics d'exposition au CO, NO et HCN observés sont indicateurs d'une atmosphère asphyxiante. La mesure du pourcentage de carboxyhémoglobine semble indiquer une exposition plus importe selon le poste de travail occupé (allumage ou extinction), mais demeurait inférieure à la valeur limite règlementaire à une exception près. En revanche, la mesure du t,t-MA, biomarqueur urinaire d'exposition au benzène confirme la surexposition des opérationnels au benzène sans distinction de poste. La comparaison des concentrations en polluants dans l'atmosphère de travail des opérationnels et dans le panache de fumées montre néanmoins une possibilité de réduire l'exposition en suivant quelques recommandations. Tout d'abord, il apparait indispensable de s'assurer que les conditions atmosphériques permettent une bonne dispersion, à savoir l'absence d'inversion thermique et la présence de vent (en direction contraire à l'allumage). La mise en place des rotations régulières lorsque l'exposition est inévitable peut également être envisagée.

L'exposition aux fumées lors des brûlages, additionnée à l'exposition lors des incendies peut entrainer une exposition régulière, d'autant plus dangereuse que de nombreux composés identifiés présentent des effets chroniques et cumulatifs. Ainsi, il semble nécessaire de poursuivre ces investigations en multipliant les prélèvements d'échantillons d'air inhalé et d'urines et en y ajoutant des prélèvements sanguins permettant d'étudier l'accumulation des toxiques au fils des brûlages et des saisons. La caractérisation des aérosols (morphologique et chimique) requerrait également une poursuite d'étude à l'échelle du terrain.

# Bibliographie


Adetona, O., et al. «Review of the health effects of wildland fire smoke on wildland firefighters and the public.» *Inhalation Toxicology* 28, n° 3 (2016): 95-139.

Adou, J.K., et al. «Simulating wildfire patterns using a small-world network model.» *Ecological Modelling* 221 (2010): 1463-1471.

AFSSET. *Risques sanitaires liés à la présence de formaldéhyde dans les environnements intérieurs et extérieurs.* Rapport d'expertise collective, Maisons-Alfort: Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail, 2008.

Akagi, S.K., et al. «Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models.» *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011: 4039-4072.

Albini, F.A. «A model for fire spread in wildland fuels by radiation.» *Combustion Science and Technology* 42 (1985): 229-258.

Alves, C.A. «Caracterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview.» *Annals of the Brazilian Academy of Sciences* 80, n° 1 (2008): 21-82.

Alves, C.A., A. Vicente, C. Monteiro, C. Gonçalves, M. Evtuygina, et C. Pio. «Emission of trace gases and organic components in smoke particles from wildfire in a mixed-evergreen forest in Portugal.» *Science of the Total Environment* 409 (2011): 1466-1475.

Alves, C.A., C. Pio, A. Carvalho, et C. Santos. «Atmospheric carbonaceous aerosols over grasslands of central Europe and a Boreal forest.» *Chemosphere* 63 (2006): 153-164.

Alves, C.A., et al. «Smoke emissions from biomass burning in a Mediterranean shrubland.» *Atmospheric Environment* 44 (2010): 3024-3033.

Alves, C.A., et al. «Summer 2009 wildfires in Portugal: Emission of trace gases and aerosol composition.» *Atmospheric Environment* 45, n° 3 (2011): 641-649.

Anderson et Rothermel. «Influence of moisture and wind upon the characteristics of free-burning fires.» *Proceeding of the tenth Symposium (Internantional) on Combustion*, 1965: 10, 1009-1019.

Anderson, H.E. «Forest fuel ignitability.» *Fire Technology* 6 (1970): 312-319.

Andreae, M.O., et P. Merlet. «Emission of trace gases and aerosols from biomass burning.» *Global Biogeochemical Cycles* 15 (2001): 955-966.

Andrews, P.L. «BEHAVE: Fire Behavior Prediction and Fuel Modeling System - Burn System, Part 1.» Forest Service, USDA , Whashington D.C. 20090-6090, USA, 1986, 130.

Andrews, P.L., M.G. Cruz, et R.C. Rothermel. «Examination of the wind speed limit function in the Rothermel surface fire spread model.» *International Journal of Wildland Fire* 22 (2013): 959-969.

ANSES. «Rapport d'expertise collectif, Effets sanitaires liés à la pollution générée par les feux de végétation à l'air libre.» Rapport d'expertise collective, Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimantation, de l'environnement et du travail, Maisons-Alfort, 2012, 208.

Aseeva, R.M., Bui Dinh Thanh, et B.B. Serkov. *Factors affecting heat release at the combustion of different species of wood in Chemical Physics of Pyrolysis, Combustion and Oxidation.* Édité par Editors A.A. Berlin et al. Berlin: Nova Scienc Publisher, Inc, 2005.

Aurell, J., B. Gullett, D. Tabor, et N. Yonker. «Emissions from prescribed burning of timber slash piles in Oregon.» *Atmospheric Environment* 150 (2017): 395-406.

Aurell, J., B.K. Gullett, et D. Tabor. «Emissions from southeastern U.S. Grasslands and pine savannas: Comparison of aerial and ground field measurements with laboratory burns.» *Atmospheric Environment* 111 (2015): 170-178.

Austin, C. *Risque pour la santé des pompiers forestiers et protections respiratoires.* 505, boul. de Maisonneuve Oues, Montréal (Québec): IRSST (Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité au travail), 2008, 94.

Babrauskas, V. «Effective heat of combustion for flaming combustion of conifers.» *Canadian Journal of Forest Research* 36 (2006): 659-663.

Babrauskas, V. «Ignition of Wood: A Review of the State of the Art.» *Journal of Fire Protection Engineering* 12, n° 3 (2002): 163-189.

Babrauskas, V., et G. Mulholland. «Smoke and Soot Data Determination in the Cone Calorimeter.» Dans *Mathematical Modeling of Fires*, édité par editor J. R. Mehaffey, 83-104. Philadelphia, PA 19103: Special Technical Publication (STP) 983, 1987.

Balbi, J.H., F. Morandini, X. Silvani, J.B. Filippi, et F. Rinieri. «A physical model for wildland fires.» *Combustion and Flame*, 2009: 2217-2230.

Barbeau, D. *Mise au point du dosage du 3-hydroxybenzo[a]pyrène urinaire et utilisation de ce métabolite comme biomarqueur d'exposition aux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques en population générale et professionellement exposée.* Thèse de Pharmacie, Grenoble: Faculté de Pharmacie de Grenoble, 2011.

Barboni, T. *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.* Université de Corse: Thèse de Doctotat, 2006.

Barboni, T., G. Pellizzaro, B. Arca, N. Chiaramonti, et P. Duce. «Analysis and origins of volatile organic compounds smoke from ligno-cellulosic fuels.» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89 (2010): 60-65.

Barboni, T., M. Cannac, V. Pasqualini, A. Simeoni, E. Leoni, et N. Chiaramonti. «Volatile and semi-volatile organic compounds in smoke exposure of firefighters during prescribed burning in the Mediterranean region.» *International Journal of Wildland Fire* 19 (2010): 606-612.

Barnier, M. (Lieutenant-colonel, DGSCGC), interviewer par D. Tanguy. *Cancer des pompiers, alerte rouge* (15 Septembre 2017).

Bartoli, P. «Feux de forêt : amélioration de la connaissance du couplage combustible-flamme.» Thèse de Doctorat, Université de Corse, Corte, 2011.

Beer, T., et M. Meyer. «The impact on the environment - The atmosphere.» *Proceedings of the 1999 seminar fire! The Australian Experience.* Adelaide, 1999.

Benkoussas, B., J.L. Consalvi, B. Porterie, N. Sardoy, et J.C. Loraud. «Modelling thermal degradation of woody fuel particles.» *International Journal of Thermal Sciences* 46 (2007): 319-327.

Bismuth, C. *Toxicologie Clinique.* Paris: Flammarion, 2000.

Bockhorn, H. *Soot formation in combustion.* Vol. 59, chez *Chemical Physics*. Berlin: Springer-Verlag, 1994.

Brisville, A-C.M. *Les marqueurs du stress chez les bovins issus de clonage somatique.* Thèse de Doctorat vétérinaire, Alfort: Ecole nationale vétérinaire d'Alfort, 2006.

Burgan, R.E. *1988 revision to the 1978 National Fire-Danger Rating System.* Asheville: USDA Forest Service, 1988.

Burling, I.R., et al. «Laboratory measurements of trace gas emissions from biomass burning of fuel types from the southwestern United States.» *Atmospheric Chemestry and Physic* 10 (2010): 1115-1130.

Burrows, N.D. «Flame Residence Time and Rates of Weight Loss of Eucalypt Forest Fuel Particles.» *International Journal of Wildland Fire* 10 (2001): 137-143.

Catchpole, W.R. «The international scene and its impact on Australia.» *Fire! The Australian Experience. Proceeding from the National Academies Forum, 30 September-1 October 1999, University of Adelaide.* Melbourne: Australian Academy of Technological Science and Engineering Ltd, 2000. 137-148.

Chakrabarty, RK., et al. «Emissions from the laboratory combustion of wildland fuels: Particles morphology and size.» *Journal of Geophysical Research* 111 (2006).

Chen, L., K. Verrall, et S. Tong. «Air particulate pollution due to bushfires and respiratory hospital admissions in Brisbane, Australia.» *International Journal of Environmental Health Research* 16, n° 3 (2006): 181-191.

Cheney, N.P. «Fire behavior.» Dans *Fire and the Australian biota*, de R.H. Groves et I.R. Noble, édité par Australian Academy of Science, 151-175. Camberra: AM Gill, 1981.

Cheney, N.P., J.S. Gould, et W.R. Catchpole. «Prediction of dire spread in grasslands.» *International Journal of Wildland Fire* 8, n° 1 (1998): 1-13.

Chew M.Y.K. «HRR, smoke and toxicity of ceiling and wall linings and finishes.» *International Journal on Engineering Performance-Based Fire Codes* 1, n° 3 (1999): 204-212.

Clark, T.L., J.L. Coen, et D. Latham. «Description of a coupled atmosphere-fire model.» *International Journal of Wildland Fire* 13 (2004): 49-63.

CNRACL. *Impacts et prévention des risques relatifs aux fumées d'incendie pour les sapeurs-pompiers.* Rapport d'expertise, Bordeaux: Caisse nationale de retraites des agents des collectivités locales, 2017.

Coen, J. «Simulation of the Big Elk Fire using coupled atmosphere-fire modeling.» *International Journal of Wildland Fire* 14, n° 1 (2005): 49-59.

Cohen, A.J., et al. «The global burden of disease due to outdoor air pollution.» *Journal of Toxicology and Environmental Health* 68 (2005): 1301-1307.

Collet, S. *Facteurs d'émission de polluants de feux simulés de déchets et de produits issus de la biomasse.* Rapport d'étude, Verneuil en Halatte: INERIS (Institut national de l'environnement industriel et des risques), 2011, 40.

Collet, S. *Pollutants emission factors from simulated forest and landfill fires.* Verneuil en Halatte: INERIS, 2004.

Couplan, F. *Le régal végétal, plantes sauvages comestibles.* Vol. 1. Equilibres, 1989.

CPRIM, Cohorte. «Analyse de la mortalité des sapeurs-pompiers professionnels actifs au 1er janvier 1979.» Rapport scientifique, Bordeaux, 2011.

De Hoffmann, E., J. Charette, et V. Stroobant. *Spectrométrie de masse, 2ème édition.* Paris: Dunod, 1999.

De Vos, A.J.B.M., F. Reisen, A. Cook, B. Devine, et P. Weinstein. «Respiratory Irritants in Australian Bushfire Smoke: Air Toxics Sampling in a Smoke Chamber and During Prescribed Burns.» *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 56 (2009): 380-388.

DeBano, L.F., D. Nearvy, et D.G. Folliott. *Fire's effects on ecosystems.* New York: John Wiley and Sons, Inc, 1998.

Deeming, J.E., R.E. Burgan, et J.D. Cohen. *The National Fire-Danger Rating System.* Ogden: USDA Forest Service, 1977.

Demling, R.H., et C. LaLonde. «Moderate smoke inhalation produces decreased oxygen delivery, increased oxygen demands, and systemic bot not lung parenchymal lipid peroxidation.» *Surgery* 108, n° 3 (1990): 544-552.

Dennis, R., D. Maldonado, S. Norman, E. Baena, et G. Martinez. «Woodsmoke Exposure and Risk for Obstructive Airways Disease Among Women.» *Chest* 109, n° 1 (1996): 115-119.

Dokas, I., M. Statheropoulos, et S. Karma. «Integration of field chemical data in initial risk assessment of forest fire smoke.» *Science of the Total Environment* 376, n° 1-3 (2007): 72-85.

Dost, F.N. «Acute toxicology of components of vegetation smoke.» *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 119 (1991): 1-46.

Drysdale, D. *An introduction to fire dynamics.* Chichester, England: John Wiley and sons, 1998.

Dubick, M.A., S.C. Carden, B.S. Jordan, P.C. Langlinais, et D.W. Mozingo. «Indices of antioxidant status in rats subjected to wood smokeinhalation and/or thermal injury.» *Toxicology* 176, n° 1-2 (2002): 145-157.

Duclos, P., L.M. Sanderson, et M. Lipsett. «The 1987 forest fire disaster in California: assessment of emergency room visits.» *Archives of Environmental Health* 45, n° 1 (1990): 53-58.

Ducos, P., R. Gaudin, A. Robert, J.M. Francin, et C. Maire. «Improvement in HPLC analysis of urinary trans,trans-muconic acid, a promising substitute for phenol in the assessment of benzene exposure.» *International Archives of Occupational and Environmental Health* 62 (1990): 529-534.

Duffort, G., N. Houeix, N. Manier, et A. Troise. «Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.» *Formaldéhyde.* Verneuil-en-Halatte: INERIS, 2 Février 2010.

Emmanuel, S.C. «Impact to lung health of haze from forest fires: The Singapore experience.» *Respirology* 5, n° 2 (2000): 175-182.

ENSP. *Evaluation et gestion des risques liés aux polluants atmosphériques résultant de feux de forêt.* Rennes: Ecole nationale de la santé publique, 2004.

Etiégni, L., et A.G. Campbell. «Physical and chemical characteristics of wood ash.» *Bioresource Techology* 37 (1991): 173-178.

Evans, M., I. Vithanadurage, et A. Williams. «An investigation of the combustion of wood.» *Journal of the Institute of Energy* 54 (1981): 179-186.

Evtuygina, M., et al. «VOC emissions of smoldering combustion from Mediterranean wildfires in central Portugal.» *Atmosperic Environment* 64 (2013): 339-348.

Evtyugina, M., et al. «VOC emissions from residential combustion of Southern and mid-European woods.» *Atmospheric Environment* 83 (2014): 90-98.

Fateh, T., F. Richard, B. Batiot, T. Rogaume, J. Luche, et J. Zaïda. «Characterization of the burning behavior and gaseous emissions of pine needles in a cone calorimeter - FTIR apparatus.» *Fire Safety Journal* 82 (2016): 91-100.

Fengel, D., et G. Wegener. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions.* W. de Gruyter, 1984.

Fent, K., et al. «Systemic Exposure to PAHs and Benzene in Firefighters Suppressing Controlled Structure Fires.» *Annals of Occupational Hygiene* 58, n° 7 (2014): 830-845.

Fenwick, G.R. «Bracken (Pteridium aquilinum) - toxic effects and toxic constituents.» *Journa of the science of food and agriculture* 46 (1988): 147-173.

Fernandes, P.M., H. Botelho, F. Rego, et C. Loureiro. «Using fuel and weather variables to predict the sustainability of surface fire spread in maritime pine stands.» *Revue canadienne de recherche forestiere* 38 (2008): 190-201.

Fick Jr, R.B., E.S. Paul, W.W. Merrill, H.Y. Reynolds, et J.S.O. Loke. «Alterations in the antibacterial properties of rabbit pulmonary macrophages exposed to wood smoke.» *American Review of Respiratory Disease* 129, n° 1 (1984): 76-81.

Filippi, J.B., et al. «Coupled atmosphere-wildland fire modelling.» *Journal of Advances in Modeling Earth Systems* 1, n° 4 (2009).

Finney, M.A. «FARSITE: Fire Area Simulator - Model Development and Evaluation.» Forest Service, USDA, Washington D.C. 20090-6090, USA, 1998, 52.

Fons, W.L. «Heating and Ignition of Small Wood Cylinders.» *Industrial & Engineering Chemistry* 42 (1950): 2130-2133.

Fowler, C.T. «Human health impacts of forest fires in the southern United States: a literature review.» *Journal of Ecological Anthropology* 7 (2003): 39-59.

Frandsen, W.H. «Fire spread through porous fuels from the conservation of energy.» *Combustion and Flame* 16 (1971): 9-16.

Gamisans, J. *La végétation de la Corse.* Aix en Provence: Edisud, 1999.

Ganteaume, A., et al. «Spot fires: fuel bed flammability and capability of firebrands to fuel beds.» *International Journal of Wildland Fire* 18 (2009): 951-969.

Ganteaume, A., M. Jappiot, C. Lampin-Maillet, T. Curt, et L. Borgniet. «Effects of vegetation type and fire regime on flammability of undisturbed litter in southeastern France.» *Forest Ecology and Management* 261 (2011): 2223-2231.

Garcia-Hurtado, E., et al. «Atmospheric PM and volatile organic compounds released from Mediterranean shrubland wildfires.» *Atomspheric Environment* 89 (2014): 85-92.

Garcia-Hurtado, E., et al. «Carbon emissions in Mediterranenan shrubland wildfires: An experimental approach.» *Atmospheric Environment* 69 (2013): 86-93.

Gaughan, D.M., J.M. Cox-Ganser, K. Kreiss, et P.L. Enright. «Acute respiratory effects of smoke exposure in wildland firefighters.» *NORA Symposium 2006: Research makes a difference!* Washington D.C., USA: NIOSH, 2006. 211.

Gebert, H.E., et E.E. Hindman. «Light absorption by aerosol particles: First International Workshop.» *Applied Optics* (OSA Publishing) 21 (1982): 370.

Gendre, C., M. Lafontaine, P. Delsaut, et P. Simon. «Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and excretion of urinary 3-hydroxybenzo[a]pyrene: assessment of an appropriate sampling time.» *Polycyclic Aromatic Compounds* 24 (2004): 433-439.

Gillon, D., V. Gomendy, C. Houssard, J. Marechal, et J.C. Valette. «Combustion and nutrient losses during laboratory burns.» *International Journal of Wildland Fire* 5 (1995): 1-12.

Giorgio, M.T. *Valeurs limites d'exposition professionnelle : VLEP*. 4 mai 2017. http://www.atousante.com/risques-professionnels/risque-chimique-cmr-acd/valeurs-limites-exposition-professionnelle-vlep/reglementation-relative-vlep/.

Goh, K.T., D. Schwela, J. Goldammer, et O. Simpson. *WHO Health guidelines for vegetation fire events - Background paper*. Lima: World Health Organization, 1999.

Gonçalves, C., et al. «Organic compounds in PM2.5 emitted from fireplace and woodstove combustion of typical Portuguese wood species.» *Atmospheric Environment* 45 (2011): 4533-4545.

Guidotti, T.L. «Chapitre 95 - Les services d'urgence et de sécurité.» Dans *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail*, de BIT. Genève: Bureau International du Travail, 2017.

Guillaume, E. *Effets du feu sur les personnes.* Paris: LNE, 2006.

Hallé, F. *Eloge de la plante.* 1999.

Harada, T. «Time to ignition, heat release rate and fire endurance time of wool in cone calorimeter test.» *Fire and Materials* 25 (2001): 161-167.

Hardy, C.C., S.G. Conard, J.C. Regelbrugge, et D.R. Teesdale. *Smoke emissions from prescribed burning of southern California chaparral.* Research paper, Forest Service, Pacific Northwest research station, Portland: United States Department of Agriculture, 1996, 37.

Hay, M. «Mesure des glucocorticoïdes et des catécholamines urinaires chez le porc. Intérêt pour le bien-être animal.» Thèse de Doctorat en sciences biologiques et médicales, neurosciences et pharmacologie, 1999.

Hays, M.D., C.D. Geron, K.J. Linna, N.D. Smith, et J.J. Schauer. «Speciation of gas-phase and fine particle emissions from burning of foliar fuels.» *Environmental Science and Technology* 36, n° 11 (2002): 2281-2295.

Henry, R.J. *Clinical Chemistry Principle and Techniques, second edition.* New York: Harper & Row, 1974.

Herndon, D.N., P.B. Thompson, H.A. Linares, et D.L. Traber. «Postgraduate course: respiratory injury. Part I: Incidence, mortality, pathogenesis and treatment of pulmonary injury.» *Journal of Burn Care & Rehabilitation* 7, n° 2 (1986): 184-91.

Heywood, J.B. *Internal combustion engine fundamentals.* Mc Graw Hill, 1988.

Hinkley P., Wraight H., Wadley A.,. «Rates of Heat Output and Heat Transfer in the Fire Propagation Test.» Dans *Fire Research Note,* 709. Borehamwood: Fire Research Station, 1968.

Hirono, I. «Carcinogenic principles isolated from bracken fern.» *Critical Reviews in Toxicology* 17, n° 1 (1986): 1-22.

Hosseini, S., et al. «Laboratory characterization of PM emissions from combustion of wildland biomass fuels.» *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 118 (2013): 9914-9929.

Hsu, T.H., et Y.R. Kou. «Airway hyperresponsiveness to bronchoconstrictor challenge after wood smoke exposure in guinea pigs.» *Life Sciences* 68, n° 26 (2001): 2945-2956.

Hubbard, G.B., P.C. Langlinais, T. Shimazu, C.V. Okerberg, A.D. Mason Jr, et B.A. Pruitt Jr. «The morphology of smoke inhalation injury in sheep.» *Journal of Trauma* 31, n° 11 (1991): 1477-86.

Huggett, C. «Estimation of the rate of heat release by means of oxygen consumption.» *Fire and Materials* 4 (1980): 61-65.

IARC. *Household Use of Solid Fuels and High-temperature Frying.* Vol. 95, chez *Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans*. Lyon: International Agency for Research on Cancer, 2010.

IARC. «List of classifications.» *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans.* 5 mai 2017. http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php.

IARC. *Painting, Firefighting and Shiftwork.* Vol. 98, chap. 2 dans *Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, 164. Lyon: International Angency for Research on Cancer, 2010.

INRS. «Agents chimiques CMR.» *INRS.* 2016. http://www.inrs.fr/actualites/tableau-cmr.html.

INRS. «Base de données.» *Fiches Biotox CO.* Paris: INRS, Juin 2016.

INRS. «Base de données.» *Fiches toxicologiques.* Paris: INRS, Mars 2016.

INRS. «Base de données.» *Fiche Biotox Benzène.* Paris: INRS, Avril 2017.

Jaffé, M. «Über der Niederschlag, welchen Pikriksäure in normalem Harn erzeugt und über eine neue Reaktion des Kreatinins.» *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 10 (1886): 391-400.

Janssens, M.L. «Improved Method for Analyzing Ignition Data from the Cone Calorimeter in the Vertical Orientation.» *Fire Safety Science* 7 (2003): 803-814.

Jarjour, N.N., et W.J. Calhoun. «Enhanced production of oxygen radicals in asthma.» *Journal of Laboratory and Clinical Medicine* 123 (1994): 131-136.

Jeanmonod, D., et J. Gamisans. *Flora Corsica.* Nercillac: Société Botanique du Centre-Ouest, 2013.

Jennings, W., et T. Shibamoto. *Quantitative analysis of flavour and fragrance volatiles by glass-capillary gas chromatography*. Édité par Academic Press. Vol. first edition. New York: Jovanovich, H.B., 1980.

Johnson, F.H., A.M. Kavanagh, D.M. Bowman, et R.S. Scott. «Exposure to bushfire smoke and asthma: An ecological study.» *Medical Journal of Australia* 176 (2002): 535-538.

Jongeneelen, F.J. «Methods for routine biological monitoring of carcinogenc PAH-mixtures.» *Science of the Total Environment* 199, n° (1-2) (1997): 141-149.

Jonker, M.T.O., et A.A. Koelmans. «Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soot and Sediment: Solvent Evaluation and Implications for Sorption Mechanism.» *Environmental Science & Technology* 36 (2002): 4107-4113.

Kamp, D.W., P. Graceffa, W.A. Pryor, et S.A. Weitzman. «The role of free radicals in asbestos-induced diseases.» *Free Radical Biology and Medicine* 12, n° 4 (1992): 293-315.

Kelly, F.C., et J.C. Fussell. «Size, sources and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter.» *Atmospheric Environment*, 2012.

Kleeman, M.J., J.J. Schauer, et G.R. Cass. «Size and composition distribution of fine particulate matter emitted from wood burning, meat charbroiling, and cigarettes.» *Environmental Science and Technology* 33, n° 20 (1999): 3516-3523.

Kollmann, F.F.P., et W.A. Jr Côté. *Principles of wood science and technology.* Vol. Springer Series in Wood Science I. New York: Springer, 1984.

Koo, E., P. Pagni, J. Woycheese, S. Stephens, D. Weise, et J. Huff. «A Simple Physical Model for Forest Fire Spread Rate.» Forest Service, USDA, Washington D.C. 20090-6090, USA, 2005, 52.

Koppmann, R., K. Von Czapiewski, et J.S. Reid. «A review of biomass burning emissions, Part I: gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds.» *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 5 (2005): 10455-10516.

Koukouzas N., Hämäläinen J., Papanikolaou D., Tourunen A. Jäntti T. «Mineralogical and elemental composition of fly ash from pilot scale fluidised bed combustion of lignite, bituminous coal, wood chips and their blends.» *Fuel*, 2007: 86, 2186-2193.

Lafontaine, M., C. Gendre, P. Delsaut, et P. Simon. «Urinary 3-hydroxybenzo[a]pyrene as biomarkers of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: an approach for determining a biological limit value.» *Polycyclic Aromatic Compounds* 24 (2004): 441-450.

Lafore, J., et al. «The Meso-NH atmospheric simulation system. Part 1: adiabatic formulation and control simulations.» *Annales Geophysicae* 16 (1998): 90-109.

Lagneau, M.M. *Etude de l'exposition au benzène lors des travaux en espaces verts avec des outils et machines à moteur thermique.* Mémoire pour l'obtention du diplôme de médecine agricole, Evry: Institut national de médecine agricole, 2010.

Langmann, B., B. Duncan, C. Textor, J. Trentmann, et G.R. Van der Werf. «Vegetation fire emissions and their impact on air pollution and climate.» *Atmospheric Environment* 43 (2009): 107-116.

Lauwerys, R. *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles.* Paris: Masson, 2007.

Lawson, B.D., O.B. Armitage, et G.N. Dalrymple. «Ignition probabilities for simulated people-caused fires in British Columbia pine and white spruce - subalpine fir forests.» *Proceedings of the 12th Conference on Fire and Forest Meteorology, 26-28 Octobre 1993.* Jekyll Island: Society of American Foresters, Bethesda, 1994. 493-505.

Leonard, S.S., et al. «Particle size-dependent radical generation from wildland fire smoke.» *Toxicology* 236, n° 1-2 (2007): 103-113.

Leroy, V. *Contribution à la modélisation des feux de forêt : cinétique de dégradation thermique et cinétique de combustion des végétaux.* Université de Corse: Thèse de Doctorat, 2007.

Leroyer, A., et al. «1-Hydroxypyrene and 3-hydroxybenzo[a]pyrene as biomarkers of exposure to PAH in various environmental exposure situations.» *Science of the Total Environment* 408 (2010): 1166-1173.

Lewtas, J. «Air pollution combustion emission: Characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects.» *Mutation research/reviews in mutation research* 636, n° 1-3 (2007): 95-133.

Lighty, J.S., J.M. Veranth, et A.F. Sarofim. «Combustion aerosols: factors governing their size and composition and implications to human health.» *Journal of the Air and Waste Management Association* 50 (2000): 1565-1618.

Lin, Y.S., C-Y. Ho, G-J. Tang, et Y.R. Kou. «Alleviation of wood smoke-induced lung injury by tachykinin receptor antagonist and hydroxyl radical scavenger in guinea pigs.» *European Journal of Pharmacology* 425, n° 2 (2001): 141-148.

Linn, R.R. *A transport model for prediction of wildfire behaviour.* Science Report, Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1997.

Liu, D., I.B. Tager, J.R. Balmes, et R.J. Harrison. «The effect of smoke-inhalation on lung function and airway responsiveness in wildland fire fighters.» *American Review of Respiratory Disease* 146, n° 6 (1992): 1469-73.

Lobert, J.M., et J. Warnatz. *Emissions from the combustion process in vegetation.* Goldammer. Édité par P.J. Crutzen. Vol. Fire in the Environment: The Ecological, Atmospheric, and Climatic Importance of Vegetation Fires. Chichester: Wiley, 1993.

Loke, J., E. Paul, J.A. Virgulto, et G.J. Walker Smith. «Rabbit lung after acute smoke inhalation. Cellular responses and scanning electron microscopy.» *Achives of Surgery* 119, n° 8 (1984): 956-959.

Manzello, S.L., T.G. Cleary, J.R. Shields, et J.C. Yang. «Ignition of mulch and grasses by firebrands in wildland-urban interface fires.» *International Journal of Wildland Fire* 15 (2006): 427-431.

Martin, R.E., D.A. Gordon, et M.A. Gutirrez. «Assessing the flammability of domestic and wildland vegetation.» *Proceedings 12th conference on fire and forest meteorology.* Jekyll Island, 1994. 796.

Masson, T., et M. Wheeler. *Journal of the Chemical Chemistry Society* 45 (1918): 113-118.

Materna, B.L., C.P. Koshland, et R.J. Harrison. «Carbon monoxide exposure in wildland firefighting: a comparison of monitoring methods.» *Applied Occupational and Environmental Hygiene* 8, n° 5 (1993): 479-487.

Mathis, E. «Evaluation du risque d'inflammation de gaz imbrûlés au cours d'un incendie en milieu sous-ventilé.» Thèse de Doctorat de l'ENSMA, Poitiers, 2016.

McAllister, S. «Critical mass flux for flaming ignition of wet wood.» *Fire Safety Journal* 61 (2013): 200-206.

McArthur, A. «Weather and grassland fire behaviour.» Rapport technique, Australian Forest and Timber Bureau Leaflet, Commonwealth Department of National Development , Canberra, 1966, 100.

McArthur, A.G. «Control Burning in Eucalypt Forests.» Forestry and Timber Bureau, Commonwealth of Australia, Leaflet, 1962, 30.

McArthur, A.G. «Fire behaviour in eucalyp forests.» Australian Forest and Timber Bureau Leaflet, Commonwealth Department of National Development, Canberra, 1967, 107.

McLafferty, F.W., et D.B. Stauffer. *Data Base.* New York: Wiley Interscience, 1988.

McLafferty, F.W., et F. Turecek. *Interpretation of mass spectra, Fourth edition.* Sausalito, California: University Science Books, 1993.

McMeeking, G.R., et al. «Emissions of trace gases and aerosols during the open combustion of biomass in the laboratory.» *Journal of Geophysical Research* 114 (2009): 1-20.

Melinek, S.J. «Ignition behaviour of heated wood surfaces.» Fire Research Station, Ministry of Technology and Fire Offices' Committee Joint Fire Research Organization, Borehamwood, 1969.

Mell, W.E., M.A. Jenkins, J. Gould, et P. Cheney. «A physics based approach to modeling grassland fires: WFDS.» *International Journal of Wildland Fire* 16 (2007): 1-22.

Mindykowski, P., A. Fuentes, J.L. Consalvi, et B. Porterie. «Piloted ignition of wildland fuels.» *Fire Safety Journal* 46 (2011): 34-40.

Miranda, A.I. «An integrated numerical system to estimate air quality effects of forest fires.» *International Journal of Wildland Fire* 13 (2004): 217-226.

Miranda, A.I., et al. «Monitoring of firefighters exposure to smoke during fire experiments in Portugal.» *Environment International* 36 (2010): 736-745.

Miranda, A.I., et al. «Wildland smoke exposure values and exhaled breath indicators in firefighters.» *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 75, n° 13-15 (2012): 831-843.

Mistretta, V., et C. Charlier. «La surveillance biologique de l'exposition aux produits chimiques en toxicologie industrielle et de l'environnement.» *Annales de Biologie Clinique* 71, n° 3 (2013): 257-267.

Morvan, D., et J. Dupuy. «Modeling of fire spread through a forest fuel bed using a multiphase formulation.» *Combustion and Flame* 127, n° 1-2 (2001): 1981-1994.

Moussiopoulos, N., P. Sahm, et C. Kessler. «Numerical simulation of photochemical smog formation in Athens, Greece: a case study.» *Atmospheric Environment* 29, n° 24 (1995): 3619-3632.

Moussiopoulos, N., T. Flassak, P. Sahm, et D. Berlowitz. «Simulation of the wind field in Athens with the non-hydrostatic mesoscale model MEMO.» *Environmental Software* 8 (1993): 29-42.

Mulholland, G.W., et C. Croarkin. «Specific Extinction Coefficient of Flame Generated Smoke.» *Fire and Materials* 24 (2000): 227-230.

Naeher, L.P., et al. «Woodsmoke Health Effects: A Review.» *Inhalation Toxicology* 19 (2007): 67-106.

NIOSH. *Fire fighter. Death in the line of duty: two volunteer fire fighters die while fighting a wildland fire.* Kentucky: National Institute for Occupational Safety and Health, 1999.

NIOSH. *Pocket guide to chemical hazards.* Department of jealth and human services, Centers for disease control and prevention, National institute for occupational safety and health, 2007.

Orfao, J.J.M, F.J.A Antunes, et J.L. Figueiredo. «Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials-three independent reactions model.» *Fuel* 78 (1999): 349-358.

Östman, B.A.L., et L.D. Tsantardis. «Smoke data from the cone calorimeter for comparison with the room fire test.» *Fire and Materials* 17 (1993): 191-200.

Peet, G.B. «A fire danger rating and controlled burning guide for the northern jarrah (Euc. marginata Sm.) forest of Western Australia.» Western Australia Forests Department, Perth, 1965.

Peet, G.B. «Fire Studies in Jarrah Forest (Eucalyptus marginata Sm.).» Thèse de Doctorat, University of Melbourne, 1972.

Peltonen, K., et A. Dipple. «Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: chemistry of DNA adduct formation.» *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 37, n° 1 (1995): 52-58.

Pérez-Padilla, R., et al. «Exposure to biomass smoke and chronic airway disease in Mexican women. A case-control study.» *American Journal pf Respiratory and Critical Care Medicine* 154, n° 3 (1996).

Pérez-Ramirez, Y., P.A. Santoni, et N. Darabiha. «Modelling the NO emissions from wildfires at the source level.» *Natural Hazards and Earth System Sciences* 14 (2014): 1169-1183.

Pérez-Ramirez, Y., P.A. Santoni, V. Leroy, et E. Leoni. «Study of the combustion of the evolved gases in wildland fires and the emissions of pollutants: the effect of H2O.» Dans *Modelling Fire Behaviour and Risk*, de D. Spano, V. Bacciu, M. Salis et M. Sirca, 292. Sassari: University of Sassari, 2012.

Peterssen, R.C. *Chemical composition of wood, Chemistry of solid wood.* Washington D.C.: Roxell R.M., 1984.

Pio, C.A., et al. «Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period.» *Atmospheric Environment* 42 (2008): 7530-7543.

Plucinski, M.P., et W.R. Catchpole. «Predincting ignition thresholds in litter layers.» *MODSIM 2001 International Congress on Modelling and Simulation, December 2001*. Canberra, Australia: Modelling and Simulation Society of Australia and New Zealand, 2001. 967-971.

Potter, D.M., et M.S. Baird. «Carcinogenic effects of ptaquiloside in bracken fern and related compounds.» *British Journal of Cancer* 83, n° 7 (2000): 914-920.

Pyne, S.J., P.L. Andrew, et A.R. Laven. *Introduction to Wildfire, 2nd Edition.* New York: John Wiley and Sons Edition, 1996.

Quintiere, J.G. *Fundamentals of Fire Phenomena.* Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, 2006.

Radojevic, M. «Chemistry of forest fires and regional haze with emphasis on Southeast asia.» *Pure Applied Geophysics* 160 (2003): 157-187.

Rameau, J.C. *Flore forestière française tome 3 : Région méditerranéenne.* Paris: Insitut pour le développement forestier, 2008.

Rasbash, D.J., D.D. Drysdale, et D. Deepak. «Critical heat and mass transfer at pilot ignition and extinction of material.» *Fire Safety Journal* 10 (1986): 1-10.

Reh, C.M., D. Letts, et S. Deitchman. *Health hazard evaluation report.* U.S. Department of the Interior National Park Service, Yellowstone National Park, Wyoming: National Institute of Occupatonal Health and Safety (NIOSH), 1994.

Reid, J.S., R. Koppmann, T.F. Eck, et D.P. Eleuterio. «A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles.» *Atmospheric Chemistry and Physics* 5 (2005): 799-825.

Reinhardt, T.E., et R.D. Ottmar. «Baseline measurements of smoke exposure among wildland firefighters.» *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 1 (2004): 593-606.

Reinhardt, T.E., R.D. Ottmar, et A.J.S. Hanneman. *Smoke exposure among firefighters at prescribed burns in the pacific northwest.* Research paper, Portland: USDA Forest Service, 2000.

Reisen, F., D. Hansen, et C.P.M. Meyer. «Exposure to bushfire smoke during prescribed burns and wildfires: Firefighters'exposure risks and options.» *Environment International* 37 (2011): 314-321.

Reisen, F., et S.K. Brown. «Australian firefighters' exposure to air toxics during bushfire burns of autumn 2005 and 2006.» *Environment International* 35 (2009): 342-352.

Reisen, F., S. Brown, et M. Cheng. *V International Conference on Forest Fire Research.* Coimbra, Portugal: Cité dans De Vos et al., 2009, 2006.

Richter, H., et J. Howard. «Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways.» *Progress in Energy and Combustion Science* 26 (2000): 565-608.

Rogak, S.N., et R.C. Flagan. «Stokes drag on self-similar clusters of spheres.» *Journal of Colloid and Interface Science,* 1990: 206-218.

Romagnoli, E. *Dynamique de combustion des végétaux et analyse des fumées émises : effect de l'échelle et du système.* Thèse de Doctorat, Université de Corse, Corte: Université de Corse, 2014.

Romagnoli, E., T. Barboni, P.A. Santoni, et N. Chiaramonti. «Quantification of volatile organic compounds in smoke from prescribed burning and comparison with occupational exposure limits.» *Natural Hazards and Earth System Sciences* 14 (2014): 1049-1057.

Rothermel, R.C. «A Mathematical Model for Predicting Fire Spread in Wildland Fuels.» Forest Service, USDA, Washington D.C. 20090-6090, USA, 1972, 40.

Rothman, N., Ford, D.P., J.A. Hansen, T. O'Toole, et M.S., Strickland, P.T. Tockman. «Pulmonary function and respiratory symptoms in wildland firefighters.» *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 33, n° 11 (1991): 1163-7.

Salis, M. *Fire behaviour simulation in Mediterranean maquis using FARSITE (Fire Area Simulator).* Universita degli studi di Sassari: Thèse de Doctorat, 2008.

Sandoval, J., et al. «Pulmonary Arterial Hypertension and Cor Pulmonale Associated with Chronic Domestic Woodsmoke Inhalation.» *Chest* 103, n° 1 (1993): 12-20.

Santana, V.M., et R.H. Marrs. «Flammability properties of British heathland and moorland vegetation: Models for predicting fire ignition.» *Journal of Environmental Mangement* 139 (2014): 88-96.

Santoni, P.A. «Elaboration of a evolving calculation domain for the resolution of a fire spread model.» *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications* 33 (1998): 279-298.

Santoni, P.A., E. Romagnoli, N. Chiaramonti, and T. Barboni. "Scale effects on the heat release rate, smoke production rate, and species yields for a vegetation bed." *Journal of Fire Sciences*, 2015.

Santoni, P.A., F. Morandini, et T. Barboni. «Steady and unsteady fireline intensity of spreading fires at laboratory scale.» *The Open Thermodynamique Journal* 4 (2010): 212-219.

Santoni, P.A., J.B. Filippi, J.H. Balbi, et F. Bosseur. «Wildland fire behaviour case studies and fuel models for landscape-scale fire modeling.» *Journal of Combustion*, 2011: 12.

Santoni, P.A., N. Chiaramonti, T. Barboni, et E. Romagnoli. «Experimental investigation of scale effects on the burning of a vegetation bed.» *Journal of Fire Sciences*, 2015.

Schemel, C.F., A. Simeoni, H. Biteau, J.D. Rivera, et J.L. Torero. «A calorimetric study of wildland fuels.» *Experimental Thermal anf Fluid Science* 32 (2008): 1381-1389.

Schweda, P. «Formic acid levels in body fluids as index of formaldehyde exposure.» *21st International meeting.* Brighton: International Association of Forensic Toxicologists, 1985.

Shi, L., et M.Y.L. Chew. «Experimental study of woods under external heat flux by autoignition.» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 111 (2013): 1399-1407.

Silva, J.F., E.M.S.R. Oliveira, A.P.D. Gomes, et L.A.C. Tarelho. «Leaching of shrub biomass collected in eucalyptus forest of central Portugal for use as biofuel.» *Proceedings of the 16th European Biomass Conference & Exhibition.* Valancia, Spain, 2008. 499-503.

Simeoni, A., et al. «Flammability studies for wildland and wildland-urban interface fires applied to pine needles and solid polymers.» *Fire Safety Journal* 54 (2012): 203-217.

Simms, D.L. «Ignition of cellulosic materials by radiation.» *Combustion and Flame* 4 (1960): 239-300.

Simms, D.L., et M. Law. «The ignition of wet and dry wood by radiation.» *Combustion and Flame* 11 (1967): 377-388.

Simpson, I.J., et al. «Boreal forest fire emissions in fresh Canadian smoke plumes: C1-C10 volatile organic compounds (VOCs), CO2; CO, NO2, NO, HCN and CH3CN.» *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (2011): 6445-6463.

Sinha, P., et al. «Emissions of trace gases and particles from savanna fires in southern Africa.» *Journal of geophysical research* 108, n° D13 (2003): 8487.

Skamarock, W.C., et al. «A description of the advanced research WRF Version 3.» *NCAR Technical Note.* 2008.

Slaughter, J.C., J.Q. Koenig, et T.E. Reinhardt. «Association between lung function and exposure to smoke among fireghters at prescribed burns.» *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 1 (2004): 45-49.

Smedley, J.M., A. Williams, et K.D. Bartle. «A mechanism for the formation of soot particles and soot deposits.» *Combustion and Flame* 91 (1992): 71-82.

Sneeuwjagt, R.J., et G.B. Peet. «Forest fire behaviour tables for Western Australia.» Department of Conservation and Land Management, Perth, Western Australia, 1985, 59.

Soares Neto, T.G., et al. «Biomass consumption and CO2, CO and main hydrocarbon gas emissions in an Amazonian forest clearing fire.» *Atmospheric Environment* 43 (2009): 438-446.

Soares Neto, T.G., et al. «Laboratory evaluation of Amazon forest biomass burning emissions.» *Atmospheric Environment* 45 (2011): 7455-7461.

Solomos, S., et al. «Smoke dispersion modeling over complex terrain using high resolution meteorological data and satellite observations - The fireHub platform.» *Atmospheric Environment* 119 (2015): 348-361.

Spearpoint, M.J., et J.G. Quintiere. «Predincting the piloted ignition of wood in the cone calorimeter using an integral model - effect of species, grain orientation and heat flux.» *Fire Safety Journal* 36 (2001): 391-415.

Statheropoulos, M., et S. Karma. «Complexity and origin of the smoke components as measured near the flame-front of a real forest fire incident: A case study.» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 78 (2007): 430-437.

Strada, S., C. Mari, J.B. Filippi, et F. Bosseur. «Wildfire and the atmosphere: Modelling the chemical and dynamic interactions at the regional scale.» *Atmospheric Environment* 51 (2012): 234-249.

Sullivan, A.L. «Wildland surface fire spread modelling, 1990-2007. 1: Physical and quasi-physical models.» *International Journal of Wildland Fire* 18 (2009): 349-368.

Tewarson, A. «Generation of heat and chemical compounds in fires.» Dans *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, 3-82. Philip J. DiNenno, 2002.

Thorning, D.R., M.L. Howard, L.D. Hudson, et R.L. Schumacher. «Pulmonary reponses to smoke inhalation: Morphologic changes in rabbits exposed to pine wood smoke.» *Human Pathology* 13, n° 4 (1982): 355-364.

Tihay, V. *Contribution expérimentale et théorique pour la modélisation de la combustion dans les feux de forêt.* Université de Corse: Thèse de Doctorat, 2007.

Tihay, V., P.A. Santoni, A. Simeoni, J.P. Garo, Vantelon, et J.P. «Skeletal and global mechanisms for the combustion of gases released by crushed forest fuels.» *Combustion and Flame* 156 (2009): 1565-1575.

Tihay-Felicelli, V., P.A. Santoni, T. Barboni, et L. Leonelli. «Autoignition of Dead Shrub Twigs: Influence of Diameter on Ignition.» *Fire Technology* 52, n° 3 (2016): 897-929.

Traber, D.L. «Postgraduate course: Respiratory injury. Part II: A synopsis of respiratory function.» *Journal of Burn Care & Rehabilitation* 7, n° 2 (1986): 191-5.

Tramoni, J.B. *Etude expérimentale et numérique du comportement au feu de végétaux.* Thèse de doctorat, Corte: Université de Corse, 2018.

Urbanski, S.P. «Combustion efficiency and emission factors for wildfire-season fires in mixed conifer forests of the northern Rocky Mountains, US.» *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (2013): 7241-7262.

Urbanski, S.P. «Wildland fire emissions, carbon, and climate: Emission factors.» *Forest Ecology and Management* 317 (2014): 51-60.

Urbanski, S.P., W.M. Hao, et S. Baker. «Chemical composition of wildland fire emissions.» Dans *Developments in Enviromental Science, Volume 8*, de A. Bytnerowicz, M. Arbaugh, A. Riebau et Andersen C., 79-107. Elsivier BV, 2009.

US-EPA. *Compilation of Air Pollutant Emission Fators (AP-42).* U.S. Environmental Protection Agency, 1999.

USFA. *Analysis report on firefighter fatalities in the United States in 1994.* United States Fire Administration Federal Emergency Management Agency, 1995.

USNWCG. *Historical wildland fire-fighters fatalities from 1919-2014. Accidents by type.* Fire Use Working team, US National Wildfire Coordination Group, 2004.

Varner, J.M. «The flammability of forest and woodland litter: a synthesis.» *Fire Science and Management* 1 (2015): 91-99.

Viau, C., A. Vyskocil, M. Bouchard, et G. Carrier. «La surveillance biologique de l'exposition aux hydrocarbures aromatiques polycycliques.» *Travail et Santé* 11, n° 2 (1995): 5-7.

Vicente, A., et al. «Emission factors and detailed chemical composition of smoke particles from the 2010 wildfire season.» *Atmospheric Environment* 71 (2013): 295-303.

Vicente, A., et al. «Measurement of trace gases and organic compounds in the smoke plume frm a wildfire in Penedono (central Portugal).» *Atmospheric Environment* 45 (2011): 5172-5182.

Vines, R.G. «Characteristics and behaviour of bushfire smoke.» *International Symposium: Air quality and smoke from urban and forest fires.* Washington DC: National Academy of Sciences, 1976.

Ward, D.E. «Characteristic emission of smoke from prescribed fires for source apportionment.» *the 23rd Annual meeting.* Eugene, Oregon, 1986. 160-166.

Ward, D.E., et al. «Effect of fuel composition on combustion efficiency and emission factors for african savanna ecosystems.» *Journal of geophysical research* 101, n° D19 (1996): 23569-23576.

Ward, D.E., et L.F. Radke. «Emission measurements from vegetation fires: a comparative evaluation of methods and results.» Dans *Fire in the environment: the eoclogical, atmospheric and climatic importance of vegetation fires*, 53-76. John Wiley & Sons Ltd, 1993.

Weise, D.R., R.H. White, C. Frank, et B. and M. Etlinger. «Use of the cone calorimeter to detect seasonal differences in selected combustion characteristics of ornamental vegetation.» *International Journal of Wildland Fire*, n° 14 (2005): 321-338.

White, R., et M. Dietenberger. «Wood products: Thermal degradation and fire.» Dans *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 9712-9716. 2001.

WHO. *7 millions de décès prématurés sont liés à la pollution de l'air chaque année.* Genève: WHO, 2014.

WHO. *Health risks of particulate matter from lon-range transboundary air pollution.* Copenhague: WHO Regional Office for Europe, 2006.

Wickström, U., et U. Göranson. «Full-scale/bench-scale correlations of wall and ceilings lignins.» *Fire Mater* 21 (1992): 95-105.

Wilkie, C.A., et A.B. Morgan. *Fire retardancy of polymeric materials.* Boca Raton: CRC Press, 2009.

Williams, P.T., et S. Besler. «The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass.» *Renewable energy* 7 (1996): 233-250.

Wilson, M.T., B.Z. Dlugogorski, et E.M. Kennedy. «Uniformity of radiant heat fluxes in cone calorimeter.» *IAFSS 7.* Callaghan, Australia, 2003. 815-826.

Wong, K.L., M.F. Stock, D.E. Malek, et Y. Alarie. «Evaluation of the pulmonary effects of wood smoke in guinea pigs by repeated CO2 challenges.» *Toxicology and Applied Pharmacology* 75, n° 1 (1984): 69-80.

Yokelson, R.J., et al. «Coupling field and laboratory measurements to estimate the emission factors of identified and unidentified trace gases for prescribed fires.» *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013: 89-116.

Yokelson, R.J., et al. «Trace gas and particle emissions from open biomass burning in Mexico.» *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (2011): 6787-6808.

Zaïda, T.J. «Etude expérimentale et numérique de la dégradation thermique des lits de combustibles végétaux.» Thèse de Doctorat, Université d'Ouagadougou, 2012.

# Annexes

## Annexe 1 : Analyse chimique par CPG/SM des goudrons issus de la combustion du ciste de Montpellier et de la fougère Aigle à l'échelle du cône calorimètre

Tableau A1-1 : Composition des goudrons

| Solvants | N° | Composés (mg.g$^{-1}$ de OC) | Ciste | Fougère |
|---|---|---|---|---|
| $S_1$ | 1 | tetradécane | 16,4 | 13,5 |
| | 2 | heptadécane | 9,8 | 8,1 |
| | 3 | heneicosane | 4,6 | 3,8 |
| | 4 | docosane | 16,4 | 13,5 |
| | 5 | tricosame | 5,6 | 4,6 |
| | 6 | tetracosame | 3,3 | 2,7 |
| | 7 | pentacosame | 2,6 | 2,2 |
| | 8 | hexacosame | 8,5 | 7,0 |
| | 9 | octacosame | 6,6 | 5,4 |
| | 10 | triacosame | 4,6 | 3,8 |
| | 11 | tetratriacosame | 3,3 | 2,7 |
| | | **Total alcanes** | **81,6** | **67,2** |
| $S_1$ | 12 | hexadécène | 0,1 | 0,2 |
| | 13 | octadécène | 0,1 | 0,2 |
| | 14 | eicosène | 0,1 | 0,1 |
| | | **Total alcènes** | **0,3** | **0,5** |
| $S_2$ | 15 | naphtalène | 5 | 3,5 |
| | 16 | 1-méthyl-napthalène | 2 | 1,5 |
| | 17 | 2-méthyl-napthalène | 1 | 1,1 |
| | 18 | pyrène | 4 | 3,9 |
| | 19 | anthracène | 0,1 | 0,9 |
| | 20 | benzo[a]anthracène | 0,3 | 4,8 |
| | 21 | phénanthrène | 0,1 | 3,7 |
| | 22 | fluoranthrène | 0,3 | 3,5 |
| | 23 | benzo[a]pyrène | 0,2 | 0,7 |
| | 24 | chrysène | 0,5 | 0,7 |
| | 25 | rétène | 18 | 1,5 |
| | | **Total HAP** | **31,5** | **25,8** |
| $S_1$ | 26 | benzène | 32,8 | 27 |
| | 27 | toluène | 15,6 | 17,1 |
| | | **Total benzène et dérivés** | **48,4** | **44,1** |
| $S_4$ | 28 | phénol | 8,3 | 4,7 |
| | 29 | crésol | 2,5 | 1,9 |
| | 30 | méthyl-phénol$^{i}$ | 5,1 | 4,7 |
| | 31 | pyridiol$^{i}$ | 0,3 | 0,2 |
| | 32 | diméthyl-phénol$^{i}$ | 0,5 | 0,5 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 33 | diméthyl-phénol[i] | 2,5 | 2,3 |
| | 34 | diméthyl-phénol[i] | 1,0 | 0,9 |
| | 35 | diméthyl-phénol[i] | 2,0 | 1,8 |
| | 36 | diméthyl-phénol[i] | 1,5 | 1,4 |
| | 37 | créosol | 1,1 | 1,0 |
| | 38 | acide vanillique | 2,8 | 2,6 |
| | 39 | acide syringique | 0,5 | 0,5 |
| | 40 | vanilline | 2,1 | 6,0 |
| | 41 | 4-éthylguaiacol | 1,7 | 1,6 |
| | 42 | 4-vinylguaiacol | 1,9 | 1,8 |
| | 43 | eugénol | 0,5 | 0,5 |
| | 44 | o-eugénol | 0,7 | 0,6 |
| | 45 | (E)-isoeugénol | 1,9 | 1,7 |
| | 46 | (Z)-isoeugénol | 1,0 | 0,9 |
| | 47 | acétate eugénol | 0,2 | 0,2 |
| | 48 | tyrosol | 1,1 | 1,0 |
| | 49 | catéchol | 4,8 | 2,4 |
| | 50 | Méthy-catéchol[i] | 3,8 | 1,6 |
| | 51 | Alcool trans-conifférilique | 0,3 | 0,2 |
| | | **Total phénol et dérivés** | **48,0** | **41,1** |
| $S_3$ | 52 | 2,3-dihydro-benzofurane | 4,0 | 3,7 |
| | | **Total furane et dérivés** | **4,0** | **3,7** |
| $S_3$ | 53 | acétaldéhyde | 0,01 | 0,1 |
| | 54 | cinnamaldéhyde[i] | 0,01 | 0,1 |
| | | **Total aldéhydes** | **0,02** | **0,2** |
| $S_3$ | 55 | pentadécanone[i] | 0,5 | 0,3 |
| | 56 | 3-méthyl-1,2-cyclopentadione[i] | - | 0,1 |
| | | **Total cétone** | **0,5** | **0,4** |
| $S_3$ | 57 | N-butylbenzènesulfonamide | - | 1,9 |
| | | **Total Soufrés** | **-** | **1,9** |
| $S_3$ | 58 | N,N-diméthylformanide | - | 1,1 |
| | 59 | styrène-acrylonitrile trimères | - | 3,2 |
| | 60 | styrène-acrylonitrile trimères | - | 0,6 |
| | | **Total azotés** | **-** | **4,9** |
| $S_4$ | 61 | gycérol | 2,0 | 1,8 |
| | 62 | heptanol | 0,2 | 0,5 |
| | 63 | octanol | 0,04 | 0,2 |
| | 64 | octacosanol | 0,03 | 0,1 |
| | | **Total alcools** | **0,3** | **0,8** |
| $S_5$ | 65 | lévoglucosane | 305 | 208,0 |
| | 66 | mannosane | 108 | 48,6 |
| | 67 | galactosane | 65 | 19,4 |
| | | **Total sucres** | **478,0** | **276,0** |
| $S_5$ | 68 | acide dodécanoique | 0,1 | 0,8 |
| | 69 | acide hexanedioique | 0,15 | 0,3 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 70 | acide octanedioique | 0,09 | 1,4 |
| | **Total acides et diacides** | **0,3** | **2,5** |
| | **Total identifiés** | **692,9** | **469,1** |

i : isomères ; - : non détecté

## Annexe 2 : Facteurs d'émission des composés par phase de dégradation/combustion à l'échelle du cône calorimètre

Les facteurs d'émission des composés analysés pour le ciste et la fougère sèche et verte, sont présentés en fonction des différentes phases de combustion dans le Tableau A2-1. Les valeurs des FE sont moyennées sur l'ensemble des échantillons (toutes épaisseurs confondues) et sont généralement stables quelle que soit l'épaisseur caractéristique de l'échantillon. L'émission des aérosols est dépendante de l'épaisseur caractéristique des échantillons comme nous avons pu le voir sur la Figure 73 (ch. chapitre 4, section 4.2.4). Nous notons que certains facteurs d'émission dépendent notablement du végétal considéré, voir des particules végétales dans le cas spécifique des feuilles de fougère. Les résultats du Tableau A2-1 nous apportent des précisions sur certaines différences observées dans le Tableau 14 du chapitre 4 présentant les facteurs d'émission totaux moyens des composés identifiés. Nous constatons que le facteur d'émission total de $H_2O$ de la fougère verte est plus faible que pour le ciste ou la fougère sèche (cf. chapitre 4, Tableau 14), et cela est dû à une plus faible production d'eau durant la phase de flamme. Nous notons que le $CH_4$, le $NH_3$, le $SO_2$, ainsi que l'éthène, le propène, le butadiène, l'acétylène, l'acétaldéhyde et le HCN sont principalement produit par la combustion des résidus charbonneux. Enfin, nous voyons que le formaldéhyde est produit en plus grande quantité par la fougère que par le ciste et que sa production est répartie de manière quasi-homogène sur l'ensemble des phases de dégradation/combustion.

Tableau A2-1 : Facteur d'émission moyens ($g.kg^{-1}$) pour le ciste et les fougères en fonction des phases de combustion (ciste, fougère verte et fougère sèche)

| N° | Méthode / Composés | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Analyse par IRND | Pré-ignition | Flamme | Glowing |
| 1 | $CO_2$ (dioxyde de carbone) | 15,57 ± 23,30 | 1072,83 ± 79,76 | 454,32 ± 51,33 |
| | | 61,49 ± 14,52 | 1040,24 ± 60,0 | 513,63 ± 52,65 |
| | | 57,69 ± 26,96 | 881,0 ± 56,9 | 484,36 ± 62,24 |
| 2 | CO (monoxyde de carbone) | 0,98 ± 0,39 | 8,59 ± 1,87 | 100,0 ± 4,10 |
| | | 0,55 ± 0,24 | 11,88 ± 2,3 | 80,77 ± 31,42 |
| | | 2,02 ± 1,29 | 15,89 ± 4,09 | 121,37 ± 7,94 |
| | Mesure par Laser He-Ne | Pré-ignition | Flamme | Glowing |
| 3 | Aérosols | 3,56 ± 3,23 | 1,34 ± 0,42 | – |
| | | 9,61 ± 4,83 | 1,59 ± 2,20 | – |
| | | 11,73 ± 1,79 | 0,79 ± 0,59 | 1,91 ± 0,61* |
| | Analyse par IRTF | Pré-ignition | Flamme | Glowing |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 4 | $H_2O$ (eau) | 23,77 ± 18,27 | 427,64 ± 20,29 | 50,68 ± 24,34 |
| | | 9,25 ± 1,94 | 391,72 ± 84,42 | 126,59 ± 25,11 |
| | | 9,63 ± 2,33 | 294,47 ± 8,15 | 115,01 ±64,45 |
| 5 | $CH_4$ (méthane) | 0,019 ± 0,013 | 0,076 ± 0,042 | 0,266 ± 0,160 |
| | | 0,021 ± 0,012 | 0,111 ± 0,072 | 0,508 ± 0,135 |
| | | 0,066 ± 0,039 | 0,299 ± 0,122 | 1,249 ± 1,081 |
| 6 | $C_2H_6$ (éthane) | – | – | – |
| | | 0,002 ± 0,001* | 0,005 ± 0,002* | 0,021 ± 0,009* |
| | | 0,002 ± 0,001* | 0,009 ± 0,003* | 0,036 ± 0,009* |
| 7 | $C_3H_8$ (propane) | 0,053 ± 0,044 | 0,038 ± 0,009 | 0,109 ± 0,038 |
| | | 0,032 ± 0,009 | 0,043 ± 0,012 | 0,158 ± 0,031 |
| | | 0,013 ± 0,007 | 0,057 ± 0,014 | 0,186 ± 0,072 |
| 8 | $C_5H_{12}$ (pentane) | 0,030 ± 0,026 | 0,041 ± 0,016 | 0,037 ± 0,026 |
| | | 0,005 ± 0,002 | 0,021 ± 0,007 | 0,081 ± 0,007 |
| | | 0,003 ± 0,001 | 0,025 ± 0,004 | 0,066 ± 0,005 |
| 9 | $C_2H_4$ (éthène) | – | – | – |
| | | 0,013 ± 0,007 | 0,166 ± 0,089 | 0,501 ± 0,345 |
| | | 0,016 ± 0,002 | 0,157 ± 0,102 | 0,544 ± 0,537 |
| 10 | $C_3H_6$ (propène) | – | – | – |
| | | 0,029 ± 0,036 | 0,141 ± 0,098 | 0,524 ± 0,194 |
| | | 0,047 ± 0,040 | 0,133 ± 0,080 | 0,536 ± 0,276 |
| 11 | $C_4H_6$ (butadiène) | – | – | – |
| | | 0,012 ± 0,007* | 0,055 ± 0,026* | 0,354 ± 0,152* |
| | | 0,015 ± 0,002* | 0,051 ± 0,024* | 0,346 ± 0,163* |
| 12 | $C_2H_2$ (acétylène) | – | – | – |
| | | 0,009 ± 0,006 | 0,038 ± 0,012 | 0,089 ± 0,024 |
| | | 0,013 ± 0,007 | 0,041 ± 0,013 | 0,154 ± 0,088 |
| 13 | $CH_2O$ (formaldéhyde) | 0,012 ± 0,011 | 0,011 ± 0,005 | 0,015 ± 0,011 |
| | | 0,204 ± 0,194 | 0,288 ± 0,053 | 0,289 ± 0,231 |
| | | 0,176 ± 0,162 | 0,291 ± 0,016 | 0,339 ± 0,282 |
| 14 | $C_2H_4O$ (acétaldéhyde) | – | – | – |
| | | 0,056 ± 0,040* | 0,191 ± 0,135* | 0,385 ± 0,544* |
| | | 0,080 ± 0,017* | 0,270 ± 0,098* | 0,770 ± 0,055* |
| 15 | HCN (acide cyanhydrique) | – | – | – |
| | | 0,007 ± 0,002* | 0,015 ± 0,008* | 0,091 ± 0,024* |
| | | 0,007 ± 0,003* | 0,029 ± 0,007* | 0,170 ± 0,012* |
| 16 | NO (monoxyde d'azote) | 0,024 ± 0,020 | 1,610 ± 0,694 | 0,715 ± 0,372 |
| | | 0,014 ± 0,006 | 1,562 ± 0,942 | 1,162 ± 0,114 |
| | | 0,027 ± 0,004 | 2,280 ± 0,792 | 1,457 ± 0,865 |
| 17 | $NO_2$ (dioxyde d'azote) | 0,010 ± 0,009 | 0,102 ± 0,019 | 0,075 ± 0,047 |
| | | 0,001 ± 0,001 | 0,082 ± 0,023 | 0,057 ± 0,006 |
| | | 0,002 ± 0,001 | 0,063 ± 0,012 | 0,095 ± 0,044 |
| 18 | $NH_3$ (ammoniac) | 0,015 ± 0,010 | 0,013 ± 0,009 | 0,284 ± 0,495 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 0,006 ± 0,002 | 0,015 ± 0,004 | 0,315 ± 0,274 |
| | | 0,005 ± 0,002 | 0,024 ± 0,007 | 0,568 ± 0,541 |
| 19 | $SO_2$ (dioxyde de souffre) | – | – | – |
| | | 0,011 ± 0,006* | 0,079 ± 0,026* | 0,364 ± 0,012* |
| | | 0,051 ± 0,016* | 0,804 ± 0,184* | 2,207 ± 0,573* |

*uniquement dans les feuilles

## Annexe 3 : Etude des fumées à l'échelle du LSHR

Cette annexe présente la caractérisation des fumées émises (hors COV) lors de la combustion d'arbustes de ciste à l'échelle du LSHR en distinguant les phases de dégradation pré-ignition et de combustion. Les arbustes brûlés avaient une masse moyenne brute de 2 ± 0,18 kg pour une teneur en eau moyenne des particules les plus fines (feuilles et brindilles) de 13 ± 6,74%. Dans cette configuration, il convient de rappeler qu'après l'extinction de la flamme, nous observons une phase de smoldering durant laquelle le combustible est consumé par rougeoiement.

***Facteurs d'émission par phase de dégradation/combustion***

Les facteurs d'émissions totaux présentés dans le Tableau A3-1 représentent la moyenne de 12 expériences. Après visualisation des tailles de particules restant à l'extinction, nous avons constaté que seules les particules fines (feuilles et brindilles de diamètre inférieur ou égal à 2 mm) avaient brûlé. Or, nous avons mesuré une importante émission d'eau qui ne pouvaient pas provenir uniquement des particules les plus fines (dessiccation également des brindilles de plus grande épaisseur imbrûlées). Il nous était alors impossible d'estimer la masse sèche brûlée ($m_{sèche}$) à partir de la masse brute perdue ($m_{brute}$, qui représentait en moyenne 552 ± 108 g) et de la teneur en eau initiale des particules fines. Nous avons donc estimé la masse sèche brûlée ($m_{sèche}$) pour chacune des expériences à partir de l'équation 47 (chapitre 2, section 2.4) faisant intervenir de la masse de $CO_2$ produite (fournie par l'IRTF, cf. chapitre 2, section 2.2.3) et de son facteur d'émission, calculé d'après la méthode de la masse du bilan carbone (cf. chapitre 2, section 2.4, équation 48) à partir de la relation :

$$FE_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{m_{sèche}} \leftrightarrow m_{sèche} = \frac{m_{CO_2}}{FE_{CO_2}} \quad \text{(A3-1)}$$

La masse sèche brûlée moyenne estimée et retenue pour le calcul des FE à l'échelle du LSHR est de 429,32 ± 96,02 g.

Le facteur d'émission de $H_2O$ a nécessité un calcul spécifique. Il a été déterminé à partir de la production d'eau due à la combustion ($m_{H_2O_{comb}}$), obtenue en soustrayant à la masse d'eau produite ($m_{H_2O_{totale}}$, fournie par l'IRTF), la masse d'eau due à l'évaporation ($m_{H_2O_{évap}}$) avec :

$$m_{H_2O_{évap}} = m_{brute} - m_{sèche} \quad \text{(A3-2)}$$

$$m_{H_2O_{comb}} = m_{H_2O_{totale}} - m_{H_2O_{évap}} \quad \text{(A3-3)}$$

$$FE_{H_2O} = \frac{m_{H_2O_{comb}}}{m_{sèche}} \quad \text{(A3-4)}$$

Nous observons que les émissions de $CO_2$, $H_2O$, CO et NO sont prédominantes durant la phase de flamme. Les aérosols sont majoritairement émis durant la phase de dégradation pré-ignition. Les valeurs des facteurs d'émission sont différentes de celles obtenues par Romagnoli (2014) à la même échelle pour la combustion d'aiguilles de pin. Les comparaisons ont été établies sans prendre en compte la phase de pré-ignition, absente dans les expériences de Romagnoli. Les différences les plus notables sont pour le $CO_2$ (1569,89 ± 26,48 $g.kg^{-1}$ dans notre cas contre 1772, ± 7,4 $g.kg^{-1}$ pour Romagnoli (2014)), le $CH_4$ (1,72 ± 0,32 $g.kg^{-1}$ contre 3,26 ± 0,26 $g.kg^{-1}$), le NO (4,05 ± 0,39 $g.kg^{-1}$ contre 6,62 ± 0,37 $g.kg^{-1}$), le CO (99,63 ± 10,43 $g.kg^{-1}$ contre 48,75 ± 3,62 $g.kg^{-1}$) et les aérosols (7,15 ± 2,24 $g.kg^{-1}$ contre 5,17 ± 0,43 $g.kg^{-1}$). Le FE $CO_2$ plus faible obtenue dans nos expériences peut être expliqué par une moindre quantité de carbone dans le combustible (489,5 $g.kg^{-1}$ dans le ciste contre 53,03 $g.kg^{-1}$ dans le pin maritime). Le FE CO plus élevé est probablement dû à une combustion moins efficace dans notre cas (91,1% contre 96,61% chez Romagnoli).

Tableau A3-1 : Facteurs d'émission ($g.kg^{-1}$) des composés en fonction des phases de dégradation/combustion à l'échelle du LSHR

| N° | Méthode/composés | Facteur d'émission ($g.kg^{-1}$) | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Analyse par IRND | Pré-ignition | Flamme | Smoldering | Total |
| 1 | $CO_2$ | 11,84 ± 9,69 | 1412,56 ± 105 | 157,33 ± 83,92 | 1581,73±26,48 |
| 2 | CO | 2,97 ± 1,41 | 65,16 ± 7,67 | 34,46 ± 13,6 | 102,6 ± 10,43 |
| | Mesure par Laser He-Ne | Pré-ignition | Flamme | Smoldering | Total |
| 3 | Aérosols | 7,82 ± 3,69 | 5,79 ± 1,22 | 1,36 ± 1,02 | 14,97 ± 5,23 |
| | Analyse par IRTF | Pré-ignition | Flamme | Smoldering | Total |
| 4 | $H_2O$ | 136,57 ± 55,36 | 439,38 ± 15,50 | 147,5 ± 18,10 | 723,45± 55,78 |
| 5 | $CH_4$ | 0,26 ± 0,12 | 0,66 ± 0,11 | 1,05 ± 0,35 | 1,98 ± 0,32 |
| 6 | $C_5H_{12}$ | 0,37 ± 0,20 | 0,19 ± 0,02 | 0,24 ± 0,07 | 0,79 ± 0,22 |
| 7 | $C_2H_4$ | 0,11 ± 0,05 | 0,20 ± 0,01 | 0,19 ± 0,08 | 0,50 ± 0,07 |
| 8 | $C_2H_2$ | 0,54 ± 0,29 | 0,24 ± 0,01 | 0,31 ± 0,15 | 1,09 ± 0,32 |
| 9 | $CH_2O$ | 0,06 ± 0,03 | 0,09 ± 0,01 | 0,05 ± 0,03 | 0,20 ± 0,06 |
| 10 | NO | 0,54 ± 0,29 | 3,24 ± 0,26 | 0,81 ± 0,30 | 4,59 ± 0,39 |
| 12 | $NO_2$ | 0,04 ± 0,02 | 0,30 ± 0,08 | 0,08 ± 0,03 | 0,42 ± 0,19 |
| 13 | $NH_3$ | 0,19 ± 0,13 | 0,10 ± 0,02 | 0,30 ± 0,15 | 0,59 ± 0,25 |

***Facteurs d'émission dynamiques***

La Figure A3-1 présente la dynamique de production des gaz et des aérosols à l'échelle du LSHR. Le $CO_2$ est majoritairement produit lors de la phase de flamme (89%), de même que le NO (71%), le CO (63%) et l'eau (61%). A l'échelle du cône calorimètre le CO était produit presque exclusivement par la combustion des résidus charbonneux (91%). Nous observons également de grandes proportions de $CH_4$, de $NH_3$ et d'aérosols produites en phase de flamme (respectivement 34%, 50% et 39% des valeurs totales de ces composés) à l'échelle du LSHR, ainsi qu'une production d'aérosols durant la phase de smoldering. Ce n'était pas le cas à l'échelle du cône. Pour les arbustes de ciste, la flamme se propage dans le houppier entrainant un préchauffage devant le front de flamme, ce qui provoque l'émission de goudrons simultanément à la production des suies issues de la combustion. Enfin, lors de la phase de smoldering, les produits de dégradation sont émis par la combustion du bois et pas seulement par l'oxydation des résidus charbonneux, comme c'est le cas lors de la phase de glowing avec le cône calorimètre.

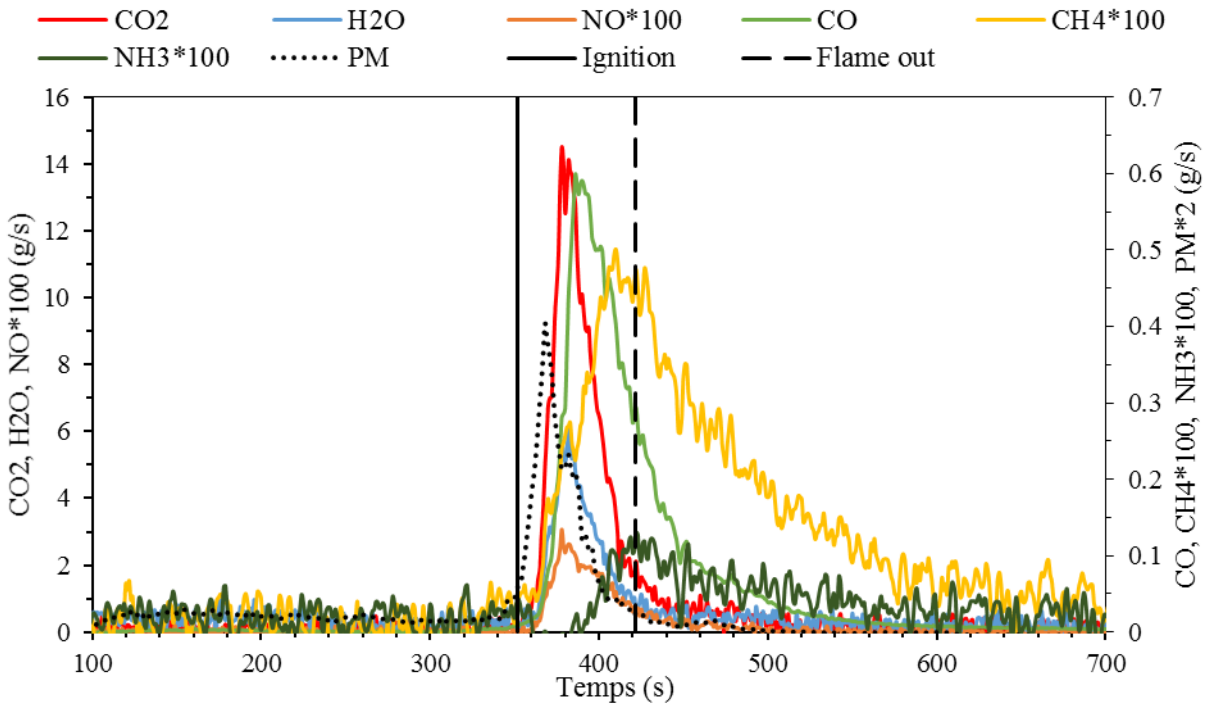



Figure A3-1 : Production des aérosols et des principaux gaz au cours du temps pour la combustion des arbustes de cistes

## Annexe 4 : Etude des fumées à l'échelle du terrain

### *Facteurs d'émission*

Les facteurs d'émission totaux présentés dans cette annexe représentent la moyenne de huit campagnes de mesure effectuées dans le cadre d'opérations de brûlages dirigés. Ces brûlages ont été réalisés sous l'autorité des sapeurs-pompiers de haute Corse (SDIS 2B). Les facteurs d'émissions des composés (gaz et des aérosols) ont été calculés à partir de la relation suivante :

$$FE_x = \frac{[x]}{[C_{CO_2}]+[C_{CO}]+[C_{CH_4}]+[C_{COVNM}]+[C_a]} \times C_{fuel} \quad \text{(A4-1)}$$

avec $[x]$ la concentration massique de l'espèce $x$, $[C_{CO_2}]$, etc. les concentrations massiques (en équivalent carbone) des composé $CO_2$, CO, $CH_4$, des composés organiques volatiles non méthaniques et des aérosols respectivement. Le calcul est réalisé en soustrayant la concentration ambiante de ces composés, principalement pour le $CO_2$. Pour la fraction de carbone dans le combustible $C_{fuel}$ nous avons utilisé la valeur de 48% proposée par Silva et al. (2008).

Les fumées sont composées de $CO_2$ en très grande majorité (93,89% des composés identifiés) avec un facteur d'émission de 1577,57 ± 338,52 g.kg$^{-1}$ et dans une moindre proportion, de CO (4,07% des composés identifiés) avec un facteur d'émission de 68,44 ± 30,5 g.kg$^{-1}$. L'écart-type sur ces valeurs est assez important, notamment pour le $CO_2$. Cela peut être dû à la diversité des végétations rencontrées sur les brûlages (cf chapitre 2, section 2.1.5.), aux conditions de combustion (météorologie, hygrométrie, etc.), ou encore aux conditions de prélèvement qui ne permettent pas d'assurer la même reproductibilité qu'en laboratoire (cf chapitre 2, section 2.2.2). Ces facteurs d'émission sont en accord avec les valeurs proposées dans la littérature par Alves et al. (2010) pour une végétation de type maquis méditerranéen (1700 et 35 g.kg$^{-1}$ respectivement), similaire à la végétation présente lors des brûlages dirigés. Les aérosols représentent 1,84% des composés identifiés avec un facteur d'émission de 14,0 ± 12,5 g.kg$^{-1}$. L'écart-type est important mais pas inhabituel, il peut être dû à la diversité des végétations, aux conditions météorologiques ou aux conditions de prélèvement, tout comme celui observé pour les FE de $CO_2$ et de CO. Cette valeur est supérieure à la valeur de 3,5 g.kg$^{-1}$ proposée par Alves et al. (2010), mais est en accord avec la valeurs proposée par Vicente et al. (2011) (37 ± 12 g.kg$^{-1}$) pour des feux de forêt méditerranéenne. Les facteurs d'émission de $CH_4$, $NH_3$ et des NOx (4,74 ± 1,49, 3,53 ± 0,06 et 6,27 ± 0,4 g.kg$^{-1}$ respectivement) sont également supérieurs à ceux proposés par Alves et al. (2010) (1,4, 1,25 et 0,3 g.kg$^{-1}$ respectivement). Toutefois, le facteur d'émission de $CH_4$ est relativement variable en fonction

du mode de combustion prédominant. Chez Alves et al. (2010) il varie entre 0,9 et 5,6 $g.kg^{-1}$, ce qui est finalement en accord avec nos résultats. Concernant les composés azotés, la différence est probablement due aux variations d'azote dans la végétation (Radojevic, 2003). Nos résultats sont également en accord avec les valeurs proposées par Urbanski et al. (2009), Akagi et al. ou encore Yokelson et al. (2013), pour des végétations de type maquis tempérés et semi-arides, ainsi qu'avec les valeurs proposés par Alves et al. (2011) et Vicente et al. (2013) pour des végétations de type forêts méditerranéennes.

Tableau A4-1 : Facteurs d'émission ($g.kg^{-1}$) à l'échelle du terrain

| Méthode/Composés | Facteurs d'émission ($g.kg^{-1}$) |
|---|---|
| Analyse par IRTF | |
| $CO_2$ (dioxyde de carbone) | 1577,57 ± 338,52 |
| CO (monoxyde de carbone) | 68,44 ± 30,5 |
| $CH_4$ (méthane) | 5,00 ± 1,57 |
| $CH_2O$ (formaldéhyde) | 2,95 ± 1,25 |
| $C_2H_4O$ (acétaldéhyde) | 2,43 ± 1,27 |
| NO (monoxyde d'azote) | 2,33 ± 0,22 |
| $NO_2$ (dioxyde d'azote) | 5,46 ± 0,39 |
| $N_2O$ (protoxyde d'azote) | 0,30 ± 0,04 |
| $NH_3$ (ammoniac) | 4,71 ± 0,08 |
| Mesure par compteur de particules | |
| Aérosols | 14,00 ± 12,5 |

***Tests de la relation A4-1***

Afin de nous assurer de la qualité de l'équation *A4-1* utilisée pour estimer les facteurs d'émission à l'échelle du terrain, nous avons calculé les facteurs d'émission totaux à l'échelle du cône calorimètre avec ces équations. $C_{fuel}$ a été défini d'après les analyses élémentaires du ciste pour les feuilles et les brindilles (cf. chapitre 2, section 2.1.3). Nous présentons dans le Tableau A4-2 les résultats de ces calculs ainsi que les valeurs des facteurs d'émission déterminées par la méthode directe (cf. chapitre 2, section 2.4). Nous précisons que seules les particules fines, à savoir les feuilles et les brindilles de 1 et 2 mm uniquement, ont été prises en compte pour ces calculs, par soucis de comparaison avec les deux autres échelles. En effet, à l'échelle du LSHR seules les particules fines sont brûlées et il en va de même sur le terrain. Nous constatons que le pourcentage d'erreur demeure inférieur à 5% pour la relation *A4-1*. Ainsi nous validons l'utilisation de la relation *A4-1* pour calculer les facteurs d'émission.

Tableau A4-2 : Comparaison des méthodes de calcul de FE

| Méthode / Composés | Méthode directe | Equations A1 et A2 | % d'erreur |
|---|---|---|---|
| $CO_2$ (dioxyde de carbone) | 1635,51 ± 45,23 | 1602,98 ± 11,93 | 1,42 |
| CO (monoxyde de carbone) | 105,38 ± 7,19 | 104,49 ± 13,62 | 0,61 |
| Goudrons | 10,47 ± 2,10 | 10,20 ± 1,14 | 1,86 |
| Suies | 1,15 ± 1,10 | 1,21 ± 0,8 | 3,84 |
| $CH_4$ (méthane) | 0,51 ± 0,44 | 0,47 ± 0,45 | 4,83 |
| $C_3H_8$ (propane) | 0,29 ± 0,06 | 0,28 ± 0,08 | 3,71 |
| $C_5H_{12}$ (pentane) | 0,17 ± 0,03 | 0,18 ± 0,08 | 2,09 |
| $CH_2O$ (formaldéhyde) | 0,07 ± 0,02 | 0,07 ± 0,02 | 1,85 |
| NO (monoxyde d'azote) | 4,50 ± 0,87 | 4,22 ± 0,85 | 4,68 |
| $NO_2$ (dioxyde d'azote) | 0,30 ± 0,09 | 0,28 ± 0,07 | 4,21 |
| $NH_3$ (ammoniac) | 0,97 ± 0,48 | 0,93 ± 0,50 | 2,56 |

# Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte de la protection contre les risques incendies de végétation. L'objectif principal est la caractérisation des fumées et la définition de termes sources et de critères d'inflammation utilisables en modélisation, à des fins d'améliorations des outils d'aide à la décision pour la gestion des risques incendies. Le second objectif est l'observation de l'impact de l'exposition aux fumées sur la santé humaine.

La réaction au feu de deux combustibles végétaux, *Cistus monspeliensis* et *Pteridium aquilinum*, a été étudiée en laboratoire à l'échelle du cône calorimètre et du LSHR. L'étude des propriétés d'inflammation et de la dynamique de combustion des végétaux a montré l'influence de leur épaisseur et de leur structure sur le temps et la température d'ignition ainsi que sur l'énergie libérée. Elle a permis de définir une taille limite des particules végétales relative à un changement de comportement au feu ainsi qu'un critère d'inflammation indépendant de l'épaisseur et de la structure du combustible.

La caractérisation des fumées a été réalisée en laboratoire (cône calorimètre et LSHR) et sur le terrain (brûlages dirigés). Elle a mis en exergue l'importance de la phase de combustion pour la composition des émissions, notamment pour les aérosols. D'importantes quantités de goudrons sont émises durant la phase de pré-ignition tandis que les suies sont émises lors de la phase de flamme. Elle a notamment permis le calcul de facteurs d'émission des effluents propres à la végétation méditerranéenne, utilisables dans les modèles de simulation couplés feu/atmosphère. Cette étude a également souligné l'effet d'échelle sur la production et la composition des fumées.

Sur les feux de terrain, cette caractérisation a été effectuée à deux niveaux (dans le panache de fumées et dans l'atmosphère de travail des opérationnels). L'analyse de l'atmosphère de travail des opérationnels en conditions de brûlages dirigés et le suivi de biomarqueurs d'exposition aux fumées ont révélés une surexposition à des composés toxiques (irritants, asphyxiants et CMR) pouvant impliquer des effets sur la santé. Des recommandations sur les pratiques de brûlages dirigés (période, horaires, conditions atmosphériques, positionnement) ont alors été apportées dans ce travail, en vue de réduire l'exposition aux fumées.

Mots clés : combustion de végétaux, fumées, calorimétrie, facteurs d'émission, flammability, phases d'émission, aérosols, toxicité, exposition, brûlages dirigés.